

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



FABRICACION DEL POLIESTER POR EL PROCESO
VIA ACIDO TEREFTALICO

T. P. A.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A N

ENRIQUE ESPINAL MORENO
JOSEFINA COLIN SOTO

MEXICO, D. F.

1986



SECRETARIA
DE

EDUCACION PUBLICA

T.-133

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION

México, D. F. Noviembre 22, 1985


JOSEFINA COLIN SOTO.
C. ENRIQUE ESPINAL MORENO.
Pasante de Ingeniero QUIMICO INDUSTRIAL. 1980-1985
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional en la opción **TESIS COLECTIVA.**


es propuesto por el C. **ING. JOSE ANTONIO MAGANA PETER** quien será el responsable

de la calidad de trabajo que usted presenta, el cual tiene como tema: "FABRICACION DEL POLIESTER POR EL PROCESO VIA ACIDO TEREF TALICO (T.P.A.)" el cual deberá usted desarrollar de acuerdo con el siguiente orden:

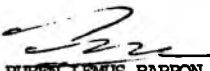
- RESUMEN.
- I.- INTRODUCCION.
 - II.- GENERALIDADES.
 - III.- DESCRIPCION DEL PROCESO DE POLICONDENZACION.
 - IV.- REACCIONES ESTQUIOMETRICAS EN EL PROCESO.
 - V.- SECADO AL VACIO DEL POLIESTER.
 - VI.- CONTROL DE CALIDAD EN PRODUCCION.
 - VII.- CONCLUSIONES.
- BIBLIOGRAFIA.


ING. RUBEN LEMUS BARRON.

El Jefe del Departamento de Opción


ING. JOSE ANTONIO MAGANA PETER.

El Profesor Orientador


ING. RUBEN LEMUS BARRON.

El Jefe de la División de
Sistemas de Titulación


DR. GUILLERMO MENDOZA MENDOZA.

El Director de la Escuela

mrg'

I N D I C E

	Pág.
RESUMEN	
I. INTRODUCCION	1
II. GENERALIDADES	2
III. DESCRIPCION DE PROCESO DE POLICONDENSACION	30
IV. REACCIONES ESTEQUIOMETRICAS EN EL PROCESO	55
V. SECADO AL VACIO DEL POLIESTER	74
VI. CONTROL DE CALIDAD EN PRODUCTO	82
VII. CONCLUSIONES	103
BIBLIOGRAFIA	

SOLO LECTURA

A MIS PADRES.

QUE GRACIAS A SU AYUDA ECONOMICA Y MORAL HICIERON QUE SE REALIZARA UNO DE MIS MAS GRANDES OBJETIVOS.

- Josefina -

SOLO LECTURA

A MIS HERMANOS.

QUIENES CON SU CARIÑO Y ENTU-
SIASMO HICIERON MAS AMABLE EL
CAMINO EN MOMENTOS DE MELANCO
LIA.

- Josefina -

SOLO LECTURA

AL ING. ROBERTO MARTINEZ LOPEZ

CON MUCHO RESPETO Y CARIÑO

PARA QUIEN ME HA AYUDADO -

MUCHO PROFESIONALMENTE.

- Josefina -

A MI MADRE:

LA DULCE COMPAÑERA DE MI INFAN-
CIA QUE HIZO DE MI UN MUNDO DE
FELICIDAD.

PARA TI, MI PENSAMIENTO Y MI IM-
PERCEDERO RECUERDO DE AMOR.

PARA TI, MI ETERNA GRATITUD Y -
CON LA PROMESA DE NUNCA OLVI--
DARTE.

SOLO LECTURA

INFINITAMENTE GRACIAS A MI -
PADRE, QUE ES LA PERSONA MAS
IMPORTANTE PARA MI.

SOLO LECTURA

GRACIAS A MI ESPOSA.

POR SU APOYO Y COMPRENSION.

A TODOS LOS PROFESORES DE
LA DIVISION DE INGENIERIA
QUIMICA INDUSTRIAL, QUE
CONTRIBUYERON A MI FORMA-
CION PROFESIONAL.

SOLO LECTURA

GRACIAS A DIOS.

RESUMEN

El presente trabajo, se desarrolla en 7 capítulos, se fija una introducción del objeto del mismo y se dan los parámetros de mayor importancia que reviste el mismo.

En el Segundo Capítulo, titulado generalidades se sitúan todas las propiedades de las materias primas para la obtención de un producto terminado completamente.

En el Tercer Capítulo, se describe el proceso en toda su amplitud, de su desarrollo de la policondensación que se lleva a efecto.

Así mismo, en un Cuarto Capítulo, hacemos resaltar las reacciones estequiométricas que tienen lugar en dicho proceso.

Y una fase muy importante del secado al vacío queda contemplado en el Quinto Capítulo en donde fijan los límites como stop de temperaturas para efectuar dicha fase.

En el Sexto Capítulo, se fija un control de calidad para ponerlo en manos del consumidor perfectamente terminado y apto para aplicarlo en otras índoles industriales, finalmente, concluimos al comparar las propiedades fisicoquímicas tanto de materia prima como de producto terminado.

I. INTRODUCCION

Hoy en dia las fibras sintéticas han experimentado un gran desarrollo en el amplio mundo de la Industria Textil.

No obstante que al principio de su surgimiento y aplicación se presentarón problemas, se ha logrado que estas, en la actualidad, tengan una gran demanda y utilidad.

En este trabajo se trata de explicar y comentar de una forma sencilla, el proceso de elaboración del chip poliéster, donde es necesario todo un equipo mucho muy automatizado y complejo, para la obtención de éste.

En la Compañía Kimex, S. A., se producen fibras sintéticas de poliéster y nylon, que posteriormente son procesados para la elaboración de hilos rígidos o estirados, texturizados, poliéster fibra corta, para finalmente -- confeccionar ropa, telas, etc.

II. GENERALIDADES

II.1 Antecedentes Históricos.-

El poliéster es una fibra sintética derivada del petróleo, partiendo de ácidos dicarboxílicos, alifáticos y de dialcoholes.

En el año de 1941, Whilfield y Dickson en los laboratorios de la Calico, Printers Association LTD, Gran Bretaña, descubrieron el polímero y la fibra de poliéster el desarrollo de dicho descubrimiento se retraso a causa de la Segunda Guerra Mundial, reanudándose la investigación industrial en 1945.

Al principio recibió en Inglaterra el nombre comercial de terylene y más tarde Dupont obtuvo los derechos para utilizar el proceso y fabricó en los Estados Unidos una fibra similar a la que llamo Dacrón.

El polímero dacrón es producido por la reacción del T.P.A. (Acido Tereftálico), en forma de su éster metílico y el Etilenglicol. Su origen se inició entre los años 1930 a 1941, que varían continuamente en calidad.

El polímero formado es convertido en fibra sintética por procedimiento de hilado por fusión.

Qué es el poliéster.

El poliéster textil es el filamento en el cual la materia prima es cualquier polímero sintético de cadena larga que tenga cuando menos un 85% en peso de un éster de alcohol dihidrico y ácido tereftálico.

Las fibras de poliéster se fabrican en filamento continuo y fibra corta en este último se puede verificar el denier, longitud y otras características según el método de hilatura empleado.

Denier o Título.

Es el peso en gramos contenidos en 9000 mts. de fibra.

Las fibras sintéticas son producidas en forma de hilaza - de un sólo filamento, hilaza de multifilamento, fibra corta y cuerda.

Los polímeros de los cuales son hilados tienen pesos moleculares que exceden de 10,000. La mayoría de las fibras sintéticas son altamente cristalinas y de ordinario están orientadas por estiramiento para desarrollar las propiedades físicas deseadas.

El aire acondicionado es muy importante y necesario en toda instalación de hilatura de fibras sintéticas, ya que las fibras modifican su longitud con el grado de humedad que contienen y además modifican las propiedades físicas del hilo.

Actualmente, el progreso en la fabricación de fibras sintéticas es muy notable y debido a la abundancia de materias primas derivadas del petróleo se producen también fi
bras de polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano y fibras de polimerización, es necesario señalar que la mayoría de las fibras sintéticas se obtienen por poliadición y policondensación.

La primera fibra fue el Nylon, que se fabricó en 1939, después se han fabricado otros tipos de fibras.

II.2 Clasificación de las fibras.-

a) Fibras naturales:

De origen animal	Seda Lana Pelos (cabra, camellos, conejo, llama)
------------------	--

De origen vegetal	Mineral (asbesto e hilos mecánicos) Semilla (algodón) Liber (lino, yute, cáñamo, ramio) Hoja (sisal, rafia) Fruto (coco).
-------------------	--

b) Fibras sintéticas:

Son consideradas aquellas que parten de un compuesto químico, que es un monómero que a través de un proceso químico es transformado en un polímero de un tamaño de terminado de cadena, que da por resultado una fibra de condiciones muy particulares como son:

Sintéticas	Poliamidas (nylon 6.6) Poliétileno Poliuretanos (poliuretano 8M) Poliésteres (tereftalatos) Polivínicas Hidrocarburos polimerizados Etileno, propileno, estireno.
------------	---

Orgánicas	Proteicas (caseina, proteína, vegetal) Celulosa regenerada Rayones Ester de celulosa Acetato de celulosa
-----------	--

II.3 Polímeros.

En la actualidad los materiales plásticos han tenido bastante desarrollo debido a su gran versatilidad y variedad de - estos, sus propiedades aunadas a la producción en gran escala han sido un factor muy importante en el relevo de materiales tradicionales que en muchos casos han revolucionado ante el avance imponente de los polímeros sintéticos.

Entre los polímeros comerciales, poseemos un grupo muy importante caracterizado por la pérdida de una molécula de agua u otra molécula simple en cada paso de su formación, éste grupo es denominado polímeros de condensación y en él encontramos entre otros los de tipo poliéster, poliamidas (nylon), poliureas, etc.

Las resinas o polímeros, se definen como aquellas sustancias orgánicas, químicamente puras (q.p.) de elevado peso molecular, que pueden ser sólidas o de consistencia pastosa, insolubles en agua y óxidadas por el aire.

Como ejemplo de resinas o polímeros, tenemos las lacas, caseínas, celulosa, poliéster, PVC, ABS, poliestireno, etc.

Cabe hacer notar que los plásticos están constituidos por moléculas gigantes llamadas polímeros, y estos se dividen en dos grandes grupos:

- Los Termofijos
- Los Termoplásticos.

que difieren por la forma en que los afecte el calor, además de su estructura química.

Termofijos o Termoestables.

Son los plásticos que conservan indefinidamente la forma-y la textura en que se fabrican, el endurecimiento perma-

nente es un cambio químico estos comprenden los fenólicos y los epóxicos.

Termoplásticos.

Son aquellos que pueden volver al estado líquido bajo el efecto del calor y ser nuevamente utilizados en forma distinta, sólo se produce un cambio físico, comprenden el poliestireno, el acetato de celulosa, etc.

Los tres usos comerciales más importantes de los polímeros son:

- hules
- fibras, y
- plásticos.

Resina Poliéster.

Sus compuestos son termoestables. excelentes aisladores eléctricos, presentan bajo índice de absorción de humedad, es decir son hidrófobas (no absorben agua), ya que en la reacción de esterificación el subproducto es el agua.

OBTENCION DEL POLIMERO.

Poliétilentereftalato (PET).-

Es sabido que de acuerdo a su estructura molecular podemos suponer o predecir las propiedades de la materia, es te hecho motivo a J.R. Wainfield, a proponer algunos cam bios en la arquitectura interna de los poliesteres sinté ticos con el fin de adaptarlos a usos textiles. Su teo ría fue más tarde confirmada con el desarrollo del polie tilentereftalato, un compuesto de elevado peso molecular que posee un valor elevado como fibra sintética y que co munmente domina el campo de las fibras textiles en la ra ma del poliéster.

Los procesos de fabricación de poliéster más comerciales son los conocidos con los nombres de:

1. Proceso T.P.A. (Acido Tereftálico)
2. Proceso D.M.T. (Dimetil Tereftalato)

En el proceso del T.P.A., además de las materias primas principales que son ácido tereftálico, etilen glicol se requiere el uso de un catalizador, un agente deslustrante y un estabilizador (otro aditivo). Este proceso nos da agua como subproducto.

En el proceso del DMT, es necesario el uso de Dimetilte reftalato, etilen - glicol materias primas principales además de dos catalizadores, agente mateante y otros aditivos. En este proceso la condensación nos da como sub producto metanol, con los problemas que se derivan de su manejo.

Sin efectuar un estudio comparativo entre estos procesos en la presente nos enfocaremos al proceso T.P.A., ya que ambos procesos pueden producir fibra de excelente calidad

y que sólo por razones de economía y abastecimiento han orillado a un gran porcentaje de plantas a usar el proceso T.P.A. .

Propiedades Físico - Químicas del P.E.T (Polietilen Tereftalato).

Propiedad	rango	unidad
Punto de fusión.	265 - 284	°C
Gravedad específica.	1.38	
Punto de ablandamiento.	230 - 240	°C
Gravedad específica(amorfo).	1.33	
Calor específico.	0.32	cal/g/°C
Calor latente de fusión.	9 - 16	cal/g
Conductividad térmica.	3.36×10^{-4}	cal cm ⁻¹ seg ⁻¹ °C ⁻¹
Peso molecular de la estructura.	192.16	
Densidad (amorfo).	1,335	g/cm ³
Densidad (cristalino).	1,455	g/cm ³
Punto de fusión P.E.T puro.	271	°C
Rango de temps. a las cuales se degrada el producto.	336 - 356	°C
Energía de activación de degradación térmica.	38	kcal/mol
Indice de refracción de la luz a 25°C	1.574	

Posee alto estiramiento-Resistencia a la abrasión.

Cargo a la rotura.	1,750	kg/cm ²
Resistencia a la rotura.	50 - 70	kg/cm ²
Elongación a la rotura.	50 - 70	%
Resistente al calor.		
Resistente a la luz solar.		
Resistencia química.		

IDENTIFICACION DE LAS MATERIAS PRIMAS QUE INTERVIENEN EN LA POLICONDENSACION (PROCESO T.P.A.).

1. Etilen Glicol (E.G.)

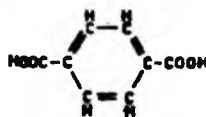
Líquido ligeramente viscoso, transparente, sabor dulce y sumamente higroscópico (propiedad de absorber ó exhalar la humedad), absorbe dos veces su peso de agua con 100% de humedad relativa, esta característica obliga a mantener el glicol bajo una atmósfera de aire seco, tanto en los tanques de almacenamiento como en las líneas de flujo, además de ser materia prima principal.

Propiedades físicas.	Rango	Unidad
Fórmula	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	
Punto de fusión	12.8	°C
Punto de ebullición (ATM)	197.6	°C
Calor de solución	6.5	cal/g sol,n.
Calor de formación	-108.1	kcal/mol.
Peso molecular	62.07	
Calor específico a 20°C	0.561	cal/°C
I.de refracción a 25°C	1.4295-1.4305	
Viscosidad a 25°C	17.3	C.P.
Calor de vaporización	191	cal/g.
Calor específico 20°C/20°C	0.561	cal/°C

Es obtenido a partir del óxido de etileno.

El etilen glicol aparte de participar en el proceso como materia prima principal sirve como vehículo en la preparación de la suspensión de bióxido de titanio (TiO_2), en la solución de catalizador trióxido de antimonio (Sb_2O_3), y en la del trietilen difosfito, además se usa como agente de lavado y aparte se recupera en la segunda etapa de la reacción como subproducto.

2. Acido Tereftálico (TPA)



Es un ácido dicarboxílico, cuyo estado natural es sólido blanco en forma de polvo, sublimable a temperaturas de alrededor de 300°C y que bajo presión funden aproximadamente a 425°C. practicamente insoluble en agua, ligeramente en alcohol frio y más en caliente, así como también soluble en alcalis, aunque es soluble en glicol, presenta dificultades al disolverse.

Es obtenido principalmente por oxidación del p-xileno

Propiedades Físicas.	Rango	Unidad
Peso molecular	166.3	
Pureza	99.8	%
Cenizas	15	p.p.m.máx.
Calor específico(0-99.6°C)	0.2873	cal/g°C
Gravedad específica(15°C/4°C)	1.510	
Número ácido	673 -677	meg./kg.
color en H ₂ SO ₄ sol. al 1%	10 máx.	

3. Trietilen Difosfito (T.E.D.P.)

Es una solución al 12% de pureza, es un líquido de color claro y olor desagradable.

Es usado como estabilizador en la primera etapa del proceso para evitar degradaciones térmicas. Dadas las condiciones bajo las cuales ha de disolverse el T.P.A., es posible encontrar al final del proceso --

productos formados por la degradación térmica del polímero, esto es evitar estabilizando el sistema con trietilen difosfito.

Su cantidad en el sistema debe ser tal que evite degradaciones térmicas y a su vez que no elimine el efecto del trióxido de antimonio usado como catalizador.

4. Dióxido de titanio (TiO_2)

Se presenta en forma de polvo blanco, es insoluble en agua, ácidos orgánicos, alcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos, siendo sólo atacado por ácido sulfúrico caliente y concentrado y por el ácido fluorhídrico.

Estas cualidades le dan al dióxido de titanio una buena estabilidad a los agentes atmosféricos en las fibras sintéticas, teniendo un gran valor como pigmento en diversas ramas industriales.

Propiedades físicas.	Rango	Unidad
Punto de fusión	1,805	°C
Gravedad específica	3.9	
Índice de refracción	2.50 - 2.57	
Dureza (escala MOHS)	5 - 6	
Calor específico a 25°C	0.158	cal/gr.
Talla de partícula	0.25 - 0.3	micrones
Residuo (en malla 325)	0.05	% máx.

En el proceso entra en forma de suspensión en etilenglicol, siendo su preparación de tal forma que no haga sedimentaciones que obstruyan la operación.

5. Trióxido de Antimonio (Sb_2O_3)

El trióxido de antimonio es usado como catalizador en la policondensación, debe introducirse al sistema sólo hasta que haya sido agregado el TEDP.

Propiedades Físicas	Rango	Unidad
Peso molecular	291.52	
Pureza	99.0	% mín.
Cloro (CL^-)	0.005	% máx.
Sulfato ($SO_4=$)	0.01	% máx.
Arsénico (AS)	0.005	% máx.
Otros metales pesados (como Pb)	0.050	% máx.

Determinaciones analíticas del T.P.A.

Concepto	Especificación
a) % de humedad	≤ 0.15
b) No. ácido	673 - 676
c) Color Rd	80 mínimo
d) Color APHA	$\leq - 10$
e) Puntos negros x 5gr. de TPA	≤ 30
f) Tamaño de partícula malla	
10 (% retenidos)	0.01
malla 100 (% retenidos)	2.5 máx.
malla 270 (% retenidos)	80 máx.
g) Cenizas P.P.M.	$\leq 0.15\%$

Determinaciones analíticas del E.G.

Concepto	Especificación
a) % de humedad	≤ 0.2
b) Partículas de hierro	≤ 0.15 P.P.M.
c) Color APHA	≤ 5

d) % dietilenglicol	≤ 0.1%
e) Densidad 20°C	1.1151 - 1.1156
f) Acidez	≤ 0.005%

Cumpliendo con el chequeo, aprobación y control de las determinaciones analíticas antes mencionadas, evitaremos que el proceso sufra alteraciones, afectando la calidad final del producto.

El análisis de las materias primas es de suma importancia, por lo que esto deberá realizarse en un laboratorio químico de alta confiabilidad, el cual su función primordial es la de no liberar ninguna materia prima que no cumpla con las especificaciones conocidas que vaya a afectar el proceso y al producto terminado.

PREPARACION DE MATERIALES AUXILIARES.

La preparación de materiales auxiliares P.M.A, está destinada a preparar los aditivos necesarios para el proceso, en la concentración y especificaciones que se requieren se llevan a cabo una serie de operaciones que incluyen mezcla, dilución, disolución, etc., esto es con el fin de llevar a los aditivos a condiciones que se adapten a la mecánica del proceso.

A. Preparación de (TiO₂)

El TiO₂ (Bióxido de Titanio) usado como deslustrante, entra al reactor de primera etapa en forma de suspensión en glicol, su método de preparación es el siguiente:

El tanque de pesaje de etilen glicol, envía la cantidad requerida al tanque de preparación. El bióxido de titanio es recibido en sacos de 25kg., y se pesa la

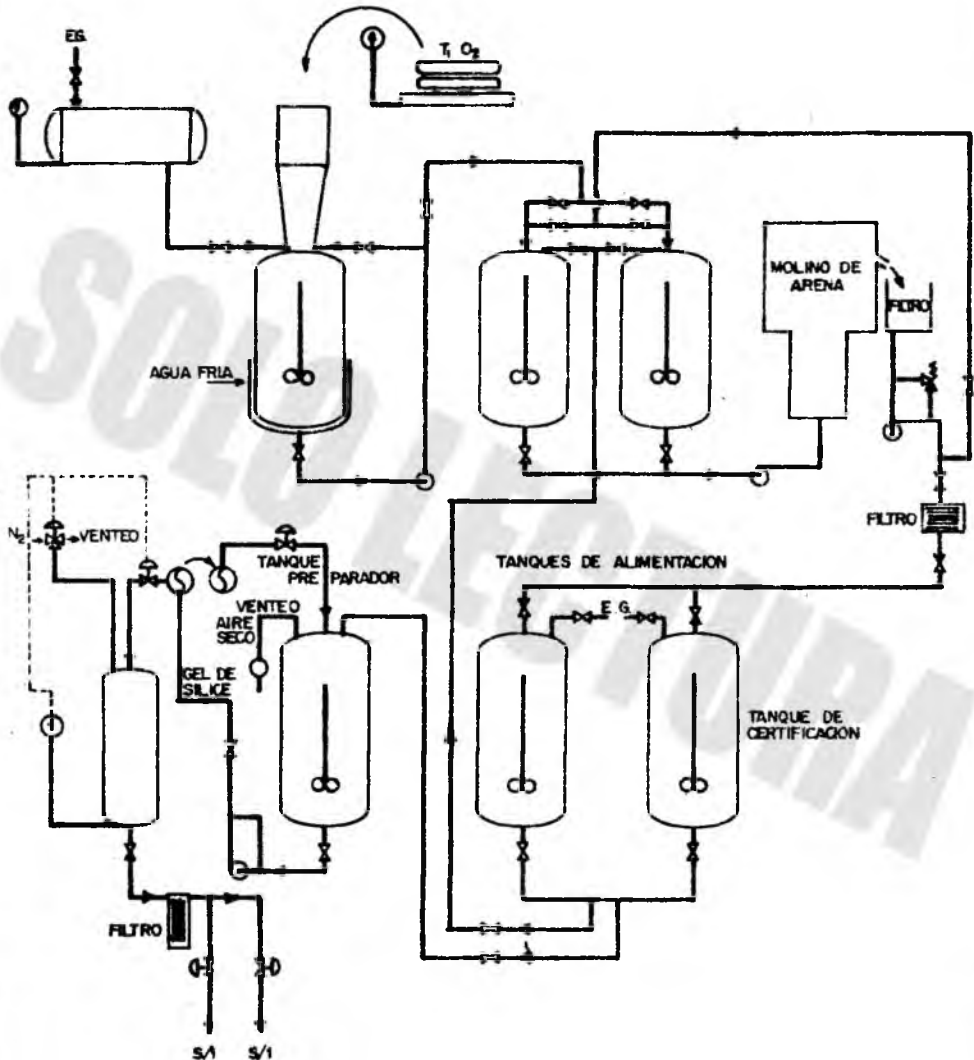
cantidad apropiada y en forma manual se deposita en el tanque de preparación, la mezcla se agita y posteriormente se recircula un tiempo determinado, después del cual se pasa a dos tanques agitados, denominados tanques de alimentación, estos tanques alimentan el molino de arena, el cual sirve para disminuir el diámetro de las partículas de TiO_2 , al tamaño adecuado para evitar su sedimentación y aumentar su poder deslustrante.

A la salida del molino, la suspensión pasa por un filtro abierto a la atmósfera cuya función principal es detener partículas de arena que hayan logrado salir con la suspensión.

Posteriormente, la suspensión es bombeada a los tanques de certificación, a los cuales llega pasando antes por otro filtro que retiene partículas de arena de un diámetro más fino. En estos tanques de certificación se muestrea la suspensión y se verifica si la concentración y el diámetro de partículas son las adecuadas, de no ser así se les agrega, ya sea TiO_2 (en forma de suspensión, más concentrada), ó E.G. para ajustar la concentración y se puede pasar también de nuevo por el molino hasta reunir las especificaciones adecuadas.

Terminada la operación el laboratorio da su aprobación se envía la suspensión al tanque de almacenamiento, el cual alimenta una línea principal de alimentación que lleva el TiO_2 , a los tanques de pesaje y éstos a su vez envían la cantidad requerida a los reactores.

DIAGRAMA DE PREPARACION Y CARGA DE DIOXIDO DE TITANIO



B. Preparación del catalizador Sb_2O_3 y el estabilizador TEDP.

El catalizador y el estabilizador, tienen que tratarse antes de entrar al proceso, con el objeto de controlar su alimentación, concentración, etc.

El tanque de pesaje de etilen glicol, envía la cantidad requerida hacia el tanque de disolución de trióxido de antimonio (Sb_2O_3) este tanque cuenta con -- agitación y chaqueta de calentamiento, ya que hay - que efectuar la disolución a temperaturas altas ($150^\circ C$) con el fin de acelerarla.

La carga de trióxido de antimonio (Sb_2O_3), se hace manualmente, pesando el catalizador que llega en sacos de 25 kgs.

Una vez disuelto el catalizador, se envía presionando el recipiente con aire a los tanques de almacenamiento, pasando por un filtro. En estos tanques se - tiene la solución para disponer de ella, a su vez el laboratorio toma una muestra para verificar las especificaciones que reúne.

Por medio de presión de aire, la solución es enviada de los tanques de almacenamiento a la línea que alimenta los tanques pesadores, donde se envía la solución al reactor de segunda etapa, esto se hace con - el fin de ajustar tiempos de residencia en el reactor.

El transporte de los tanques de pesaje a los reactores, se hace por medio de nitrógeno a presión.

C. Preparación de trietilen difosfito (T.E.D.P.), es muy sencilla.

Se carga el etilen glicol, proveniente del tanque de pesaje, al tanque de trietilen difosfito (T.E.D.P.), el cual cuenta con agitación y camisa de calefacción.

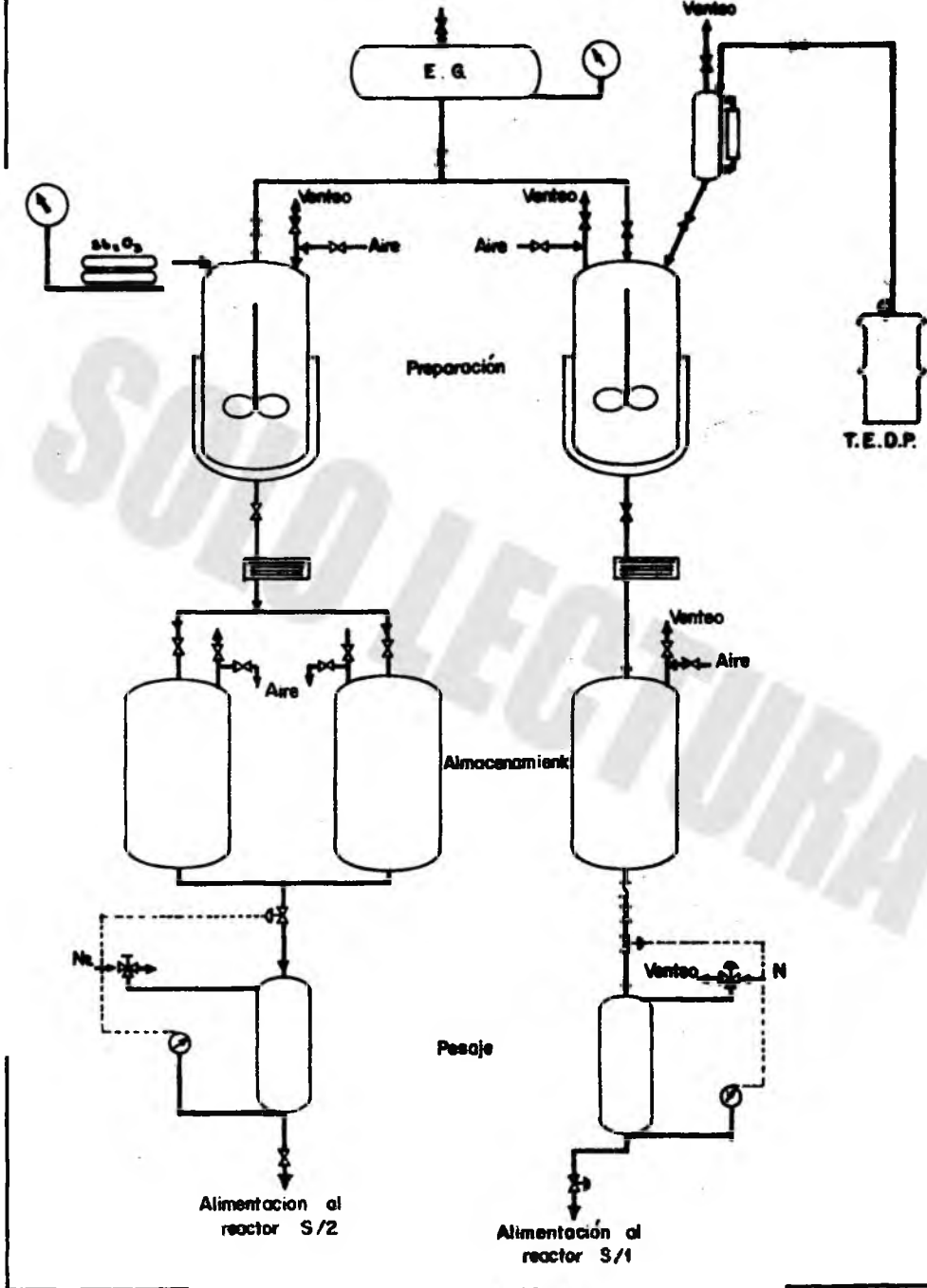
El T.E.D.P., se bombea desde los tambores de 55 galones en que se trae a la planta (12%), hacia un pequeño tanque de adición.

Este tanque cuenta con indicador de nivel, ajustado para enviar el peso requerido de T.E.D.P, por medio de un cambio en el nivel de este tanque.

Una vez disuelto el T.E.D.P., en el glicol, la solución se envía al tanque de almacenamiento, enviándola a través de un filtro por medio de presión de aire.

En este tanque se verifica su concentración y para ser usado se envía por la línea de alimentación de tanque de pesaje, la cantidad pesada se envía en forma, automática al reactor de 1a. etapa, por medio de nitrógeno a presión.

CIRCUITO DE PREPARACION Y CARGA DE TRIOXIDO DE ANTIMONIO Y TRIETILEN DIFOSTITO



Dado que el proceso de policondensación exige temperaturas relativamente elevadas para llevarse a cabo, se usa como medio de calentamiento una mezcla de compuestos orgánicos conocida comercialmente con el nombre de terminal 66.

Este medio de transferencia térmica proporciona altas temperaturas de operación trabajando a bajas temperaturas de bombeo, bajas presiones, no es corrosivo en las tuberías y equipo, térmica y químicamente es muy estable, aunque su uso requiere una atmósfera inerte para evitar las oxidaciones que puedan ocurrir en altas temperaturas.

En el diagrama siguiente se representa el circuito de terminal a lo largo de las líneas de producción.

Propiedades del Terminal 66.

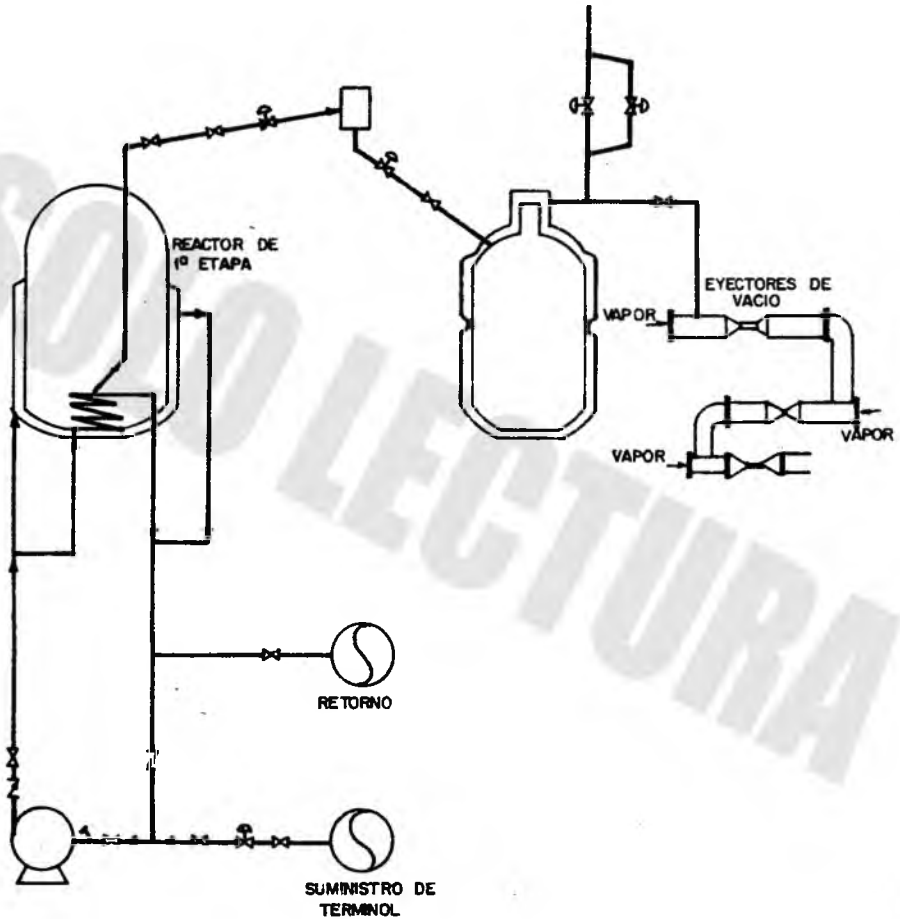
Peso molecular medio	240
Rango de operación (°C)	-17.8 a 343.3
Punto de derrame (°C)	-27.8
-Viscosidad (Cs)	
A la T mínima de operación	50,000
A 37.8 °C	24.0
A la T máxima de operación	0.36
-Gravedad específica	
A la T mínima de operación	1.04
A 37.8°C	1.00
A la T máxima de operación	0.750
-Calor específico (kcal/g°C)	
A -17.8 °C	0.320
A 37.8 °C	0.380
A la T máxima de operación	0.655

-Rango de temperatura de ebullición (°C)	340 - 396
-Punto de ignición (°C)	194
Punto de flasheo (°C)	180
Bomba centrífuga 300CP	4.5
Bomba centrífuga 2000CP	9.4
Conductividad térmica (kcal/hr m ² °C)	
A -17.8 °C	0.351
A 37.8 °C	0.343

SOLO LECTURA

CIRCUITO DE TERMINOL

A LO LARGO DE LAS LINEAS DE PRODUCCION
COMO MEDIO DE CALENTAMIENTO



Calentamiento del Reactor de Primera Etapa (S/1).

El reactor s/1, cuenta con un serpentín y una chaqueta para su calentamiento, los cuales son alimentados por una bomba en forma común, el retorno se envía nuevamente a la bomba y se reinicia el ciclo.

En el diagrama siguiente se representa el reactor s/1, con su serpentín y su chaqueta, todo el conjunto de válvulas que componen el sistema están normalmente abiertas, y para controlar la temperatura ocurre lo siguiente:

La bomba opera bajo las mismas condiciones, por lo que mantiene un flujo constante de terminol, cuando el equipo ha consumido calor en forma apreciable, se abre la válvula automática representada de tal manera que se mezcla terminol caliente con el que estaba circulando en el equipo, pero como la bomba está manejando el flujo constante del líquido, el terminol frío sobrante pasa al cabezal principal de retorno, logrando con esto un equilibrio en el sistema. El terminol caliente proviene del cabezal principal de distribución.

El terminol entra por la parte baja del reactor y sale por la parte alta.

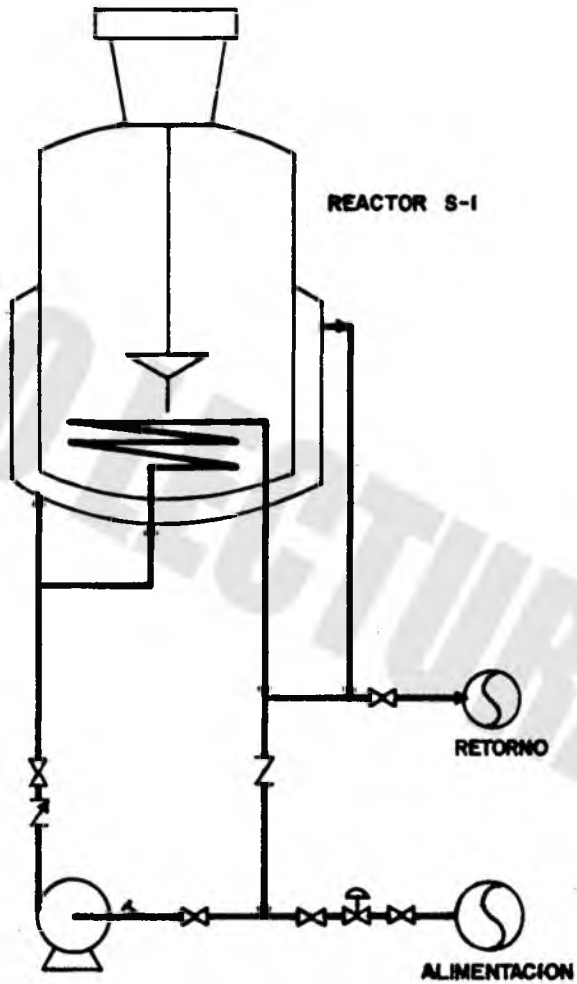
Control de Temperatura en el s/1.

Un transmisor - indicador neumático mide la señal de la variable, es decir la temperatura del bateh comparando así con el set point y envía una señal correctiva a la válvula de control de terminol controlando así la temperatura.

Control de temperatura en la columna de destilación del s/1

Para evitar que por la columna de destilación salga una

CALENTAMIENTO EN EL REACTOR DE 1ª ETAPA



cantidad excesiva de etilen glicol, hay que mantener la temperatura determinada, esto se logra mediante el reflujo de los vapores condensados al último plato de la columna.

Esto se logra con su transmisor, registrador y controlador.

Calentamiento del reactor de segunda etapa (s/2).

El calentamiento del s/2, es más complejo, ya que se requiere de un fuerte calentamiento, así como su enfriamiento por lo que se requiere de un arreglo de válvulas y chaquetas siguientes:

El reactor de segunda etapa cuenta para su calentamiento con tres camisas, las cuales pueden conectarse en serie según se requiera al inicio de la operación en el s/2, se requiere un gran calentamiento, de manera que se conectan en serie la chaqueta inferior con la media que por medio de válvulas automáticas de tres vías (ver diagrama siguiente), entonces se bombea terminol por medio de una bomba antes de llegar al reactor la línea de bombeo llega a una válvula automática de tres vías que puede enviar el terminol hacia el reactor directamente, o bien hacia un cambiador de calor enfriado con agua, y que sirve para controlar la temperatura del terminol antes de llegar al reactor (en caso de que necesite enfriamiento), sólo que se requiera calentar más la válvula automática a la salida del cabezal de alimentación permite la entrada de mayor cantidad de terminol caliente, provocando un aumento de temperatura.

Por otro lado la parte superior del reactor es calentada por medio de un sistema que es común en el reactor de segunda etapa. Una bomba envía el terminol, caliente hacia un cabezal secundario de alimentación, del cual toma su alimentación el reactor s/2, entra por medio de otra vál-

vula de tres vías hacia la parte superior del s/2 y se re gresa a un cabezal secundario de retorno, del cabezal de retorno se envía, el terminol usado hacia la bomba de ali mentación y esta a su vez lo envía de nuevo al cabezal se cundario de alimentación pudiendo renovar el calor perdi do mezclándolo con terminol caliente por medio de su res pectiva válvula automática.

Al final del proceso se requiere enfriamiento en el reac tor de manera que se conectan en serie la chaqueta media con la superior y la chaqueta inferior queda aislada (ver diágrama sig.) de esta forma queda la chaqueta inferior -- del reactor alimentada por su propia bomba y la salida de esta camisa se retorna a la bomba cerrando el circuito, - mientras tanto la chaqueta media y la superior son calen tadas en serie por el cabezal secundario de alimentación para reactores s/2. Los diágramas siguientes nos muestran las posiciones que deben tener las valvulas para lograr las conexiones entre las camisas del reactor. Como medida preventiva, se cuenta con un " By pass " que permite la circulación de terminol hacia la bomba en caso de falla de la válvula automática de alimentación.

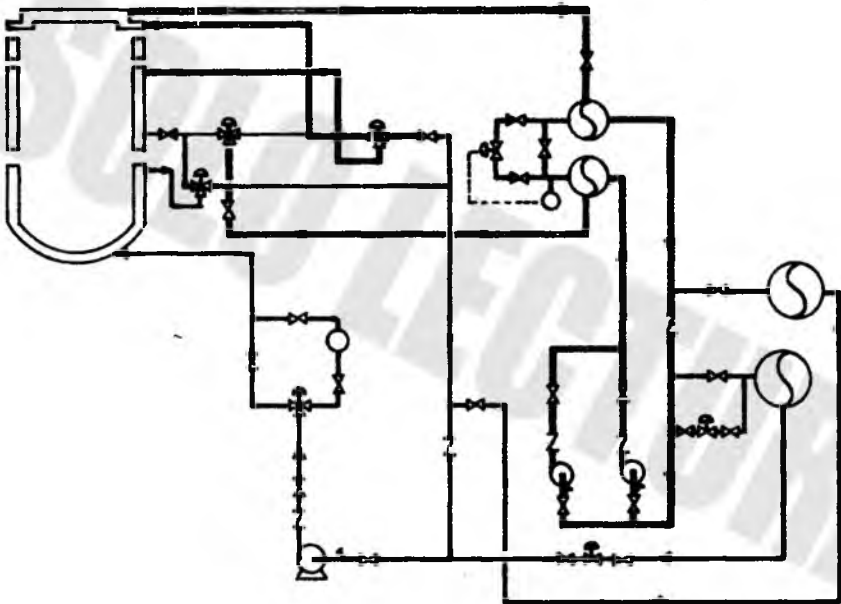
Circuito de control de temperatura en s/2.

Entre los circuitos de control, éste es uno de los más -- complejos debido al número de válvulas e instrumentos que lo componen.

Al inicio de la reacción se requiere gran calentamiento, de manera que las chaquetas inferior y media se encuen tran comunicadas, cuando la temperatura llega a un valor establecido, entonces se invierten las posiciones de las válvulas que comunican estas camisas y de este modo que dan en serie la chaqueta superior con la media y dejando aislada la inferior.

REACTOR S - 2

CALENTAMIENTO EN EL S-2, EN SERIE LA CHAQUETA INFERIOR CON LA CHAQUETA INTERMEDIA Y CHAQUETA INTERMEDIA CON LA CHAQUETA SUPERIOR.



Calentamiento en los eyectores de vacfo.

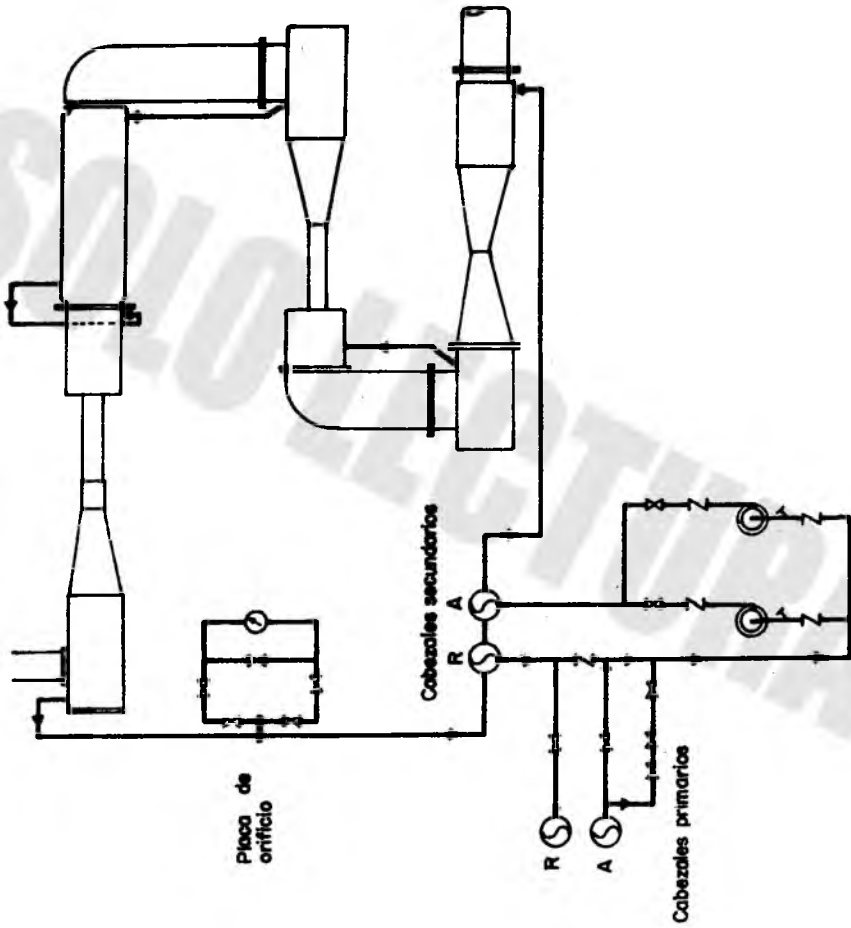
Los eyectores de vacfo que se encuentran conectados al sistema de condensación del s/2, son susceptibles de ser salpicados con producto, el cual al enfriarse provoca a lo largo del tiempo, incrustaciones que obstruyen la línea, es por esto que dichos eyectores están encamisados para evitar que el producto que llega a salpicarse, no se solidifique, sino que sea arrastrado evitando su acumulamiento.

La alimentación de terminol a los eyectores proviene de un cabezal secundario de alimentación que envía simultáneamente el terminol caliente a los eyectores, de igual manera el terminol de retorno es conducido hacia un cabezal secundario que lo recolecta.

El terminol caliente llega al cabezal de alimentación secundario por medio de una bomba de gran capacidad la cual cuenta con su bomba de repuesto, aquí encontramos también el " By pass " utilizando en caso de falla de la válvula automática de alimentación. El terminol de retorno se lleva a la succión de la bomba para cerrar el circuito y la temperatura se regula del mismo modo mezclando el aceite de retorno con aceite caliente que proviene de la línea alimentada por los calentadores.

El terminol alimentado a los eyectores, se puede medir por medio de una placa de orificio instalada en la línea de salida de los eyectores y cuya señal se recibe en su manómetro diferencial.

CALENTAMIENTO EN EYECTORES DE VACIO



III. DESCRIPCION DE PROCESO DE POLICONDENSACION.

Como ya se mencionó anteriormente hay dos procesos para fabricar poliéster.

a). Proceso T.P.A.

Acido tereftalico TPA.

Etilen glicol

b). Proceso DMT

Dimetil tereftalato DMT

Etilen glicol.

Para nuestro estudio nos enfocaremos al proceso utilizando ácido tereftalico (TPA) y etilen glicol. El polímero de poliéster es producido en forma discontinua (Proceso Batch).

El proceso Batch es un sistema versatil y de operación sencilla basándonos en el diagrama de bloques es el siguiente:

El bloque No. 6, representa el reactor de primera etapa (s/1). Este reactor contiene el colchón de prepolímero usado para disolver el ácido tereftálico. Las alimentaciones son como sigue:

El bloque No. 1, representa el tanque pesador de etilen glicol, el cual alimenta su carga en forma automática al reactor de primera etapa, a su vez por medio de un sistema neumático es alimentado al reactor el ácido tereftálico el cual ha sido previamente pesado (bloque No. 2), a continuación se carga el estabilizador trietilen difosfito (TEDP), el cual proviene de su tanque pesador, representado en el bloque No. 3.

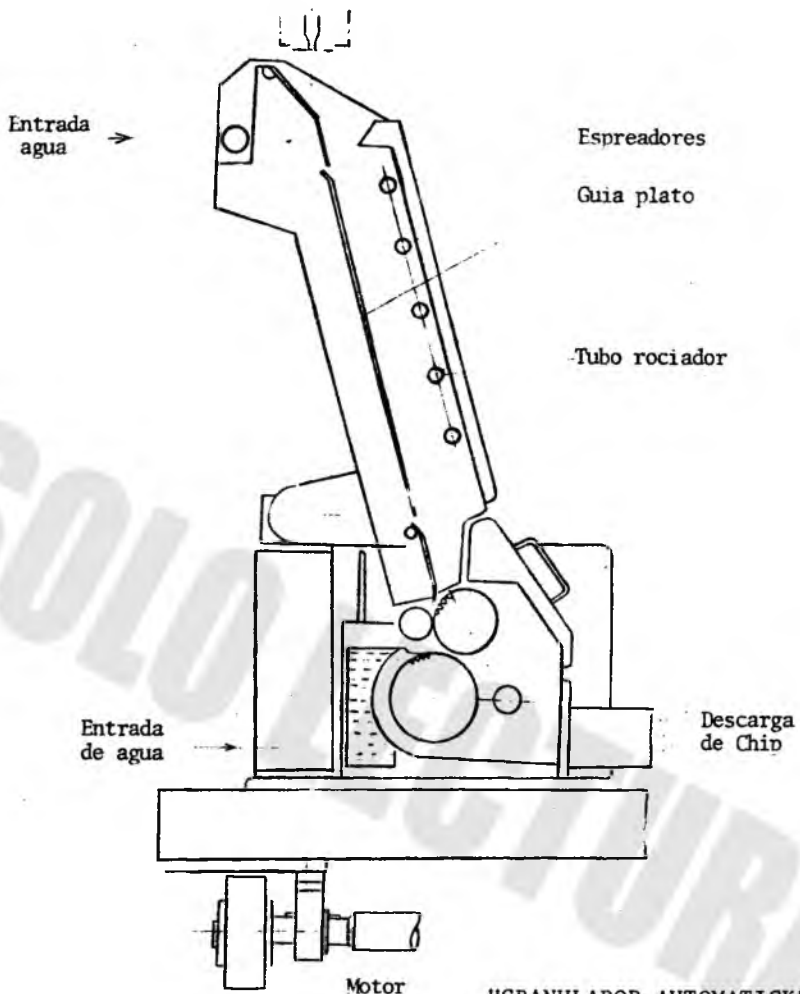
Al terminar la carga de EG, TPA y TEDP, el reactor se encuentra a su mínima temperatura. Después se presiona al reactor y al llegar a la máxima presión de operación, se tiene el momento de condiciones óptimas para cargar la suspensión de TiO_2 , ya que a la mínima temperatura y máxima presión, se tiene la menor tensión de vapor del etilenglicol, y es menos probable que se formen grumos de dióxido de titanio en la suspensión, por lo tanto se carga la suspensión de dióxido de titanio (TiO_2) de su tanque pesador (Bloque No. 4), al reactor s/1 bajo las condiciones mencionadas.

Se inicia entonces la prepolimerización, después de un tiempo de reacción se extrae el agua, formada y una vez terminado el ciclo de reacción en el s/1 el monómero producido se transvasa al reactor de segunda etapa (s/2) (Bloque No. 8), al cual llega después de haber sido filtrado (Bloque No. 7) en donde se eliminan impurezas y grumos de bióxido de titanio (TiO) que puedan haberse formado.

Al reactor s/2, se le agrega el catalizador trióxido de antimonio (Sb_2O_3), Bloque No. 5, llevándose a cabo la reacción de policondensación, donde se extrae el exceso de etilenglicol el cual es recuperado y enviado a tanques de purificación, por otro lado el polímero alcanza la viscosidad deseada. Finalmente el polímero es descargado por la parte baja del reactor, en donde el producto sale en forma de espagueti integrándose al sistema automático (ver fig. A), esto se logra de acuerdo a la regulación de la válvula extrusora, donde nos regula el diámetro del producto llegando al sistema de distribución (placa con ranuras en forma de hileras), el polímero pasa a través de dichas ranuras y son transportadas por la sección guías durante su recorrido el polímero es rociado con agua filtrada a temperatura de $25^{\circ}C$, por medio de unos tubos ro-

ciadores con espreas, logrando con esto una adecuada solidificación del polimero, en seguida pasa por la cortadora, en donde es cortado en forma de pequeños cubos que constituyen el chip - poliéster dicho sistema automatik se representa en el Boque No. 9, en seguida por medio de un sistema neumático el chip es enviado a un enfriador, - un clasificador (Bloque No. 10), donde por medio de movimiento vibratorio separa el chip que tenga tamaño -- inadecuado.

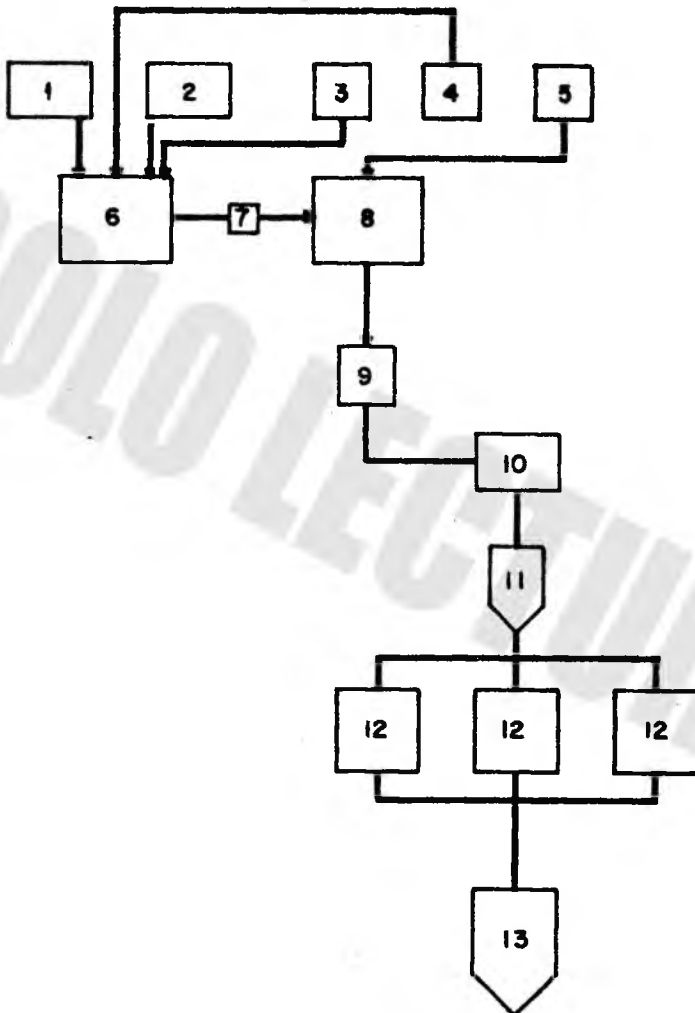
El chip clasificado es entonces llevado a un silo viajero (Bloque No. 11), llevando este hasta las tolvas de almacenamiento (Bloque No. 12), y por medio de un transporte neumático usando nitrogeno el chip es conducido a un silo vacio, en donde inicia el proceso de fabricación de fibra corta (Bloque No. 13), ó para filamento continuo (hilo).



INSTRUMENTACION DEL PROCESO:

Para el control de proceso el equipo cuenta con una serie de instrumentos automáticos que regulan las condiciones de operación a aquellas que han sido establecidas de este modo en los valores que optimizan las propiedades del producto final.

DIAGRAMA DE BLOQUES POLICONDENSACION



Circuito de Producto.

1. Reactor de primera etapa:

La función básica del reactor de primera etapa es integrar el ácido tereftálico (TPA), al sistema por medio del colchón de prepolímero, además es eliminada - el agua que se obtiene como subproducto de la condensación, por lo que cuenta con el equipo auxiliar para la separación de este, Fig. No. A'

El reactor en sí, consiste en un recipiente cilíndrico de tapas semiesféricas, construido en acero inoxidable resistente a presiones y temperaturas relativamente, altas, como lo exige el proceso. Cuenta con un agitador de hélice y una turbina propia para líquidos de viscosidad moderada. Como se vio en el circuito de terminol, este reactor cuenta con un serpentín y una chaqueta de calentamiento.

Directamente sobre la tapa superior del reactor se encuentran los siguientes accesorios:

- a). La entrada de la flecha del agitador, el motor del agitador está situado en la parte central de esta tapa.
- b). Tubería de descarga T.P.A., la cual llega desde una bomba de fase densa.
- c). Entrada de Nitrógeno: El nitrógeno usado para controlar la presión en el reactor entra por la parte superior y su flujo es controlado por una válvula de control automático. Dicha tubería tiene una derivación conectada a un disco de ruptura y a una válvula de alivio que ventean el nitrógeno.

no en caso de una sobre-presión.

- d). Tanque de adición de aditivos especiales. (Torpedo)
Este pequeño tanque de acero inoxidable, sirve para hacer cargas de ciertos aditivos que puedan requerirse, el tanque se carga a mano por medio de una toma en su parte superior, estando su válvula de venteo abierta, se cierran las válvulas de carga y venteo, y se abre una válvula que inyecta nitrógeno al tanque, de modo que al abrir la válvula de descarga, el aditivo sea expulsado al interior del reactor.
- e). Salida de gases condensable. Esta salida tiene en primer término una derivación conectada a una válvula automática, su uso se emplea durante el proceso D.M.T., por lo que solo se menciona. En segundo lugar sobre esta salida encontramos la válvula de bloqueo accionada por medio de un pistón neumático, también tiene una derivación hacia la "U", de sello que existe en la parte baja de la torre.
- Finalmente, esta salida entra a la torre de rectificación o columna de separación.
- f). Visor toma de alumbrado, indicadores, transmisores de temperatura y presión.
- g). Salida de los caños de pasaje para proceso T.P.A. y D.M.T., con su respectiva válvula.
- h). Y por último tenemos la entrada hombre. En la parte del reactor tenemos dos válvulas encauchadas, una sirve para el drenaje y otra para tomar muestras.

Por último, tenemos en la parte media del agitador, la entrada de glicol separado en la columna de separación, esta entrada tiene una derivación por la cual se alimentan provenientes de sus respectivos tanques de pesaje: el E.G., TiO_2 , TEDP y Sb_2O_3 (este último se alimenta al reactor, S_2) por lo que su entrada esta bloqueada al s/1.

Control de presión en el reactor de primera etapa s/1.

El circuito de control de presión en el s/1, se complica un poco debido a que el reactor no opera a presión constante, sino que la presión varía a lo largo del proceso, debido a esto el controlador no tiene un Set Point Fijo, por lo que se programa en base al avance de la reacción.

El programador fija el valor de presión tanto para el proceso en el s/1, como para la carga de materia prima y descarga del reactor, es decir la reacción tiene que llevarse a cabo a presión elevada para satisfacer el grado de conversión requerido, pero para eliminar el agua generada y descargar el producto hacia el reactor de segunda etapa se requiere una presión, mucho menor esta disminución de presión se tiene que hacer en forma paulatina para evitar proyecciones de material a la columna de destilación y al condensador, entonces el programador hace, que esta disminución de presión se efectue a la velocidad adecuada. De igual forma carga de materia prima ha de hacerse a un valor determinado la presión, el cual es también fijado por el programador.

2. Circuito de control de línea de transvase

Este circuito tiene por objeto efectuar el transvase de producto (monómero) del reactor s/1, al reactor s/2,

bajo las condiciones de presión adecuadas.

La transferencia se hace en forma manual y solamente puede lograrse cuando, el reactor s/2, se encuentre a presión atmosférica.

Su funcionamiento del circuito es el siguiente:

Una vez que termina el programa de decrecimiento de presión en el reactor de primera etapa y con esto se ha destilado practicamente toda el agua generada el reactor se presiona a la presión de transferencia, este valor se fija por medio del programador.

El controlador que acciona la válvula de alimentación de nitrógeno así como la de venteo mantiene este valor de presión en el reactor la cual es la misma en la columna de rectificación ya que las válvulas que comunican la columna con el reactor, permanecen abiertas durante el proceso T.P.A. lográndose el paso de producto del reactor s/1 al s/2, hasta que la transferencia concluya.

Para efectuar el transvase es necesario parar el agitador del reactor para evitar la formación de remolinos.

Sistema de Separación de Agua.

El agua que se genera en la primera etapa de reacción, es separada destilando los vapores, que salen del reactor y con el objeto de evitar pérdidas de glicol, estos vapores pasan a través de una columna de separación. El glicol que pasa a la columna se condensa y es recolectado en el fondo de la torre para reflujarse al reactor. El glicol de reflujo es conducido por una línea en forma de U, y se tiene para provocar un sello de líquido y evitar que los vapores penetren por el

fondo de la torre. El reflujo de glicol se controla por medio de una válvula automática. A lo largo de la torre encontramos 3 indicadores de temperatura, y en la parte superior existe un indicador - transmisor de temperatura.

El vapor de agua ya separado del vapor de glicol, sale por la parte superior de la columna dirigiéndose al condensador vertical de haz de tubos enfriado con agua.

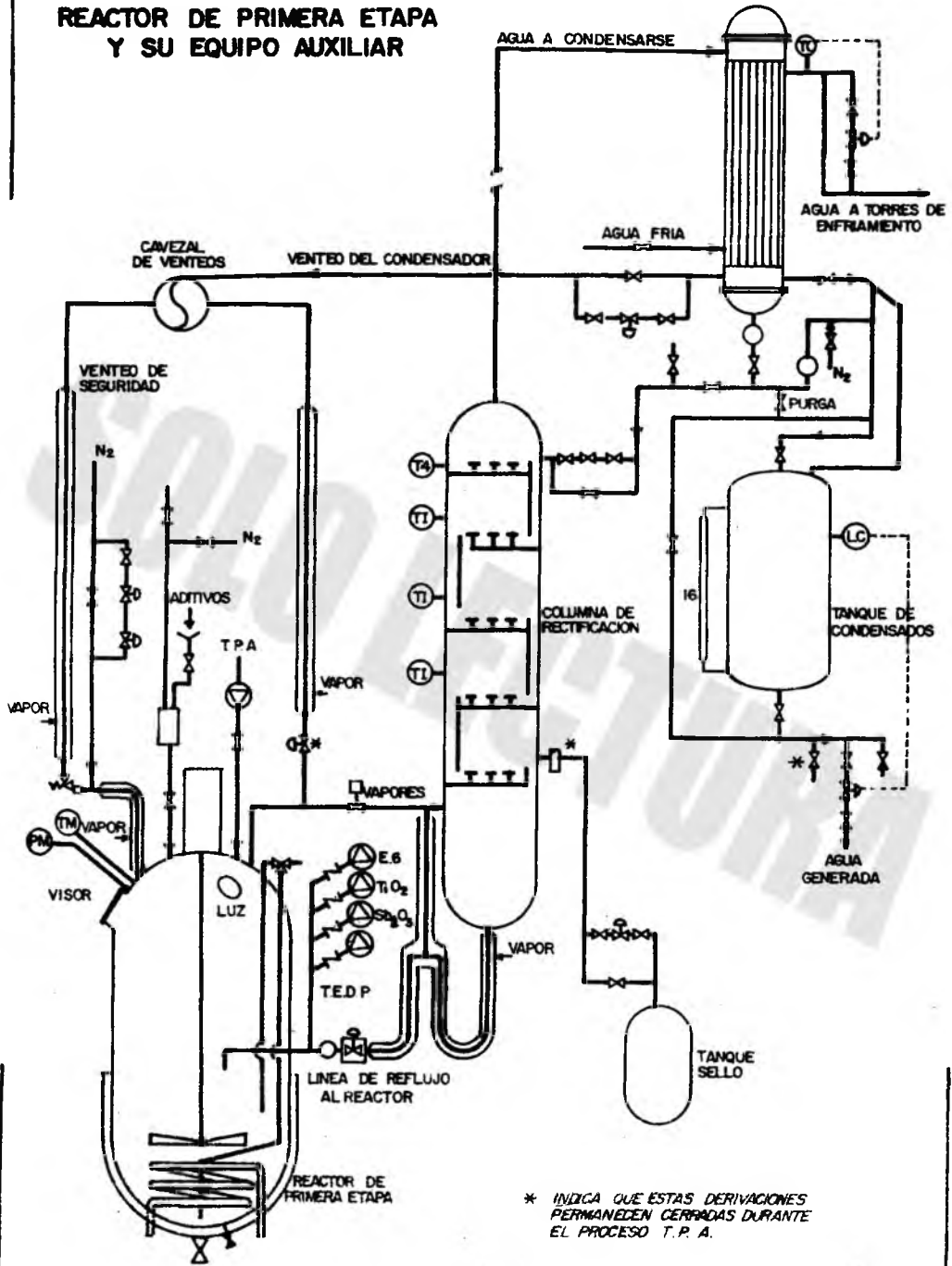
El agua que alimenta a este condensador proviene de un cabezal de suministro que sale, de las torres de enfriamiento y su flujo es controlado por un controlador situado a la salida de esta, el cual acciona una válvula automática como elemento final de control. El agua de salida se recircula a las torres de enfriamiento.

El agua que se condensa sale por el fondo del condensador y su flujo es apreciado en forma visual por un pequeño visor con un reguilete en su centro. Esta agua pasa a una línea con dos derivaciones, la primera derivación conduce el agua hacia la columna de rectificación para formar un reflujo y controla la temperatura en la parte superior de la columna, si la temperatura de la torre no requiere o requiere muy poca agua de reflujo, entonces esta la envía al tanque de condensados a través de una tubería que forma una "U" con el objeto de tener agua suficiente para reflujar a la torre.

El condensador tiene dos venteos, el primero sirve para regular el sistema por medio de una válvula automática, el segundo sirve para igualar la presión en el tanque de condensados.

En el diágrama se pueden apreciar conexiones de nitrógeno en la línea de reflujo de agua y en la línea que

REACTOR DE PRIMERA ETAPA Y SU EQUIPO AUXILIAR



* INDICA QUE ESTAS DERIVACIONES PERMANECEN CERRADAS DURANTE EL PROCESO T. P. A.

FIG. A

alimenta el agua condensada al tanque, estas entradas se usan para destapar las cañerías en caso de un tapo namiento.

Finalmente, tenemos a la descarga del tanque de condensados dos salidas, una salida es usada durante el proceso T.P.A., está conectada a una válvula automática accionada por el controlador de nivel del tanque de condensados. El agua generada en la reacción en el reactor se recolecta y envía al tanque colector para después enviarse a la recuperadora de glicol

3. Reactor de segunda etapa:

En este reactor las moléculas de prepolímero proveniente del reactor de primera etapa s/1, se unen las cadenas obteniendo el polímero final y dando glicol como sub-producto.

En esta fase de la reacción se tiene como problema principal la separación del (E.G.), etilen glicol que se genera. Esta separación se hace a bajas presiones, y esto se logra por medio de un circuito de eyectores la descripción del reactor de segunda etapa y su equipo auxiliar es la siguiente:

El reactor está constituido por un recipiente cilíndrico de tapas semiesféricas, comparado en el reactor de primera etapa es de menores dimensiones y cuenta para su calentamiento con tres camisas conectadas en serie, según se requiera y estas son la inferior, media y superior, cuenta además con un agitador helicoidal, propio para fluidos de elevada viscosidad, este agitador está accionado por un poderoso motor conectado a un moto-reductor de velocidad variable, esta velocidad es transmitida a un tablero de control de velocidad a control por potencia esto es debido al

incremento de viscosidad que se va obteniendo en el polímero, en la parte inferior del reactor se encuentra la válvula George de acción neumática, por medio de ella se descarga el producto final, en la parte superior del reactor podemos encontrar la entrada de la línea de transvase, la entrada del catalizador y la línea de nitrógeno, usada para regular la presión durante la descarga y mantener la atmósfera inerte, así mismo se encuentra la salida de vapores de glicol al sistema de vacío y condensación.

El equipo auxiliar del reactor es el siguiente:

Sistema de condensación y vacío :

Los vapores que salen del reactor son conducidos a través de una línea enchaquetada calentada con terminol, este calentamiento se hace para evitar taponamientos provocados por proyecciones de polímero que puedan ser arrastradas, esta línea tiene tres ramificaciones, la primera ramificación esta constituida por una tubería de venteo igualmente enchaquetada y calentada con terminol, esta tubería se divide en dos ramales en el primero de ellos se encuentra la válvula automática que controla la presión del reactor, cuando este trabaja a altas presiones. Los gases que ventea son enviados a la atmósfera, el segundo ramal tiene un disco de ruptura y una válvula de alivio que ventea al reactor en caso de emergencia para ser descargados a la atmósfera.

Línea de vacío del reactor s/2.

Cada una de estas líneas tienen una válvula de bloqueo de acción neumática y enchaquetadas con terminol, la primera válvula de bloqueo o válvula de 6" funciona al inicio de la operación cuando hay muchos vapores de glicol que destilar, entonces los vapores son en-

viados al condensador vertical de haz de tubos, cuyas características son básicamente condensar el etilenglicol enviándolo a un tanque sello, evitando así, que se rompa el vacío en el sistema, el glicol sobrante de la reacción se envía, vía rebase a los tanques de almacenamiento para su tratamiento de recuperación.

Cuando prácticamente se ha agotado el glicol que se destila, el sistema de condensación de "by pass" por medio de la segunda válvula de bloqueo, con lo cual se conecta directamente el reactor a los eyectores de vacío, antes de llegar a los eyectores la salida de vapores pasa por una tercera válvula de bloqueo de uso auxiliar.

Para regular el vacío en el reactor se utiliza una línea colocada en la parte baja del reactor, esta línea se conecta por medio de dos válvulas automáticas a los eyectores de vacío, las válvulas antes mencionadas están conectadas en paralelo, la primera es de menor diámetro que la otra, esto se debe a que al iniciarse el programa de decrecimiento de presión, la diferencia de presión entre el reactor, y los eyectores es muy grande y por esta razón la válvula de menor diámetro debe de abrir poco a poco para iniciar el decrecimiento en la presión, a medida que el programa de decrecimiento de presión en el reactor, se hace necesario que abra la válvula más grande para continuar haciendo vacío al reactor, una vez que ambas válvulas se encuentran abiertas al 100% se deja que el decrecimiento de presión avance, hasta donde sea posible 3.5 mm Hg, cuando a llegado a este punto se elimina el vacío y se "by pasea" es decir se hace en forma directa del reactor a eyectores hasta que se termina la reacción.

El sistema de eyectores de vacío consta de tres eyectores primarios y dos secundarios los cuales utilizan vapor para su funcionamiento, los tres eyectores primarios están dispuestos en posición horizontal y son de dimensiones mucho mayores que los eyectores secundarios, están conectados en serie y a su vez su descarga va a dar a un condensador barométrico de mezcla al cual se mantiene a presión baja por medio del primer eyector secundario. Este eyector funciona principalmente para evacuar los gases incondensables que se acumulan en el condensador de mezcla.

La descarga de este eyector pasa a otro condensador de mezcla, que a su vez se mantiene a presión baja por medio del segundo eyector secundario.

La descarga de los dos condensadores de mezcla así como la del último eyector son enviadas al drenaje, el cual se encuentra a una distancia vertical tal que forme un sello barométrico en las tuberías que conducen dichas descargas.

El fenómeno de condensación de un gas a vapor que presentan los condensadores barométricos contribuye a mejorar el vacío o bajar la presión y es usado como principio fundamental en algunos otros equipos para hacer vacío.

Naturalmente es necesario el empleo de un vapor condensable como el vapor de agua o algún solvente derivado del petróleo.

También mencionaremos que la línea de nitrógeno que se encuentra en la parte superior del reactor, tiene una válvula automática para regular su flujo, esta línea tiene una derivación que pasa por un tanque pulmón

usado para retener vapores condensables, al final de esta línea se encuentran cuatro transmisores de presión, los dos primeros transmiten a un tablero de control el valor de la presión y se registra el valor en el mismo instrumento, la diferencia entre estos transmisores es el rango en que operan, uno para presiones de 0 - 10 mm. Hg., y el otro para 0 - 1000 mm.Hg., -- El siguiente transmisor, transmite el valor al tablero de control de la zona casting este transmisor opera a presiones más elevadas, como lo requiera la operación de descarga. Por último, el cuarto transmisor transmite a un instrumento indicador que se encuentra en el tablero de control general, este indicador tiene un rango de operación de 0 a 20 mm. Hg.

Control de Presión en el S₂

Este control consta de varias etapas, ya que se opera tanto a presión atmosférica como a vacío y a presión mayor que la atmosférica.

La secuencia se hace partiendo del punto al cual el reactor está cargado y listo para procesar un nuevo batch.

La presión que se tiene en el reactor se encuentra --

entre los siguientes rangos el primero es de 10 - 1000 mm. Hg. y el segundo de 0 - 10 mm. Hg.

Cuando la presión en el s/2 es la atmosférica, se realiza la transferencia del producto del s/1 al s/2, de manera que si el reactor se encuentra ya sea a vacío o a presión más alta que la atmosférica la transferencia no puede hacerse. Al inicio del proceso, el programador del reactor manda un set point igual a la presión atmosférica y cuando se arranca el programador se inicia el ciclo de decrecimiento de presión.

Las válvulas controladoras de vacío actúan bajo el principio de división de rangos y cierran con aire.

Una de estas válvulas tiene un diámetro de 1 1/2 pulgs. y la otra de 4 pulgs. de manera que para bajar la presión al principio basta una pequeña abertura en la válvula de menor dimensión para lograrlo, ya que la diferencia de presión entre el reactor y los eyectores de vacío es muy grande, conforme la presión disminuye continúa abriéndose la válvula y una vez que esta se ha abierto por completo, entonces empieza a accionar la válvula de 4 pulgs., La cual también se abre en forma paulatina conforme lo pida el programador de vacío.

Durante el programa de vacío la válvula de bloqueo, al condensador permanece abierta, y la válvula By Pass del condensador permanece cerrada, de esta forma se consigue que el etilen glicol que se genera, pase al condensador y se recupere. Cuando el programa de vacío ha terminado, las válvulas controladoras de vacío se encuentran completamente abiertas en el sistema alcanza un punto en el que no es posible continuar bajando la presión en forma apreciable, ya que los vapores de glicol que aún quedan por extraer han disminuído en forma notable, en este punto se acciona la válvula de By Pass manualmente.

Al accionar esta válvula la señal de controlador de presión se bloquea y el programador debe restablecerse a la presión atmosférica en forma manual, a su vez en forma inmediata cierra las válvulas controladoras de vacío.

Como ya se mencionó al accionar la válvula del bloqueo del By Pass del condensador esta válvula se abre, en esta forma, el condensador queda fuera del sistema y ya no es posible recuperar mas glicol.

Con esto se consigue que la presión continúe disminuyendo pero ya no existe ningún controlador que regule

esta disminución y de aquí en adelante la rapidez que se logre, el vacío estará en función principalmente de la eficiencia de los eyectores así como de la temperatura y agitación que se tenga en el reactor.

Una vez que se considera que la reacción de polimerización a terminado el producto está listo para descargarse, accionando así el permiso de descarga,

En esta forma se presuriza el reactor en forma gradual por medio de la válvula alimentadora de nitrógeno, -- una vez alcanzada la presión se manda una señal para abrir la válvula "george" permitiendo la descarga.

Controladores de presión de nitrógeno (N_2).

Sirve para inyectar más o menos nitrógeno a un reactor de segunda etapa, durante la descarga, para hacer que el producto siga más o menos rápido.

Una vez terminada la descarga, se tiene que inyectar un poco de nitrógeno al reactor para garantizar que todo el polímero ha sido descargado.

REACTOR DE SEGUNDA ETAPA Y SU EQUIPO

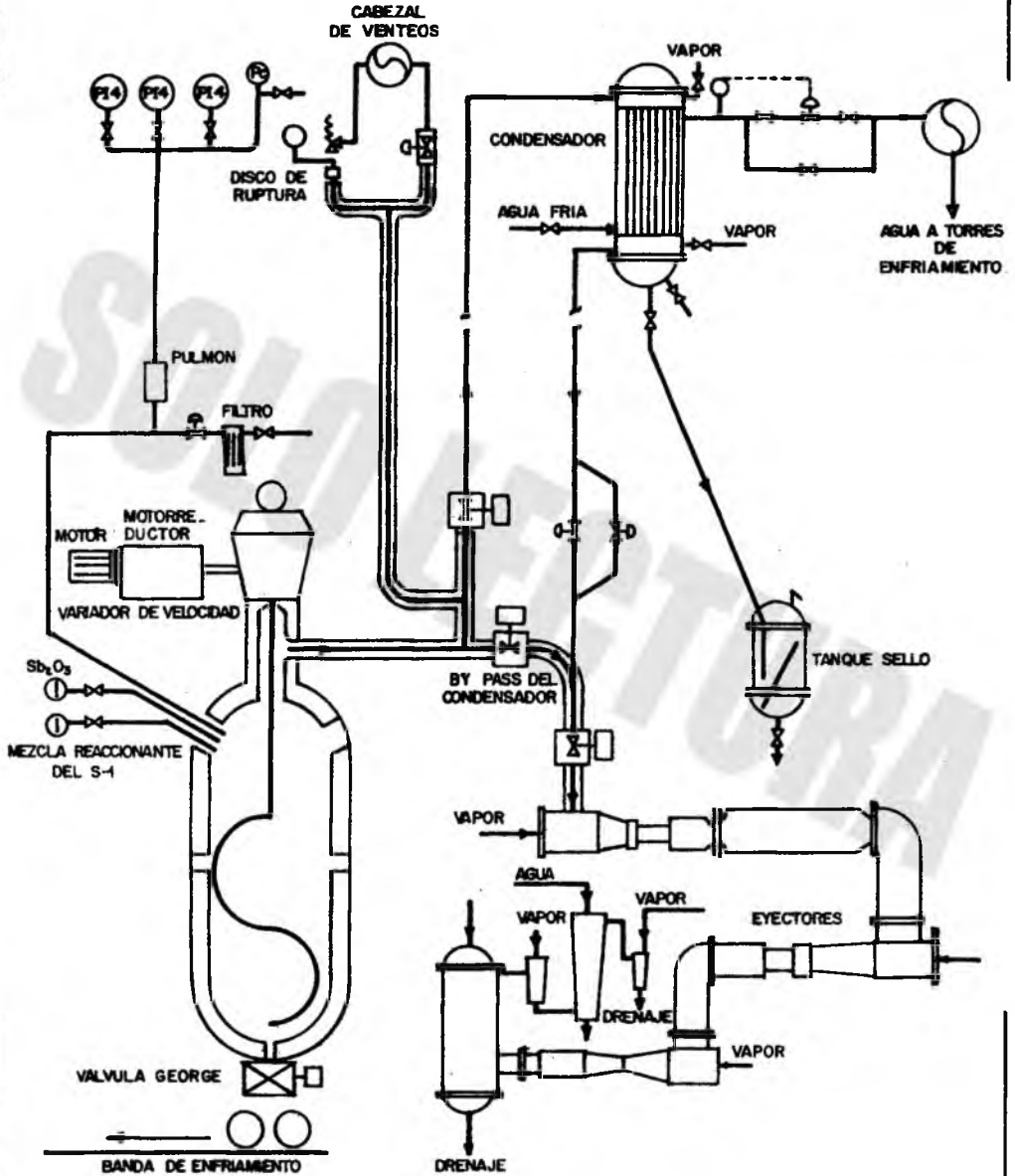
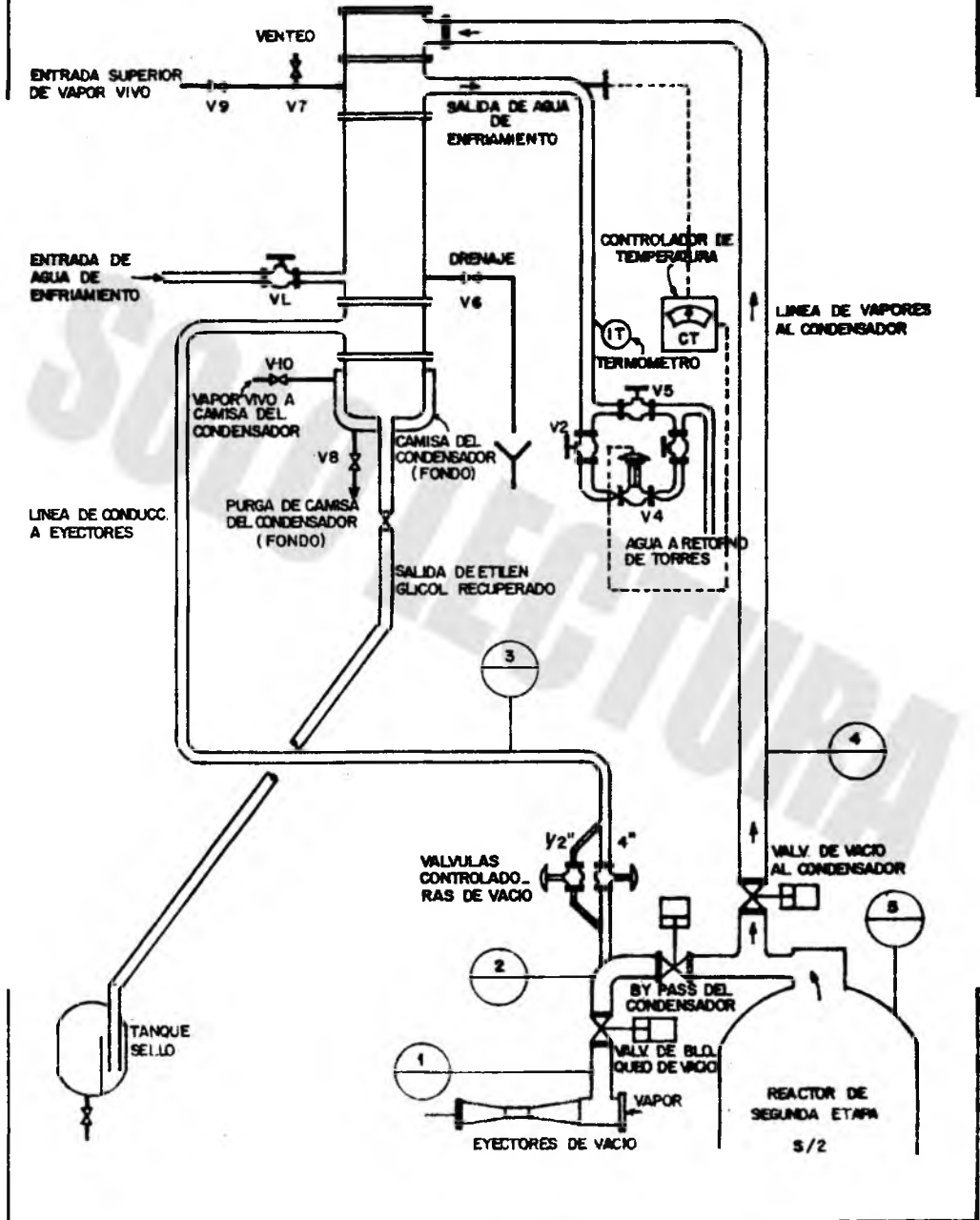


DIAGRAMA DEL CONDENSADOR DE SEGUNDA ETAPA



Control de velocidad - potencia en el reactor S2.

El control de la potencia consumida por el agitador del reactor de segunda etapa, es importante porque con ello se estima el grado de conversión de la masa reaccionante, esto se debe a la relación existente entre, la viscosidad del producto y su grado de conversión.

Conforme avanza la reacción, el producto adquiere una viscosidad mayor y en consecuencia aumenta el consumo de potencia por el motor del agitador, este aumento no debe sobrepasar cierto límite porque se corre el riesgo de dañar el motor, éste obliga a disminuir en forma gradual las r.p.m., del agitador para mantener el valor de la potencia consumida, constante.

El control puede hacerse en dos formas:

- controlando la velocidad del agitador ó
- controlando el consumo de potencia.

A continuación se describe brevemente el control por potencia.

El producto que se transfiere del reactor 1 al 2, tiene muy baja viscosidad al inicio, por lo que el consumo de potencia es el mínimo esto hace que el controlador lleve al agitador al máximo de r.p.m., alcanzadas por el motor en su intento de elevar potencia consumida. Durante un buen lapso de tiempo, el aumento de viscosidad no es apreciable en el consumo de potencia, por lo que la velocidad del motor se mantiene al máximo, cuando el aumento en la viscosidad comienza a ser apreciable, el consumo de potencia aumenta en forma gradual hasta el valor deseado y a partir de este momento la velocidad del agitador empieza a disminuir. Cuando a unas determinadas r.p.m., del motor y sabiendo que el peso del batch es constante y que el consumo de potencia es fijado de antemano, se puede decir -

que el producto ha alcanzado viscosidad que corresponde al grado de conversi3n propio para una temperatura dada de producto y con ello se da por finalizada la - reacci3n.

SOLO LECTURA

Descripción de Casting.

El casting es cuando se descarga el producto del reactor de segunda etapa y luego de descargado se le dan ciertos tratamientos hasta formar lo que se conoce con el nombre de chip poliéster.

El chip es el producto pero cortado en pequeños cubitos y antes de transformarse en chip recibe los siguientes tratamientos.

1. Sale del reactor de segunda etapa por el fondo, a través de la válvula de descarga llamada válvula "george". El producto sale del reactor en forma de hileras o espagueti fundido.
2. Sistema Automatik.
El polimero fundido es introducido al sistema automatik, por medio de placas o ranuras guadoras individualmente donde por medio de tubos con espresas rociadoras, a lo largo de las ranuras el polimero es rociado con agua fría logrando con esto la solidifiación y el enfriamiento de este, la cual a su vez es introducido a la cortadora que forma parte de dicho sistema logrando con este el corte de pequeños cubos lo que conocemos con el nombre de chip poliéster.
3. Enfriador.
Sobre el existe una circulación de aire, el cual enfría el chip en todas sus caras con el fin de evitar que se peguen. Además su operación es vibratorio, el cual hace que se deslice al clasificador.

4. Clasificador.

Está compuesto por tres cribas que permiten hacer una clasificación más perfecta del chip cubicado, que cuando son finos caen a un recipiente recolector, cuando son standar siguen el flujo normal para el proceso y si son gruesos son recopilados en bolsas para ser triturados.

5. Silo viajero.

Es aquí donde se recopila el chip standar de cada una de las cargas para iniciar el proceso de obtención fibra corta ó filamento continuo.

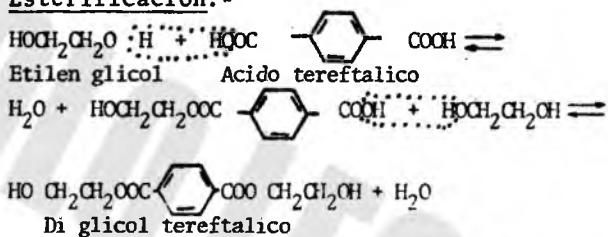
SOLO LECTURA

IV. REACCIONES ESTEQUIOMETRICAS EN EL PROCESO

El proceso de la policondensación, básicamente consiste en las siguientes reacciones:

1. Esterificación
2. Polimerización con vía de policondensación
3. Degradación y reacciones secundarias

A. Esterificación.-

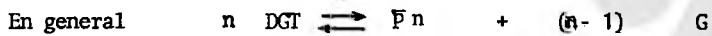
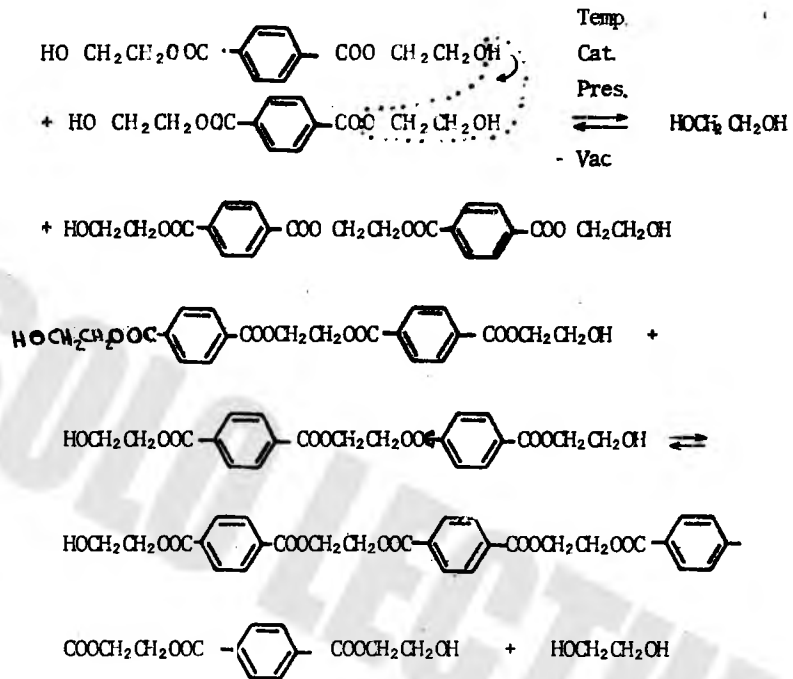


Observaciones:

1. El agua es el subproducto de la reacción
2. No se requiere catalizador
3. El medio de la reacción es heterogeneo

En general $2nG + n \text{ TPA} \rightleftharpoons n\text{DGT} + 2n \text{ AGUA}$

B. Policondensación.

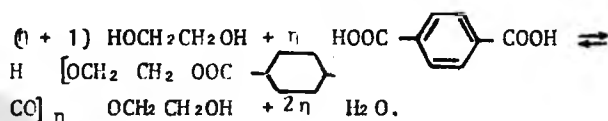


Reacción total,



para $[\eta] = 0,62$ $n = 102$

En fórmulas químicas.



En términos generales básicamente consiste en una reacción de esterificación entre un dicarboxílico y un diol obteniéndose como subproducto agua.

La reacción se realiza en dos etapas, en la 1a. etapa - se forma un prepolímero, el cual es una mezcla de varios compuestos de bajo peso molecular.

El exceso de etilenglicol hace pensar que todos los grupos carboxílicos reaccionen, aunque en la práctica se detectan trazas de ácido no reaccionado.

Esta etapa tiene principalmente por objeto el disolver el T.P.A., ya que este presenta grandes problemas de disolución aún en glicol, a temperaturas de 200°C, de manera que se hace lo siguiente:

Se carga inicialmente una cantidad de aproximadamente 1.8, batche de TPA y EG., en relación molar 1:1.2 se disuelve el ácido por medio de agitación constante y calentamiento de esta forma queda constituido el colchón de prepolimero, que debido a su mayor afinidad estructural con el TPA y a su mayor temperatura de ebullición -

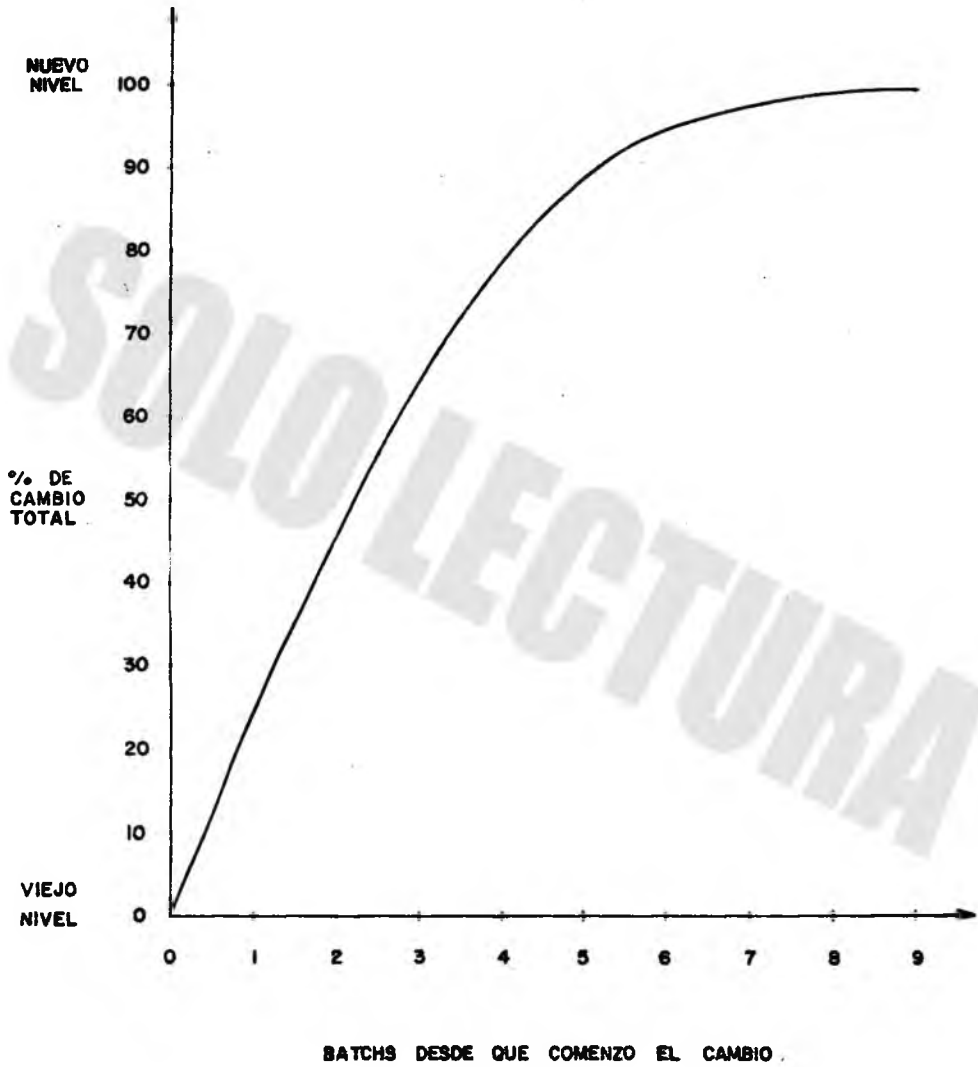
que el EG., tiene la propiedad de ser un medio de solución mejor que el etilen glicol. Una vez listo el colchón se carga el primer batch de producción en la misma relación estequiométrica que el colchón, de esta forma se reduce el tiempo en disolver el TPA y se continúa el calentamiento y se evacua el agua formada hasta extraerla en forma prácticamente total al concluir esta etapa tendremos un total de 2.8 batch en el reactor de manera que al transvasar al reactor de segunda etapa nos quedará siempre nuestro colchón de 1.8 batchs.

En esta etapa el producto debe ser claro, transparente y con viscosidad baja a la temperatura de operación, por lo que no existen grandes problemas de agitación.

En la segunda etapa se obtiene de hecho la polimerización del monómero formado en la esterificación donde las moléculas simples se van uniendo hasta formar cadenas largas, esto trae como consecuencia la regeneración del EG, el cual ha de extraerse con vacío poderoso para favorecer la reacción. Esta etapa trae debido a la polimerización un gran aumento en la viscosidad del producto, lo cual nos obliga a pensar en problemas de agitación - serios. El aumento en la viscosidad será una medida del avance en la reacción.

La reacción como todas las de polimerización es exotérmica (es decir desprende calor).

EFFECTO DEL COLCHON



Grado de polimerización.

El grado de polimerización de polímeros, DP, es la medida directa del avance de la reacción. En concreto es el número de unidades monoméricas que forman el polímero.

Para polietileno tereftalato el valor de DP, puede variar entre 50 a 150, las fibras textiles se encuentran en el límite bajo (50 a 80), mientras que para cuerda de llanta y alfombras van entre 80 a 150.

El DP puede calcularse en la ecuación:

$$DP = \frac{N_o}{N} = \frac{T_o}{T} = \frac{1}{1-P}$$

$$P = \frac{T_o - T}{T_o} = \text{avance de la polimerización.}$$

T_o, T ; Grupos finales meq/10⁶ g

N_o, N ; Núm. de moléculas (cadenas): moles/g

En policondensación $T_o = 2 N_o$.

Al graficar el valor de DP, contra la conversión nos damos cuenta lo difícil que es de hecho, controlar el peso molecular de los polímeros que son producidos por vía policondensación como lo es el poliéster. Además, tenemos alto peso molecular solamente arriba de un 98% de conversión o reacción de los grupos funcionales.

Para controlar, entonces el peso molecular del polímero se usan varios procedimientos.

1. Desbalancear los grupos terminales para reducir DP y así controlarlo (Nylon 6.6).

2. Relacionar la potencia absorbida en el reactor de poli-condensación (proceso batch).
3. Control del vacío aplicado en el reactor (proceso con_tinúo).

SOLO LECTURA

$$DP = \frac{1}{1-\phi} = \frac{M_0}{N} = \frac{T_0}{T}$$

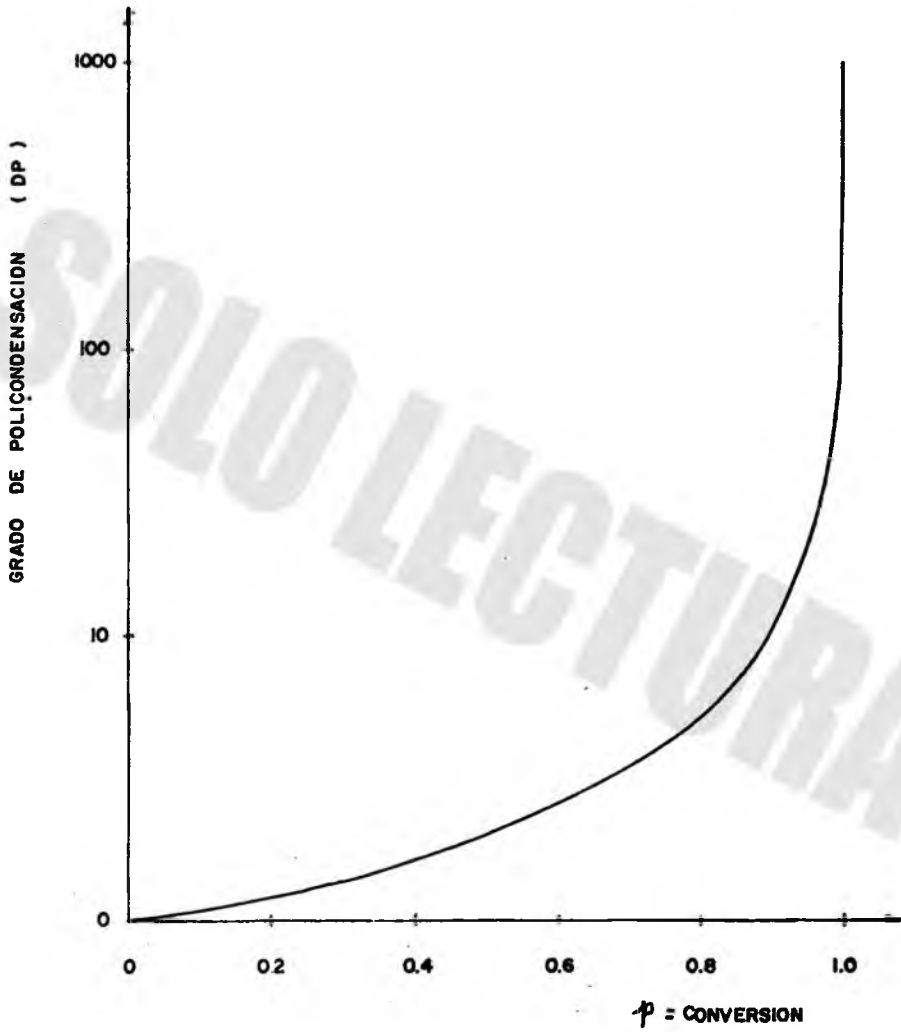
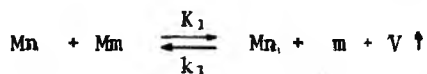


figura 2

Equilibrio:

En la parte final (policondensación) tenemos:



La velocidad de la reacción de policondensación está dada por:

$$T_p = K_1 C_n C_m - K_1 C_n + m C_v$$

En el equilibrio de la velocidad neta de reacción es cero y tenemos:

$$K_e = \frac{K_1}{k_1} = \frac{C_m + m C_v}{C_n C_m}$$

A medida que desplazemos el vapor de Etilen glicol formado fuera del reactor estamos disminuyendo la concentración de vapor (C_v) y de esta forma forzamos la reacción de izquierda a derecha aumentando el peso molecular.

Proceso Difusional:

Sin embargo existen limitaciones para llevar esto a cabo y caen dentro del fenómeno de difusión del E.G. en la masa reaccionante.

Al aumentar el peso molecular por la eliminación del E.G., aumenta la viscosidad y esto reduce la velocidad de difusión del E.G., o sea que es un fenómeno complejo ya que la molécula de E.G., debe difundirse en la masa líquida de reacción hasta la superficie y luego evaporarse.

Velocidad de volatilización
del E.G.

α

Velocidad de reacción de
policondensación

Entonces es evidente que una variable importante a cuidar es la cantidad de superficie que se pueda producir en el reactor y eliminar el E.G. Esto cae dentro, del diseño de reactor y control preciso y confiable del vacío.

Puntos importantes en el proceso:

1. La reacción es reversible.
Los sub-productos volátiles deben ser quitados a los efectos de que la reacción se complete.
2. El agua es un subproducto de la reacción de esterificación.
3. El etilen-glicol es un subproducto de la reacción de policondensación.
4. No se requiere catalizador para la reacción de esterificación.
Puede usarse algún catalizador, pero no es necesario porque con las temperaturas de reacción utilizadas el TPA, actúa como su propio catalizador de esterificación.
5. Para la reacción de policondensación se requiere catalizador.
Generalmente muchos metales pesados pueden servir como catalizadores.

Germanio, cobalto, titanio, cinc, antimonio, han sido usados.

6. Durante la reacción de esterificación el medio reactivo es heterogéneo.

Acido tereftálico sólo existe hasta que aproximadamente el 90%, de la reacción se complete.

El tamaño de partícula del TPA, es un factor en el tiempo de reacción total como resultado de la incidencia en el tiempo de disolución.

7. El rango de temperatura para el proceso de ácido tereftálico es crítico.

La temperatura óptima es de 230 - 260°C, debajo de 230°C la reacción es muy lenta, arriba de 260°C las reacciones secundarias comienzan a ser importantes.

8. Las reacciones secundarias pueden conducir a despolimerización y a degradación.

Un entendimiento de la química de estas reacciones secundarias puede ser útil para evitar problemas.

Degradación y Reacciones Secundarias.

La mayoría de la degradación ocurre como resultado directo de la reacción química que se presenta en los terminales de la cadena de polímero.

Los siguientes grupos terminales son abundantes en el poliéster:

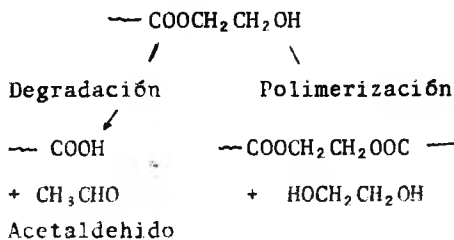
CARBOXILO	~ COOH
HIDROXILO (hidroxi-etilo)	~ COOCH ₂ CH ₂ OH

Estos grupos suman el 99% de todos los grupos finales en el proceso TPA.

Existen otros grupos finales pero su importancia es menor.

El grupo hidroxi-etilo, ~COOCH₂CH₂OH, es el responsable en una gran proporción de las reacciones laterales -- que ocurren en la manufactura de poliéster.

la reacción ocurrente es :



Efectos de los acetaldehidos: CH_3CHO

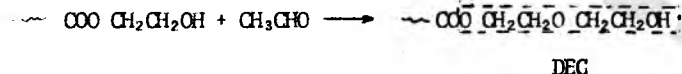
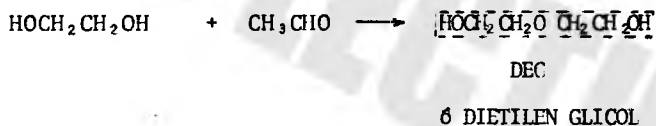
a) En presencia de grupos hidroxilo

Produce : DIETILEN GLICOL

La formación de Di - etilen - glicol (DEG) no es deseable porque:

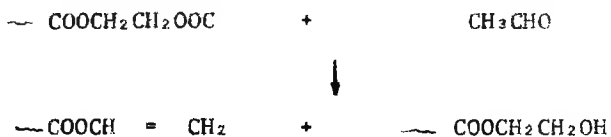
1. Reduce el punto de fusión del poliéster
2. Reduce la estabilidad a la oxidación térmica
3. Aumenta la afinidad tintorera del poliéster es decir la absorción de colorante en el tejido del poliéster.

Reacción de acetaldehido con grupos hidroxilo

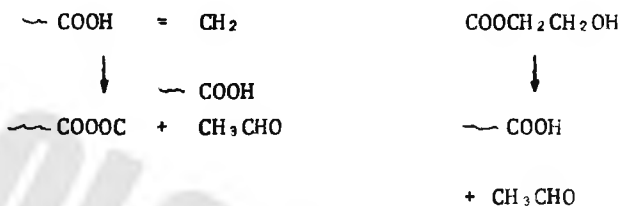


Ambas reacciones producen una especie di-etilen-glicol como se muestra en punteado.

También el acetaldehido puede degradar las ligaduras principales del polímero:



y también con grupos carboxilos, dará:



A partir de estas reacciones vemos que:

1. El acetaldehído puede depolimerizar al poliéster.
2. La depolimerización o degradación produce más acetaldehído.

La degradación se manifiesta en:

- a) Reducción de la viscosidad
- b) Aumento de color principalmente b (amarillez)
- c) Variaciones del polímero en los procesos posteriores.

Otra consideración en el proceso TPA que tiene que ver con la concentración de grupos hidroxietilo es la rela-

ción EG/TPA.

Altas concentraciones de EG dan altas relaciones - - EG/TPA, lo cual favorece la formación de grandes cantidades de grupos hidroxí-etilo.

En particular, esto conducirá a mayor formación de DEG lo que significará puntos de fusión más bajos.

Ha sido demostrado que aproximadamente el 85% del DEG es el poliéster se forma al comienzo de la esterificación. Aquí todos los factores que contribuyen a la -- formación de DEG, son muy importantes.

1. Altas temperaturas
2. Grandes concentraciones de grupos hidroxilo
3. Acidez

Al final de la relación en el s/1, el 85-90% de todo - el DEG, ha sido ya formado.

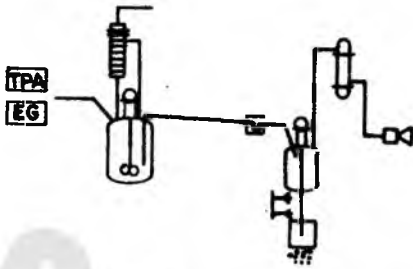
Muy poco DEG, se forma en (s/2) el reactor de 2a. etapa.

Procesos de Policondensación.

Dependiendo de muchas circunstancias se hace la selección del tipo de proceso que se debe instalar en una planta.

	Ventajas	Desventajas
a) Batch	<ol style="list-style-type: none"> 1) flexibilidad 2) eficiencia en materia prima. 3) mejor distribución de pesos moleculares. 4) paro y arranque fácil 	<ol style="list-style-type: none"> 1) alto costo de inversión por kg. de polímero producido. Baja productividad. 2) mayor mano de obra 3) diferencia entre batch y batch.
b) Continuo	<ol style="list-style-type: none"> 1) mayor uniformidad en la producción. 2) alta productividad en relación a la inversión. 3) menor mano de obra. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) fallas que ocurren causan gran cantidad de producción, fuera de especificación. 2) necesario manejar cantidades fijas de producción en períodos razonables.
c) Semicontinuo	<ol style="list-style-type: none"> 1) mejora capacidad en sistemas Batch. 2) flexibilidad. 	<p>Difficilmente alcanza flujo " tapón " similar al continuo sólo se aproxima.</p>

De manera muy aproximada podemos decir que la mayoría de los procesos continuos pueden ser operados con tiempos totales promedio de residencia del orden de 12 hrs.



Proceso Batch de policondensación mostrando el esterificador y el reactor de policondensación

			Gráficas típicas de la reacción de <u>Esterificación</u> mostrando Temp. polímero, presión y temperatura de columna.
			Gráficas típicas de la <u>Policondensación</u> mostrando temperatura polímero, vacío y velocidad_potencia



Agitador típico de la esterificación que proporciona buen mezclado y homogenización.

Agitador de Helix típico usado para la reacción de policondensación que brinda máxima transferencia de calor y renovación de área.

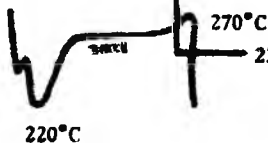
REPRESENTACION GRAFICA DEL PROCESO

TEMPERATURA DE BATCH Y ACEITE (TERMINOL).

REACTOR S/1

310°C

ACEITE



REACTOR S/2

ACEITE

34°C



PRESION

3.1 KG/CM²

PATM

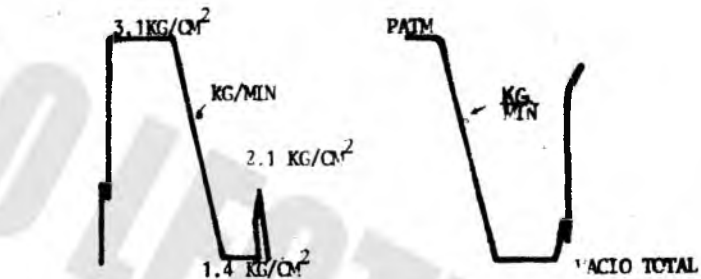
KG/MIN

2.1 KG/CM²

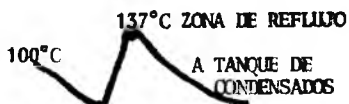
KG/MIN

1.4 KG/CM²

VACIO TOTAL



TEMPERATURA DE LA CABEZA DE LA COLUMNA



TIEMPO
CARGA DESCARGA

TIEMPO
CARGA DESCARGA

El proceso Batch, puede ser tan bajo como 3 horas en un -- tiempo promedio de residencia.

Existen básicamente dos procesos:

- Batch y
- Continuo.

1. Proceso Batch.

El proceso Batch usa un especie de secador rotatorio, _ calentado con aceite en donde se suele calentar el po- límero a temperaturas del orden de 220 a 240°C, por -- tiempos de 12 a 14 horas, aproximadamente.

Es importante cuidar la cristalización del chip en un _ principio (135°C), para evitar que al presentarse - la evolución del calor de cristalización se peguen -- los chip formando especie de cocadas.

La cristalización no debe ser excesiva pues originaría que la eliminación del glicol se vuelva lenta y reduz- ca la velocidad de reacción.

2. Proceso Continuo.

En este se han aplicado con gran éxito las técnicas - de los reactores de lecho fluidiza en donde el agente _ de fluidización es nitrógeno caliente a 240 - 250°C, y los tiempos de residencia son mucho menores que en el proceso batch.

Este proceso es favorecido por su alta eficiencia y -- productividad y puede operarse a menores tiempos de -- reacción al no estar en el mismo grado de contacto - - chip a chip y pegarse. Una ventaja adicional es la au _ sencia de gradientes térmicos en paredes del reactor -

ya que el fluido de calefacción está en íntimo contacto con el material en general este proceso produce un polímero de mejor calidad.

V. Proceso de secado de polímero.

Es bien conocido que el agua en presencia del tereftalato de polietileno fundido actúa fuertemente en la destrucción de las cadenas moleculares, conocido como degradación hidrolítica, lo cual se convierte en un factor fuertemente negativo en los procesos de fundido de polímero para su hilatura, por lo cual antes de proceder al proceso de producción de hilo es absolutamente necesario remover toda la humedad superficial y oculta por medio de energéticos procesos de secado que garanticen que el polímero al llegar al extrusor tenga un máximo de 0.005% de humedad, para poder definir que tipo de secador a usar es indispensable conocer la forma del chip de polímero a usarse, lo cual está definido por el tipo de extrusión o casting del cual procede de acuerdo al proceso de policondensación.

El secado del poliéster está relacionado con la eliminación del contenido de humedad absorbida por los chips de polímero.

Este se manifiesta por medio de la difusión de la humedad desde el interior de los sólidos (chips) hacia la superficie para que posteriormente sea depositada en los alrededores de la partícula.

El proceso de secado obliga a que haya una diferencia entre la presión del vapor de agua en el polímero y el período de calentamiento.

La presión del vapor de agua durante la fase de calentamiento debe ser más baja que la del polímero mismo, consi-

guiendo de esta forma, que el contenido de humedad disminuya por medio de desplazamiento a través del polímero hacia el exterior,

Si la presión del vapor de agua es mayor que la del polímero, éste absorbera humedad.

Si la presión del vapor de agua es igual que la del polímero, entonces se logra el equilibrio deseado.

El secado se realiza más rápidamente cuando en la fase gaseosa, la presión del vapor de agua es baja.

El equilibrio del contenido de humedad indica el máximo secado obtenido en el polímero.

El nivel máximo de temperatura de secado, es obtenido cuando el poliéster comience a sufrir degradación y sea física y/o química.

Los tipos de chip que se conocen con mayor amplitud son:

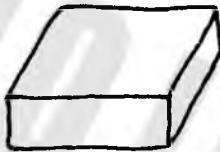
1. Cilíndrico
2. Multilobal
3. Rectangular
4. Irregular o quebrado.

Los dos primeros, proceden generalmente de procesos de policondensación continua en las cuales el polímero puede extruirse a través de orificios, dándole en esta forma la sección transversal en forma muy sencilla, ya que no es necesario una evacuación rápida del reactor de policondensación sino de acuerdo al flujo que en sí tiene el proceso.

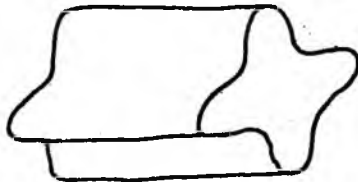
TIPOS DE CHIP POLIESTER



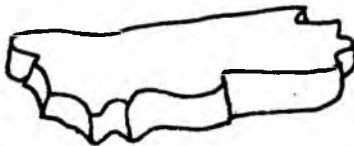
A) CILINDRICO



B) RECTANGULAR



C) MULTI-LOBAL



D) QUEBRADO

Las formas rectangulares y quebrada proceden generalmente de procesos por baches de policondensación y por ello es necesario extruirlos en forma rápida del reactor de policondensación para evitar su degradación térmica por ello se requiere evacuar el polímero rápidamente en forma de hileras (espagueti) la cual es posteriormente quebrado o cortado por un equipo especial.

Cristalización:

El tereftalato de polietileno tiene la propiedad de -- que al serle suministrado calor, presenta una reacción exotérmica de cristalización la cual hace que la temperatura de polímero se incrementa en forma súbita e incontrolable, llegando esta temperatura en la superficie de los granulos de polímero a la temperatura de fusión la cual causa un aglutamiento de dichos gránulos conocido con la denominación desinterización, este efecto causa grandes problemas en algunos de los procesos de secado pues dentro de éstos equipos se forman grandes masas de chip "pegados" muy difíciles de manejar.

Para evitar lo anterior, en los casos de usar polímero de tipo cilíndrico o multilobal es muy necesario someter previamente al chip de polímero a un proceso de -- cristalización el cual consiste de introducirlo a un cilindro de alta temperatura provisto de una muy enérgica agitación a través de un agitador con un gran número de aspás para evitar que al efectuarse la reacción exotérmica de cristalización el polímero se sinterise.

Una vez que el polímero ha cedido su calor de cristalización ya no existirá en el proceso de secado el peligro anotado.

Tratamiento previo (mezclado).

Hasta el momento no se conoce un proceso de policondensación que garantice una uniformidad de características físico-químicas (viscosidad, calor, grupos, carboxilos y punto de fusión principalmente), por lo cual para lograr un hilo de calidad intrínseca apto para obtener óptimas cualidades de afinidad tintorera y propiedades físicas es necesario que se proceda previamente al secado a la mezcla entre sí de varios lotes de chip no importando que procedan de procesos de policondensación continua o por batches.

Para ello se tienen dos tipos de mezclado principalmente que son:

1. Mezclado mecánico
2. Mezclado estático continuo

El primero consiste en un mezclador el cual a través de un gusano está removiendo continuamente el polímero en el interior de un silo, el segundo y más práctico y efectivo consiste en un silo con diversos tubos bajantes que hacen que los gránulos de polímero fluyan desde diversos puntos del silo a un silo inferior, de donde el polímero ya mezclado se alimenta al secador.

Proceso de secado:

Existe una gran variedad de equipo de secado de chip de tereftalato de polietileno, siendo los más conocidos los que a continuación se mencionan:

1. Secado por cargas con aire caliente
2. Secado continuo por aire caliente
3. Secado por cargas al vacío.

Secado por cargas con aire caliente.

Este proceso se efectúa en un equipo consistente de un silo con agitación interna a través del cual se le recircula aire caliente.

La calefacción del aire se lleva a cabo a través de un calentador radiador a base de vapor.

El aire usado de preferencia debe ser aire seco con un punto de rocío en el orden de -40°C , con el fin de garantizar humedades más bajas y mayor capacidad de secado.

Este proceso tiene varios inconvenientes, por lo cual su uso es cada día más decreciente pues por ser de cargas no garantiza una uniformidad de humedad de carga a carga debido a que el control de pesos de carga y el desarrollo de la curva de secado, deben ser muy exactas, lo cual es difícil de lograr.

En este tipo de secado la sinterización del polímero es muy fácil de presentarse sobre todo cuando se procesan chips de polímero cilíndrico y multilobal, por lo cual la cristalización previa de éste es muy recomendable.

Secador continuo por aire caliente:

Este proceso se lleva a cabo en un silo que contiene una cantidad grande de chip (de 16 a 20 tons.) y este es secado por una corriente continua de aire caliente que pasa a través de todos los granulos.

El aire usado también debe ser aire seco (-40°C), con el fin de garantizar un mínimo de humedad en el polímero.

El tiempo de residencia del polímero en el secador debe ser alto, siendo este mayor a las 12:00 hrs.

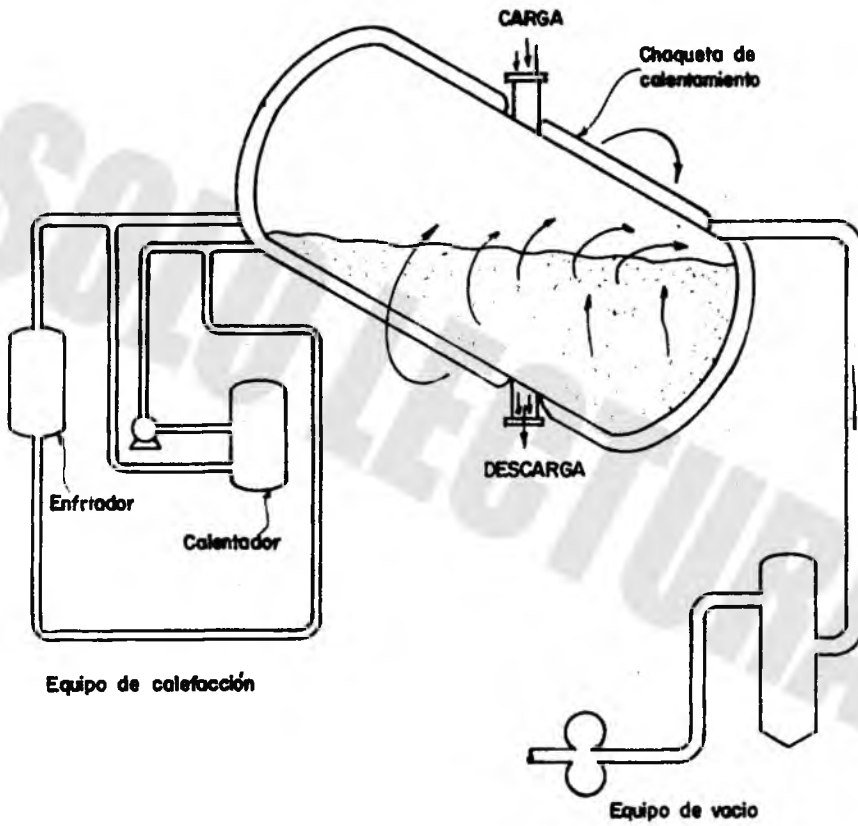
Este proceso tiene grandes ventajas sobre el anterior ya que garantiza una máxima uniformidad final pero en el peligro de la sinterización del polímero es máximo por lo cual en este tipo de secado la cristalización previa del polímero es obligada.

Secado al vacío:

El proceso de secado que más ventajas tiene es el secado a vacío, consiste en un silo rotatorio que opera a temperaturas moderadas y que remueve la humedad por medio de vacío.

Este procedimiento resulta eficaz pues se logran más bajas humedades finales y se tienen mínimos peligros de sinterización, y aunque el proceso no es continuo por el hecho de su eficiencia es despreciable la desuniformidad en humedad que pudiera ocurrir entre carga y carga.

SECADOR ROTATORIO AL VACIO



VI. CONTROL DE CALIDAD EN PRODUCTO.

I. Aseguramiento de calidad o control de proceso.

a) Proceso Inicial Area Química.-

El aseguramiento de calidad busca la predicción y corrección de posibles factores negativos para la calidad, - - mientras el control se enfoca generalmente a la medición de estos factores sobre la calidad.

Dos caminos se siguen para el control de proceso inicial.

a.1 Auditorías al proceso

a.2 Análisis a productos intermedios.

a.1 Consideramos al sistema de auditorías la base para cualquier sistema de aseguramiento de calidad.

Este sistema consiste en certificar que producción está siguiendo estrictamente las condiciones de proceso especificadas para cada etapa de la producción.

Las principales condiciones de operación, objeto de auditoría son:

1. Temperaturas
2. tiempo de reacción
3. presiones y vacíos de operación
4. adición de reactivos
5. velocidad de agitación
6. potencia de agitación.

- a.2 Complementamos el aseguramiento analizando los productos intermedios obtenidos de cada proceso.

Igual que las materias primas, cada producto intermedio debe tener una "calidad" especificada.

Cuando el análisis difiere de la calidad especificada el material se rechaza a calificaciones no procesables más adelante y el proceso de origen se audita a fondo para encontrar y corregir las causas de la desviación.

Nuestro producto final más importante es desde luego el " chip de poliéster " al que analizamos las siguientes propiedades:

- Viscosidad
- Punto de fusión
- Contenido de TiO_2
- Color b y Rd
- Grupos carboxilos finales.

Adicionalmente a todo lo mencionado anteriormente, para lograr una calidad de producto al 100%, se analizan tendencias de calidad en coordinación con los siguientes departamentos.

- Producción Area Química
- Producción Area Textil
- Control Técnico o de Procesos
- Control de Calidad.

A continuación se mencionan las variables a controlar en la primera etapa de esterificación que son las siguientes:

1. Temperatura de terminol.

En la primera etapa de la reacción de esterificación es importante asegurar la temperatura óptima de terminol - como medio de calefacción y tiene un rango de 290°C a 300°C.

2. Temperatura de columna.

Este parámetro debe ser constante y su valor tiene que estar por arriba del punto de ebullición del agua, obteniendo un sub-producto que es el agua. Temperatura óptima de columna es de 137°C \pm 3.

3. Presión requerida.

Es mucho muy importante la presión a que se efectúa, la reacción de esterificación teniendo una presión inicial de 3.1 kg/cm² a 1.2 kg/cm², esto es de acuerdo al avance de la reacción y con auxilio de la carta programa.

4. Temperatura mínima de transferencia.

La temperatura de batch.- es la temperatura a la cual el producto se debe de transferir del reactor de 1a. etapa al de 2da. etapa y es de 270°C, esto es una vez terminada la reacción.

5. Set-Point.- temperatura de batch.

Es un control automático para evitar que la temperatura del producto suba demasiado siendo su función la de mantener una temperatura constante de 280°C.

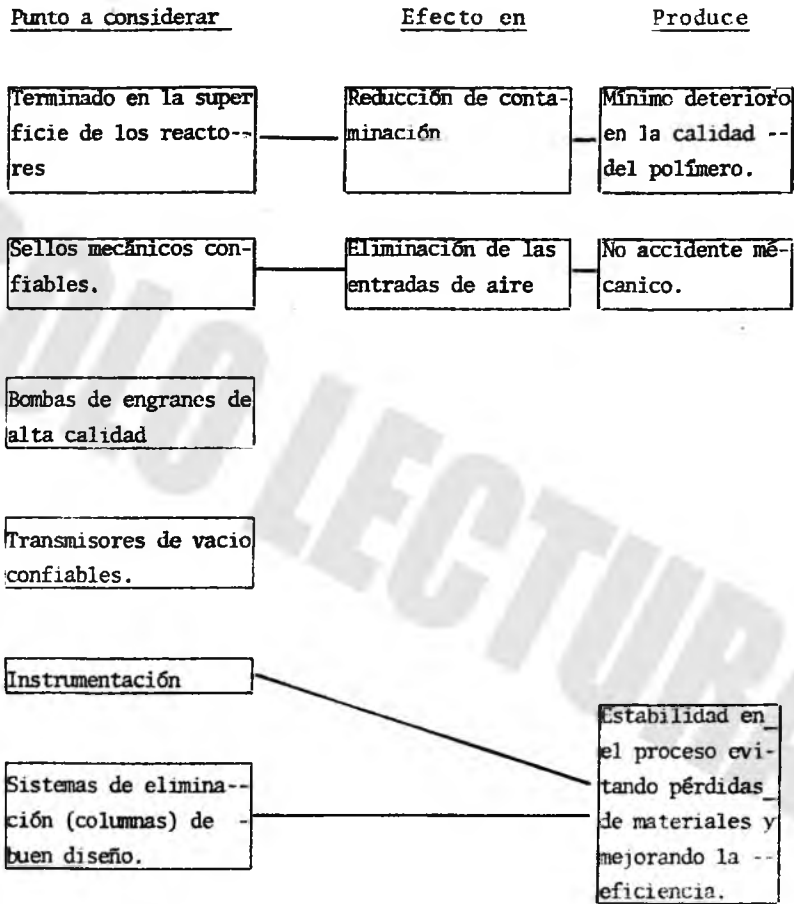
Parámetros a considerar para un buen funcionamiento del proceso.

1. Calidad máxima en el polímero
2. Tiempos largos de operación.

Para obtener una calidad máxima en el polímero debemos tener en cuenta lo siguiente:

<u>Puntos a considerar</u>	<u>Efecto en</u>	<u>Produce</u>
Conversión óptima en la esterificación.	Temperaturas bajas de operación.	Mínima degradación y bajo contenido de DEG.
Vacio óptimo en la poli-condensación.		
Alta eficiencia en renovación de superficie -- sin zonas muertas.	Flujo de pistón en el polímero.	
Tuberías amplias, cortas y rectas.	Reducir espacios muertos.	Excelente distribución del grado de polimerización.
Sellos mecánicos de los reactores.	Eliminar entradas de aire	
Terminado en la superficie del reactor de alta calidad.	Reducir contaminación en las líneas.	
Arrastre mínimo de los vapores.		
Filtración efectiva a 20.µ	Evitar geles y contaminación en polímero.	

Para evitar períodos largos de operación debemos tomar en cuenta lo siguiente:



Variables en el proceso.

Dentro de las variables más importantes en el proceso para la producción del poliéster tenemos (base TPA).

<u>VARIABLE</u>	<u>EFEECTO PRINCIPAL EN</u>
1. Relación molar T.P.A./E.G.	D.E.G , valor ácido,color.
2. Temp. de esterificación	D.E.G., degradación,valor ácido.
3. Tiempo de esterificación	Productividad, valor ácido, DEG. color.
4. Temp. en columna de separación.	Eficiencia E.G.,veloc.de esterificación,valor ácido,tiempo de esterificación,color.
5. Sb_2O_3 /Fósfito.	Color: cubre la amarillez polimero (tiende a gris), productividad en policondensación,reduce degradación,mejora estabilidad térmica.
6. Vacío en policondensación	Productividad, color degradación, valor ácido.
7. Temp.en policondensación	Productividad, color degradación (geles, carbón).
8. Veloc. de agitación en policondensación.	Productividad por mayor área de exposición, desventaja por arrastre en líneas, color.
9. Tiempo de policondensación	Distribución de pesos moleculares, degradación,
10. TiO_2	Deslustrante.

2a. Etapa de la Policondensación.

1. Temperatura inicial de terminol.

Para iniciar la reacción de policondensación es necesario que la temperatura inicial del terminol sea aproximadamente de 300°C.

2. Temperatura del terminol a 50 mm. Hg.

Es recomendable trabajar a bajas temperaturas ya que la reacción produce calor.

3. Set - Point temperatura de batch.

Es un control que se usa para evitar que la temperatura suba demasiado evitando degradación térmica del material.

4. Tiempo de vacío por condensador.

Es el tiempo mediante el cual los vapores de glicol -- son recuperados y condensados con la ayuda del sistema de eyectores de vacío.

5. By Pass.

Es la operación durante la cual se deja de extraer los vapores de glicol por condensador y se usa el by-pass para obtener el vacío en forma directa acelerando la reacción.

6. Vacío máximo del reactor.

Es el vacío óptimo al que debe operar el reactor para lograr una buena reacción. A mayor vacío mayor rapidez en la reacción.

7. Velocidad de agitación.

Esta velocidad se modificará a potencia conforme vaya aumentando la viscosidad del polímero.

8. Temperatura de terminol en la descarga.

Una vez concluida la reacción, la temperatura se baja aproximadamente a 250°C ya que no se requiere de más temperatura.

9. Punto de corte.

Es el punto de referencia con la cual la reacción se da por terminada, normalmente se usa un valor de velocidad en R.P.M.

b. Chip poliéster (producto obtenido).

Generalidades.

1. Los controles analíticos en los productos obtenidos en las diferentes etapas del proceso, deberán cumplir con su objetivo que es el de asegurar la calidad de estos.
2. Durante los chequeos analíticos en el laboratorio químico, si se llegara a presentar una diferencia en las especificaciones el material se rechazara enviándose a calidades inferiores procediéndose a verificar las variables del proceso hasta encontrar y corregir las causas de la desviación.
3. Otros errores que ocasionan anomalías en la calidad del producto pueden ser:

Fallas de muestreos, en análisis, descalibración de aparatos de medición, calidad no registrada, etc.

A continuación se presentan algunas propiedades del polímero que deberán cumplir con ciertos rangos de especificación de calidad.

DETERMINACIONES ANALITICAS CHIP (POLIESTER)	ESPECIFICACION
Viscosidad	0.620 \pm 0.025
Punto de fusión	> 257 °C
Color Rd, b	Rd = 40 \pm 6 b = 2.3
Contenido TiO2 (% cenizas).	0.34 \pm 0.04
Grupos carbóxicos	\leq 45
Contaminación.	

Efectos en la fibra.

1. Viscosidad.

A medida que la viscosidad aumenta (el peso molecular es mayor) mejoran algunas características en la fibra, como lo es la tenacidad o resistencia, mientras desmejoran como es la procesabilidad y la cristalinidad en la fibra.

Esto es debido al tamaño molecular que dificulta la movilidad de las cadenas del polímero.

Sin embargo es altamente deseable poder mantener uniforme sobre todas las cosas a la viscosidad.

μ < tiempo de reacción corte 1 R.P.M. antes
 μ > tiempo de reacción corte 1 R.P.M. después

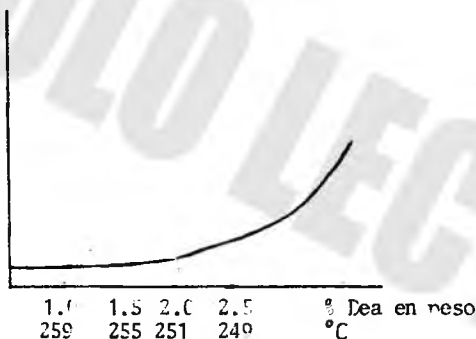
La viscosidad intrínseca está relacionada al peso molecular.

Un aumento de grupos carboxilos por degradación también va acompañado de aumento de color b (amarillez).

Altos grupos carboxilos COOH nos indica una mala esterificación.

2. Punto de fusión en el polímero.

El punto de fusión es una variable que es usada para medir la cantidad de dietilenglicol. A medida que hay mayor cantidad de DEG el punto de fusión se reduce, aumentando así la absorción del colorante:



3. Color RD y b.

En el polímero el color RD y b deben ser uniformes para lograr un producto de buena calidad.

El color RD y b se miden en un colorímetro gardner que tiene la finalidad de llevar a cabo mediciones de longitud de onda de la siguiente manera:

El color RD mide la brillantes del polímero (blanco +)
El color b, nos mide la amarillez que el polímero pre-

senta (amarillo +), degradación.

El polímero que se presenta más abajo del color b, tiende a presentar un color azulado (azul -).

El Sb_2O_3 afecta en forma directa al RD.

El T.E.D.P. afecta en forma directa al b

1/2 kg. más de Sb_2O_3 nos baja 2 unidades el R.D.

4 kg. más de T.E.D.P., nos baja 0.1 unidades el b

A > Sb_2O_3 < color Rd

A < Sb_2O_3 > color Rd

4. TiO2 .- El bióxido de titanio.

Es un polvo blanco el cual sirve como opacante a deslustrante en el polímero.

El polímero sin TiO2 es totalmente translúcido en estado amorfo.

El TiO2, es usado entonces para dar un lustre opaco. También otra función muy importante que tiene es reducir la fricción que el hilo presenta al pasar por diferentes puntos de contacto en su aprovechamiento.

Es de mucha importancia que el deslustrante (TiO2) en mayores o menores cantidades a las especificadas en el producto sean controladas pues una alteración de estas ocasionaran diferentes tonalidades del producto final.

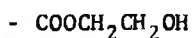
$$\% \text{TiO2} = \frac{\text{Peso de residuo}}{\text{Peso de muestra}} \times 100$$

5. Grupos carboxilos.

Son las terminales de las cadenas moleculares formadas durante la reacción en la obtención del polímero.

Indudablemente la medición de grupos carboxilos, sirven para 2 cosas principales:

1. Medir, el grado de conversión consumo de grupos del ácido tereftálico.



2. Medir la degradación por vía de la conversión de grupos hidróxilos a acetaldehído.



6. Contaminación.

- a) Carbón
- b) Material de alta viscosidad (geles)
- c) Material extraño, tierra, etc.

El polímero tiene que fundirse y ser extraído por hileras que tienen orificios de 250 micras (0.25mm.). Después sufre en el proceso de hilatura una deformación o estiramiento a valores de 25 micras (0.025mm.), operando a velocidades hasta de 3500 m/min. Todo el material que figura como contaminación debe ser retenido en un medio filtrante que retiene 20 a 30 micras.

Obviamente que la vida del "pack" de hilatura será reducida en función de la cantidad de contaminantes en el polímero.

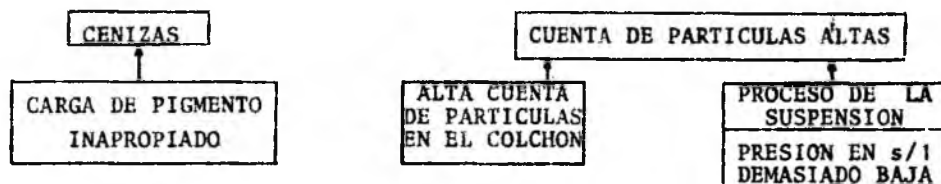
Estas fueron algunas de las determinaciones analíticas.

más importantes a considerar en la procesabilidad del chip poliéster para obtener un polímero de muy buena calidad, además de otros como son la humedad, finos y gruesos en el chip, controles estadísticos, etc.

SOLO LECTURA

PROBLEMAS RELATIVOS AL PIGMENTO.

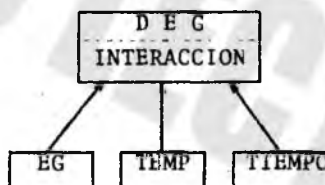
=====



Los defectos del pigmento una vez formados no se pueden - destruir.

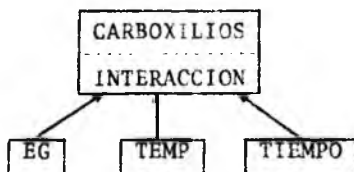
FORMACION DE DEG (DIETILEN GLICOL)

=====

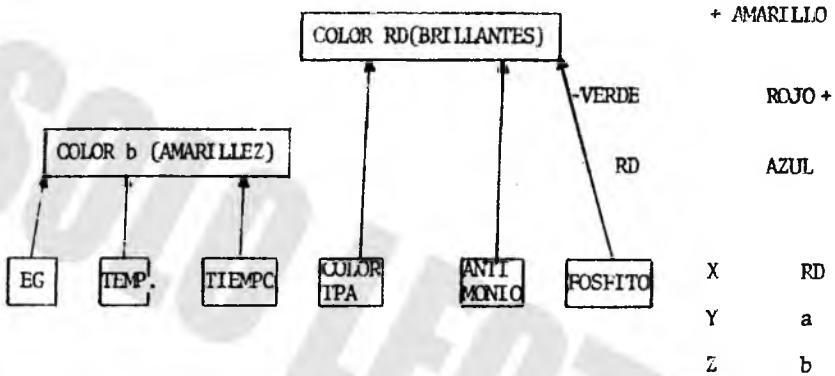


FORMACION DE GRUPOS CARBOXILOS

=====



Formación color



RD = Brillantes,

b = Amarillez

a = Rojo

EFFECTO DE LAS VARIABLES EN EL REACTOR S/1.

VARIABLE	DR	b	CARBOXYLIOS FINALES	PUNTO FUSION	TIEMPO EN S/1
<u>TEMP. DE COLUMNA.</u> AL ELEVAR LA TEMP. DE CO- LUMNA SE EXTRAE MAS GLI- COL(E.G.) DEL S/1.	EL EXCESO DE E.G. CAUSA COLOR ALTO, BAJO PUNTO DE FU- SION, LA EXTRACCION DE E.G. REDUCE EL R.D.	SIN EFECTO	SIN EFECTO	SIN EFECTO	AL ELIMINAR EG DEL S/1 REDUCE EL REFLU- JO Y HACE EL CA-- LENTAMIENTO DEL - - BATCH MAS RAPIDO.
<u>TEMP. FINAL DEL S/1</u> EL PROM. DE TEMP. DEL S/1 AUMENTA CUANDO AUMENTA LA TEMP. FINAL DEL S/1.	EL COLOR SE INCRE- MENTA EN ALTAS -- TEMPERATURAS.	EL COLOF SE - INCREMENTA EN TEMPS. AITAS.	SIN EFECTO	PTO. FUSION < EN ALTAS TEMPS.	> TIEMPO CALENTAR EL BATCH A > TEMP.
<u>PRESION ALTA</u> CUANDO AUMENTA LA PRESION MAS E.G. SE MANTIENE EN EL SISTEMA COMO REFLUJO.	MAS REFLUJO CAUSA MAS BAJO PROMEDIO DE TEMP. COLOR SE FAVORECE CON TEMP. BAJA.	SIN EFECTO	UN EXCESO DE E.G. PRODUCE UNA REDUCCION EN CARBOXYLIOS	SENCIBLE AL EXCESO DE E.G.	EXCESO E.G. MANTENI- DO EN EL SISTEMA, - CAUSA UNA REACCION INICIAL MAS RAPIDA.
<u>TIEMPO A PRESION ALTA</u> A TPO. A PRESION ALTA MAS E.G. SE MANTIENE EN REFLU- JO.	MAS REFLUJO CAUSA TEMP. DE S/1	SIN EFECTO	SIN EFECTO	SENCIBLE AL EXCESO DE E.G.	RETENSION DEL EG; - CAUSA < VELOCIDAD - DE CALENTAMIENTO EN EL S/1.
<u>PRESION FINAL</u> LA PRESION FINAL RETIENE MAS GLICOL	COLOR SE INCREMEN- CON EXCESO DE E.G.	SIN EFECTO	SIN EFECTO	SIN EFECTO	SIN EFECTO
<u>EXCESO DE EG. EN EL S/1</u>	INCREMENTO DE CO- LOR.	INCREMENTO DE COLOR	LOS CARBOXYLI-- LIOS DISMINU- YEN.	PTO. FUSION DISMINU- YE .	SIN EFECTO

A D I T I V O S

=====

VARIABLE	R D	b	CARBOXILO	PUNTO DE FUSION
<p>TRIOXIDO DE ANTIMONIO</p> <hr style="width: 10%; margin: 5px auto;"/> <p>EL ANTIMONIO CATALIZA LA POLIMERIZACION. EL ANTIMONIO PRECIPITADO, CAUSA COLOR GRIS EN LOS POLIESTERES.</p>	<p>INCREMENTAR EL ANTIMONIO, INCREMENTA LA PRECIPITACION. M/S PPDO. CRUSA > COLOR GRIS. BAJO COLOR RD SIGNIFICA MAS COLOR GRIS.</p>	<p>EL ANTIMONIO PPDO. ES GRIS AYUDANDO A ENMASCARAR EL COLOR AMARILLO.</p>	<p>SIN EFECTO</p>	<p>SIN EFECTO</p>
<p><u>T E D P</u></p> <p>TEDP. REACCIONA CON EL ANTIMONIO CAUSANDO PRECIPITACION DEL ANTIMONIO.</p>	<p>INCREMENTA EL TEDP INCREMENTA LA PPDO. MAS PPDO. CAUSA + COLOR GRIS. BAJO COLOR RD SIGNIFICA + COLOR GRIS.</p>	<p>SIN EFECTO</p> <hr style="width: 10%; margin: 5px auto;"/> <p>TEDP AFECTA SOLO AL COLOR RD.</p>	<p>SIN EFECTO</p>	<p>SIN EFECTO</p>

Polimerización de Estado Sólido.

La viscosidad intrínseca (IV) generalmente empleada para textiles va de 0.55 a 0.70.

Usualmente a mayor viscosidad intrínseca en el polímero se presentan mayores dificultades en el procesamiento posterior, principalmente en la hilatura.

Algunos de los problemas que se presentan son debidos a la presencia de gelificaciones en el polímero, las cuales aumentan en proporción directa de la viscosidad. Otros son por los esfuerzos cortantes que tanto en tuberías de polímero medios filtrantes y orificios de las hileras se presentan.

Este ejemplo es muy claro cuando se desea obtener un polímero con I.V. del orden de 0.9 a 1.1. Aquí por un lado se tiene una mayor amarillez (por mayor tiempo de reacción a alta temperatura) y por otro reducción en las capacidades de producción.

Para solucionar estos problemas se desarrolló por polimerización en estado sólido, la cual se encuentra muy celosamente guardada por compañías como Goodyear, Celanese, Akso, Dupont, etc., y ni siquiera patentes han sido publicadas para no revelar la técnica.

Muy generalmente discutiremos aquí esta técnica:

Fundamentalmente la eliminación del glicol del polímero nos dará mayor policondensación y con esto; mayor I.V. Para abatir la degradación es necesario operar a bajas temperaturas. En la polimerización en estado sólido se opera por debajo del punto de fusión del polímero (265°C aproximadamente).

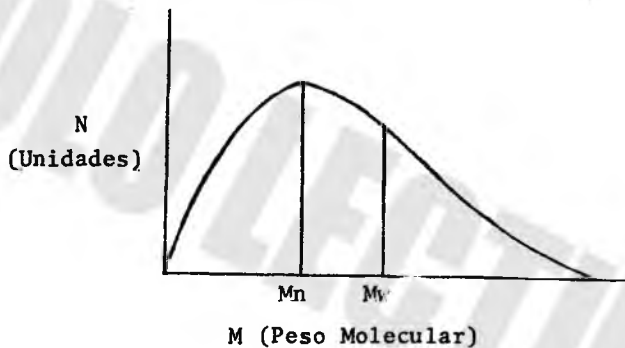
Distribución de Pesos Moleculares.

La distribución de pesos moleculares ha mostrado ser una característica muy importante en los resultados que se obtienen en el procesamiento de los polímeros.

La distribución de pesos moleculares es definida como:

$$\Delta = \frac{M_w}{M_n}$$

En donde se tienen identificados con ayuda de la siguiente figura:



Para polímeros monodispersos $M_w/M_n = 1.0$

Para polímeros cuyo proceso de obtención es por adición, los valores normales de M_w/M_n van de 1.2 a 1.6,

Para polímeros cuyo proceso de obtención es por vía de policondensación, los valores normales de M_w/M_n van de 1.95 a 2.6. Dichos valores se ajustan a la descripción estadística del Modelo de Flory; siendo entonces $M_w/M_n \rightarrow 2.0$

Un efecto muy importante que produce una distribución de Pesos Moleculares amplia es aumentar los esfuerzos de corte que incrementan la viscosidad,

$$F_{yx} = -\eta \frac{dy}{dx}$$

En un estudio reciente se ha encontrado una clara dependencia de la viscosidad del polímero con la dispersión de peso molecular dada por :

$$\eta = 2.83 (M_w/M_n)^{3.63}$$

La explicación de esto cae en el grado de entrelazamiento que existen en las cadenas de polímero y que el deslizamiento de las moléculas entre sí origina una mayor fricción (mayor viscosidad).



Diferencias como estas no pueden ser detectadas por métodos de viscometría y su efecto en la procesabilidad del polímero es notable.



Estos dos polímeros tienen el mismo peso molecular promedio pero sus resultados no lo son.



Este polímero que muestra una curva bimodal se comporta muy diferente a uno con un sólo pico.

La cromatografía en estado líquido ó (GPC) se basa en la disolución del polímero en un solvente idoneo, posteriormente se hace pasar a través de una serie de columnas empacadas con un gel de un copolímero de poliestireno de porosidad muy exacta. Las moléculas de polímero más grandes salen primero y las más chicas son retenidas merced a fuerzas físicas que se desarrollan con el gel. El detector es generalmente un refractómetro de alta sensibilidad que detecta la concentración y proporciona así una curva de distribución de tamaños moleculares, que pueden traducirse a pesos moleculares,

Dependiendo del solvente-polímero los análisis pueden hacerse (ya disuelto el polímero) en tiempos que van de 45 minutos a 2 horas. Muchas compañías que fabrican polímeros utilizan esta técnica de rutina.

CONCLUSIONES

Comparando los dos tipos de procesos mencionados en éste texto se concluyo que:

Actualmente todavfa hay discrepancias entre las ventajas y desventajas de los procesos de fabricaci6n en donde se usa DMT 6 TPA.

Consideramos que ambos procesos pueden producir una fibra de excelente calidad y sólo la economia o situaciones de abastecimiento han empujado a que un gran porcentaje todas las plantas que se instalan en la actualidad son por vfa TPA.

Tambi6n es sabido que productores de fibras estan cambiando sus procesos de DMT a TPA.

Por la importancia que tiene el proceso TPA es por su mayor versatilidad y bajo costo este proceso es ideal aunque cabe hacer notar que en el futuro se podra mejorar o substituir por un equipo electr6nico que proporcione mayor producci6n, mejor calidad y menor costo de que aunque ya es avanzado a6n puede mejorarse.

BIBLIOGRAFIA

- I. Manual de Goodyear
Proceso de Policondensación
- II. Fuente Informativa
Celanese Mexicana, S. A.
Gpo. EYDSA.
- III. Enciclopedia de Tecnología Química
Tomo VIII
Reymond E. Kirk
Donald F. Othmer.
- IV. Manual de Policondensación
Kimex, S. A.
- V. Química Orgánica
Morrison Boyd.
- VI. Secado de Polimeros
Apuntes "Drying of Polyesters" planta
Good Year de Ohio.
- VII. Wawrie the dyeing of textil fibres
R.G. Horsfall and L.G.
- VIII. Norma Oficial Mexicana
Hilos de filamento continuo de poliéster para
uso textil.