

INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

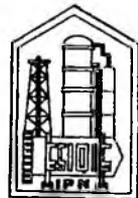
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

**“DISEÑO DE UN REACTOR PARA POLIMERIZAR
EN EMULSION ACETATO DE VINILO”.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL**

**PRESENTA EL PASANTE
FAUSTO MIRANDA PAULIN**



MEXICO, D. F.

1960

A mis padres con todo cariño, por sus sacrificios y abnegación.

SOLO LECTURA

A Rosita mi esposa, con todo mi amor.

A mis maestros con gratitud y respeto, por la enseñanza que me dieron.

SOLO LECTURA

A mis familiares y amigos.

Reconocimiento

A los señores Ings., Hilario Ariza Dávila y José Luis Soto Mora, por los consejos y ayuda recibida para el desarrollo de este trabajo.

CONTENIDO :

		<u>Página.</u>
	Introducción.	1
CAPITULO I	Aplicaciones industriales de las emulsiones de acetato de polivinilo.	3
CAPITULO II	Estudio de mercado.	7
CAPITULO III	Materias primas.	10
CAPITULO IV	Capacidad de equipo.	19
CAPITULO V	Proceso de Polimerización en --- Emulsion del Acetato de Vinilo.	
	a).- Generalidades.	20
	b).- Estudio de la reacción.	21
	c).- Factores con influencia en el proceso.	28
	d).- Condiciones de operación.	31
CAPITULO VI	Diseño del Reactor y Equipo Auxiliar.	40
CAPITULO VII	Estudio económico.	58
	Conclusiones.	69
	Bibliografía.	70

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

Se sabe que emulsión es la dispersión homogénea de partículas, sean éstas sólidas o líquidas, en el seno de un líquido al que se dá el nombre de vehículo. La materia dispersa, puede ser cualquiera, siempre que cumpla con la condición de ser-insoluble en el vehículo que la dispersó.

Al principio de este siglo se inició la investigación para la producción industrial de emulsiones de resinas sintéticas, y entre los años de 1914 a 1922 Klatte y Staudinger, en Alemania, desarrollaron las técnicas básicas para la obtención de las emulsiones de acetato de polivinilo.

Estas emulsiones sintéticas son las más importantes que actualmente existen, debido a las aplicaciones industriales -- que se les han dado, derivadas de la propiedad que tienen las emulsiones de permitir el uso de un alto porcentaje de sólidos en suspensión sin que por ello aumente la viscosidad desproporcionadamente, además de que no presentan la tendencia de las soluciones de resina a producir filamentos. Estas dos propiedades, por sí solas, han abierto un campo de aplicaciones industriales muy amplio a las emulsiones de acetato de polivinilo, principalmente en las industrias de adhesivos, textiles y pinturas, campos que en México crecen día con día.

Las emulsiones de acetato de polivinilo empezaron a ser usadas en nuestro país aproximadamente desde el año de 1947 en la especialidad de pinturas, al poco tiempo en la de textiles, y alrededor del año de 1952 en la de pegamentos; los primeros pegamentos a base de emulsiones de acetato de polivinilo, se importaban de Alemania y Estados Unidos, y debido a las propiedades radicalmente nuevas que presentaron sobre los existentes en esa época, la industria los aceptó con gran éxito desde su introducción. Esto obligó a las compañías mexicanas dedicadas a la manufactura de adhesivos industriales a empezar su estudio y producción en el año de 1952, partiendo de emulsiones -- importadas.

Fué en el mismo año de 1952 cuando estas emulsiones empezaron a producirse en el país, y en el presente momento existen siete plantas que las producen, contando en conjunto con una capacidad instalada mayor que la que el mercado requiere actualmente. Las emulsiones que éstas plantas producen son de calidad igual a las mejores importadas.

La primera compañía mexicana que utilizó las emulsiones de acetato de polivinilo para la fabricación de adhesivos, y -

que contribuyó en parte a crear la necesidad de que éstas se produjesen en el País, ha alcanzado en el presente momento una producción de pegamentos destinados a consumo industrial de una gran importancia, derivándose de esa producción una serie de problemas, entre los que sobresale el de una competencia -- que también crece. Esto último ha obligado a una reducción en los precios de venta, que se traduce en una reducción de las utilidades. El problema de lograr una baja sensible en los costos de producción es la razón que motiva el presente trabajo, que puede ser considerado como un ejemplo típico de la expansión de una pequeña industria de transformación, expansión que la obliga a tratar de autoabastecerse de una de sus principales materias primas, con el objeto de competir con mayor ventaja en el mercado.

Según lo expuesto, se comprende que la idea del presente trabajo es la de utilizar la producción total del reactor, para el consumo interno, así como el aprovechamiento de las instalaciones, equipo, laboratorio, organización y personal, con que dispone ésta compañía, a fin de lograr los costos más bajos que sea posible.

C A P I T U L O I

APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS EMULSIONES DE
ACETATO DE POLIVINILO.

Las emulsiones de acetato de polivinilo, gozan de grandes ventajas, que se derivan principalmente del alto porcentaje de sólidos que contienen y de la baja viscosidad que presentan si se comparan con una solución de acetato de polivinilo con el mismo porcentaje de sólidos; además al ser en la emulsión vehículo el agua, se eliminan los peligros de incendio ó intoxicación que presentan las soluciones de resina.

Las especificaciones que deben reunir las emulsiones de acetato de polivinilo, destinadas a consumo industrial son las siguientes:

Tabla No. I.1

Aspecto	similar a la leche.
Color.	blanco cremoso.
Olor.	ligero a ácido acético.
Peso específico.	de 1.180 a 1.191
Viscosidad a 20°C...	de 1500 a 25000 Ctps.
pH.	de 4.5 a 5.5
Tamaño de las partículas.	de 0.5 a 4.0 micras
Toxicidad.	ninguna.
% de monómero libre.	no mayor de 1%

Las emulsiones de acetato de polivinilo con las anteriores especificaciones producen los siguientes efectos:

Forman, al evaporarse el agua, películas que no tienen color y que no amarillean por la acción del calor del tiempo ni de los rayos ultravioleta.

Son compatibles completamente con el agua y con todos -- los tipos de plastificantes líquidos, además de que por agitación se les puede incorporar cualquier tipo de disolvente, polar o no polar, y miscible o no con agua.

Las películas que dejan las emulsiones de acetato de polivinilo al secarse son resistentes a la acción de los ácidos y álcalis diluidos, además de que no absorben gases ni cloro, -- propiedad de gran valor en los textiles.

Son muy estables al almacenamiento y está comprobado que, cuando se mantienen a cubierto del aire, se pueden guardar durante años conservando todas sus cualidades, aunque la estabilidad se pierde al sufrir la emulsión un congelamiento.

Soportan perfectamente la agitación mecánica violenta y prolongada.

No tienen tendencia a producir filamentos por la agitación. Esta propiedad es de la mayor importancia en los textiles y adhesivos.

El conjunto de las anteriores propiedades, hacen que estas emulsiones tengan los siguientes campos de consumo.

a).- TEXTILES.

Este fué el primer campo de consumo industrial que en -- nuestro País tuvieron las emulsiones de acetato de polivinilo y, debido a sus propiedades, han logrado un mercado que va en aumento constante. Las emulsiones de acetato de polivinilo se emplean en la industria textil por su fácil aplicación para -- acabados versátiles y económicos de las telas en los que, además de mejorar la presentación y las propiedades físicas, presentan numerosas ventajas que a continuación se resumen:

El género acabado no requiere polimerizarse posteriormente, como sucede cuando se emplean acabados a base de resinas -- de urea-formaldehído ó de urea-melamina.

Las telas ya tratadas son mucho más resistentes al lavado continuo que las no tratadas.

Se tiene una excelente adherencia sobre cualquier tipo de fibra.

Por ser inodoras, no comunican a las telas olores desagradables como sucede con las resinas de urea-formaldehído. -- Además no evitan la permeabilidad normal de una tela, como sucede con otros tipos de acabados.

No alteran en lo absoluto el tono de los colorantes del género.

Son económicas ya que los baños de emulsión, no llevan -

más de un 8% de concentración de sólidos.

Si la aplicación se efectuó correctamente, la tela trata da tiene por lo menos el doble de resistencia a la abrasión -- que una no tratada.

No absorben el cloro que normalmente contiene el agua potable usada en el lavado, y debido a esto aumentan la duración de la tela.

Puede indicarse, que la mayoría del consumo de emulsiones de acetato de polivinilo en ésta industria se destina al acabado de telas de algodón, aunque también se utilizan en acabados de lana y nylon.

b).- PINTURAS.

Los tipos de emulsiones que se utilizan en la manufactura de pinturas son básicamente los mismos que se emplean en textiles y adhesivos con la única variación de haberseles incorporado un plastificante líquido, tal como el estalato dibutílico. -- La razón del uso de plastificantes en las emulsiones destinadas a pinturas es que el acetato de polivinilo plastificado posee -- una mayor resistencia a los agentes atmosféricos.

Las aplicaciones de las pinturas a base de emulsiones de acetato de polivinilo son casi todas ellas para recubrimientos de paredes, ya sean éstas exteriores ó interiores. Las cualidades sobresalientes de las pinturas a base de estas emulsiones -- son las siguientes:

Se aplican fácilmente con brocha ó rodillo.

Se adelgazan con agua, y los útiles de aplicación se lavan fácilmente.

El recubrimiento de pintura seca en un máximo de cuatro -- horas sin que se produzcan olores molestos ó tóxicos. La película de pintura, una vez seca, es lavable y resistente a la -- acción de los agentes atmosféricos durante muchos años.

La película de pintura es permeable, lo que permite la -- transpiración en paredes húmedas, siendo ésta una ventaja sobre las pinturas tradicionales de cal y de resina en forma de esmalte, las cuales se desprenden y abolsan.

Las películas de pintura seca no poseen la tendencia a -- pulverizarse con el tiempo, como sucede con las de cal, ni a -- descascararse ó agrietarse como lo hacen las de resina en forma de esmalte, además de ser su vida útil mayor que la de estas -- últimas.

Debido al alto contenido de sólidos que tienen, generalmente una sola aplicación es suficiente para cubrir bien una -- pared.

c).- ADHESIVOS.

Esta aplicación es desde el punto de vista de la presente tesis la más importante, ya que según se mencionó en la introducción, la producción obtenida por el reactor se destinará totalmente a la producción de adhesivos.

Indiscutiblemente, en el presente momento las emulsiones de acetato de polivinilo son las materias primas de más importancia en la fabricación de pegamentos industriales. Desde su introducción a la fecha, su consumo industrial ha tenido un -- incremento muy grande, primero por las propiedades de las emulsiones, y segundo por la adhesividad nata del acetato de polivinilo sobre casi cualquier superficie, siendo únicamente las superficies recubiertas de derivados parafínicos refractarias a él.

Las principales ventajas de los adhesivos a base de emulsiones de acetato de polivinilo, destinados a consumo industrial, son las siguientes:

Baja viscosidad. Esta es necesaria en máquinas de alta-velocidad. (La cantidad de pegamento que toma un rodillo engomador es proporcional a la viscosidad del pegamento).

Bajo precio.-Aunque las emulsiones de acetato de polivinilo son relativamente caras, tienen la propiedad de ser compatibles con muchas substancias de bajo precio que sirvan de ---cargas, y que para muchas aplicaciones no representan un inconveniente.

No tienen tendencia a producir filamentos.- Esta es posiblemente la más importante propiedad que deba tener un pegamento de uso industrial, o sea no producir filamentos, sobre todo cuando el adhesivo se emplea para pegar objetos a gran velocidad. Los tipos convencionales de pegamentos a base de hidratos de carbono, proteínas y soluciones de resina sí presentan esta característica, y aunque son de un precio menor, esta sola característica limita su uso industrial.

Transparencia de película.- Al secar el pegamento, la película que éste deja es transparente, siendo esto de gran -- importancia para la presentación de múltiples artículos.

Las anteriores son las ventajas más importantes, que se logran con su empleo, y por ellas solas puede decirse que han sido creadas máquinas para el mejor aprovechamiento de todas sus cualidades. El uso de este tipo de adhesivos representa -- para la industria menores costos, principalmente por el aumento de velocidad que se logra, en los artículos que se van a -- pegar.

d).- ACABADOS SUPERFICIALES.

A muchos objetos de ornato o de consumo, a base de meta-

les no ferrosos, cerámica, cuero, papel, etc., con objeto de - mejorar su presentación, reciben un recubrimiento de estas --- emulsiones. El mercado de consumo para esta aplicación se pue de considerar de poca importancia.

SOLO LECTURA

C A P I T U L O I I

ESTUDIO DE MERCADO.

Según lo expresado en la introducción, la producción de emulsiones de acetato de polivinilo que se obtenga se destinará exclusivamente al consumo interno de una fábrica de adhesivos industriales. Por esta razón, el presente estudio se basa en el análisis del consumo interno de emulsiones de acetato de polivinilo de tres años a la fecha, y en la estimación del consumo probable en los próximos tres años.

El consumo interno de emulsiones de acetato de polivinilo, ha sido el siguiente:

Tabla No. II.1

Mes	Año	Consumo en Kgs.
Junio.....	1957	2700
Septiembre.....	1957	2540
Diciembre.....	1957	2852
Marzo.....	1958	4416
Junio.....	1958	5185
Septiembre.....	1958	5538
Diciembre.....	1958	4801
Marzo.....	1959	5860
Junio.....	1959	8032
Septiembre.....	1959	7330
Diciembre	1959	8945

Marzo 1960 10075
Junio..... 1960 11671

Utilizando los datos anteriores se obtuvo la siguiente -
ecuación, que permite tener datos aproximados de la tendencia-
que se puede esperar, sobre el consumo interno.

$$\text{Consumo en Kgs} = 2700 - 1549 T + 2833 T^2 + 68.75 T^3$$

En donde T es igual al periodo de Tiempo de tres meses.

Con la ecuación anterior, se obtiene un consumo probable
para el mes de junio de 1963, de 95300 Kg.

Desde su introducción los pegamentos a base de emulsio-
nes de acetato de polivinilo, han servido, lo. para substituir
adhesivos convencionales, y 2o. para la manufactura de nuevos-
productos. En el presente momento se puede considerar satis-
fecha la substitución de pegamentos de tipo convencional, y en
adelante, el incremento del consumo de éstos pegamentos será -
en la misma proporción en que se desarrolle la industria nacio-
nal que los utiliza. Por estos motivos puede estimarse que el
consumo probable de emulsiones de acetato de polivinilo, para
el mes de junio de 1963 será muy aproximadamente el doble, de-
lo consumido durante el mes de junio de 1960, ó sea aproxima-
mente 22000 Kgs., cifra que se tomará como base para el diseño
de el reactor y su equipo auxiliar.

El precio actual de los tipos de emulsiones de acetato -
de polivinilo, empleados en la manufactura de adhesivos es de
6.00 \$/Kg, para cantidades mayores de 200 Kg. Este precio se
mantiene por todos los fabricantes nacionales de emulsiones, -
según convenio existente entre ellos.

C A P I T U L O I I I

MATERIAS PRIMAS.

En general, para la obtención de polímeros en emulsión, se requiere del conjunto de cinco materias primas:

- 1o.- Monómero.
- 2o.- Activador.
- 3o.- Emulsionante.
- 4o.- Coloide protector.
- 5o.- Agua desmineralizada.

Y para la obtención industrial de emulsiones de acetato de polivinilo, estas son:

1o.- Monómero: Es el acetato de vinilo, líquido derivado del acetileno que se obtiene en fase gaseosa de la reacción entre el ácido acético y acetileno, en presencia de catalizadores de acetato de zinc ó cadmio.



En la reacción se producen pequeñas cantidades de acetona y acetaldehído, que se eliminan por destilación.

El acetato de vinilo recién formado, tiene poca tendencia a autopolimerizarse, siempre que se evite la presencia de luz solar, y que el recipiente que lo almacene no tenga óxidos metálicos; como en la práctica no siempre es posible cumplir estas condiciones, el monómero comercial se encuentra adicionado de pequeñas cantidades de substancias que tienen por objeto evitar su autopolimerización. Las substancias que mejores resultados producen son las siguientes:

Azufre en polvo.	Abietato de cobre.
Difenilamina.	Mercaptanos.
Sales de amonio.	Hidroquinona.

Al acetato de vinilo comercial, sólo se le adiciona --- 0.03% de difenilamina y 0.2 de hidroquinona.

Las propiedades físicas del acetato de vinilo comercial-
son las siguientes:

Tabla III.1

Temperatura de ebullición a 760 mm.....	72.5°C.
Temperatura de ebullición a 585 mm.....	66.0°C.
Presión de vapor a 25°C.....	90 mm
Punto de congelamiento.....	menor de -100°C.
Peso específico.....	0.9342
Índice de refracción.....	1.3956 a 20°C
Viscosidad Brookfield.....	0.432 Ctps. a 20°C
Solubilidad en agua a 20°C.....	2.4 %
Solubilidad del agua en el acetato de vinilo.	0.1 %
Calor de polimerización.....	21.3 Kcal/mol.
Calor de vaporización.....	90.5 cal/gr.
Calor de combustión.....	495 Kcal/mol
Calor específico.....	0.46 cal/gr
Olor.....	característico
Soluble en disolventes oxigenados y clorados.	
Insoluble en disolventes alifáticos y aromáticos.	

El acetato de vinilo no se produce en México; todo el -
que se utiliza por la industria nacional se importa de Europa-
y los Estados Unidos. Su precio puesto en el D.F., es de 6.00-
\$/Kg., en cantidades mayores de 200 Kgs.

2o.- **Activador:** Son varios los empleados para la obten-
ción de acetato de polivinilo. Todos ellos tienen como carac-
terística común el ser compuestos sobre oxigenados, que por --
acción del calor son capaces de producir radicales u oxígeno -
atómico, ó ambas cosas a la vez. Su probable acción sobre el
mecanismo de la reacción se discute en el capítulo V.

Los activadores más utilizados para esta polimerización,
en escala industrial, sólo son los siguientes:

Peróxido de Hidrógeno al 40 %	H_2O_2
Peróxido acético.	$(CH_3-CO)_2O_2$
Peróxido de benzofilo.	$(C_6H_5CO)_2O_2$
Persulfato de potasio.	$K_2S_2O_8$

El peróxido de hidrógeno es posiblemente el mejor activador para esta polimerización, pero presenta la desventaja de su inestabilidad al almacenaje; además es difícil de conseguir, y por consecuencia bastante caro.

El peróxido acético es un sólido cristalino, que en nuestro País sólo es posible obtener por importación directa, cosa que en la práctica presenta muchos inconvenientes. Industrialmente sólo en Alemania se usa.

Es el peróxido de benzofilo uno de los activadores más -- ampliamente utilizados en las polimerizaciones de acetato de -- vinilo en solución ó en masa, pero no en las de emulsión, debido a que no es soluble ni en el monómero, ni en el agua de la emulsión.

El persulfato de potasio, es el activador de más empleo -- en las polimerizaciones emulsivas en general por lo menos en el País; se presenta en cristales solubles en agua, que se obtienen por la electrólisis del sulfato de potasio en ácido sulfúrico.



Al igual que los activadores anteriores, el persulfato de potasio es un producto de importación del que se dispone en existencia constante, a un precio de 6.50 \$/Kg.

30.- Emulsionante: En general, puede decirse que es posible el uso de todos aquellos agentes tensoactivos que no reaccionen químicamente con el acetato de vinilo. Tal como su nombre lo indica, un emulsionante es aquella substancia que ayuda a la formación de una emulsión, ó sea a la dispersión homogénea de partículas muy pequeñas de un líquido en el seno de otro líquido, cuando ambos líquidos no son miscibles entre sí. En el presente caso, se tienen dos líquidos, acetato de vinilo y agua, cada uno muy poco soluble en el otro; si ambos se agitan prolonga y vigorosamente, se emulsiona el acetato de vinilo en el seno del agua, pero ésta emulsión es inestable y en breve tiempo se forman dos capas, la superior de acetato de vinilo que lleva en solución 0.1% de agua, y la inferior de agua con 2.4 % de acetato de vinilo disuelto. La separación anterior se evita -- por la adición previa de una pequeña cantidad de un agente tensoactivo a la agua de la emulsión.

Se comprende fácilmente que son muchos los agentes tenso activos que es posible emplear; su elección sólo está acondicio nada a la tensión superficial que se juzgue adecuada para el -- producto final.

Para las emulsiones destinadas a servir de materia prima en la fabricación de adhesivos, la experiencia ha demostrado -- que el emulsionante debe ser aniónico, siendo el de más amplio uso para sus buenas cualidades el éter fenílico del polietilenglicol, que tiene un precio en el D.F. de 29.65 \$/Kg.

4o.- Coloide protector: Antes de discutir los usados -- industrialmente, es necesario hacer las siguientes consideraciones:

Quando un sólido o líquido se dispersa homogéneamente, -- en partículas comprendidas entre 0.001 y 10.0 micras, en el seno de otro líquido ó gas que no son miscibles con las partículas dispersas, se obtiene una mezcla que recibe el nombre de -- coloide líquido ó coloide gaseoso, según sea el vehículo que -- soporta a las partículas dispersas. Los coloides líquidos se denominan simplemente coloides. Las partículas dispersas reciben el nombre de micelas; éstas micelas, entre otras muchas propiedades, presentan la de estar cargadas eléctricamente. Esta -- es la razón que permite a las micelas mantenerse suspendidas en el seno del vehículo que las soporta, ya que al tener todas --- ellas cargas del mismo signo tienden a repelerse y a mantenerse en un estado de movimiento constante, llamado movimiento browniano.

Se comprende que según sea la naturaleza de las micelas, -- así será la carga que adquieran éstas, positiva ó negativa, o bien no adquirir ninguna carga. Este último caso lo producen las substancias que puede considerarse que son realmente solubles en el vehículo, pero que poseen una molécula de muy alto -- peso molecular, de tal manera que al ponerse en solución, se -- quedan éstas como un soluto de moléculas gigantes, con un diámetro tal que cae en los límites de los coloides, y que en consecuencia se pueden considerar como coloides.

Quando las micelas se cargan eléctricamente el coloide -- recibe el nombre de coloide lióforo, y cuando permanecen sin -- adquirir ninguna carga el coloide se denomina coloide liófilo. Todos los coloides caen dentro de estos dos grupos, y las principales cualidades que distinguen a cada uno de ellos son las -- siguientes:

Coloides liófbos.

Son de baja viscosidad.

No son estables, y fácilmente precipitan por la acción de electrólitos, en forma irreversible.

No se gelatinizan

Las micelas se descubren en el ultramicroscopio.

Las micelas muestran atracción por campos eléctricos de signo contrario a su carga, ó sea electrólisis.

No cambian la tensión superficial del vehículo que los soporta.

Coloides liófilos.

Son de alta viscosidad.

Son muy estables, no se precipitan por la acción de electrólitos. Son reversibles y protegen a los coloides liófbos de la acción de los electrólitos.

Se gelatinizan.

Las micelas no se descubren en el ultramicroscopio.

Las micelas no presentan electrólisis.

Bajan la tensión superficial del vehículo, por lo cual forman espuma.

Las consideraciones anteriores se motivaron por el hecho de que primero se emulsiona el acetato de vinilo y son sus micelas las que se polimerizan sin perder su carácter de micelas (ó sea, que después de efectuada la polimerización el acetato de polivinilo queda en micelas), dando éstas últimas un coloide liófbos que según está dicho, es inestable debido a que la presencia de iones con carga contraria a la de ellas (electrólitos) es capaz de precipitarlas de la emulsión irreversiblemente. Este efecto se evita con la presencia de un coloide liófilo, al que industrialmente se le nombra coloide protector.

No es lo anterior el único efecto que produce el coloide protector sobre la emulsión de acetato de polivinilo; otra función que tienen es la de dar un determinado grado de viscosidad a la emulsión. Los coloides liófbos prácticamente no afectan la viscosidad del vehículo, que en este caso es el agua, la cual es demasiado baja para usarse con éxito en la manufactura de adhesivos, pero gracias al empleo de un coloide protector es posible aumentar la viscosidad de la emulsión hasta el punto necesario.

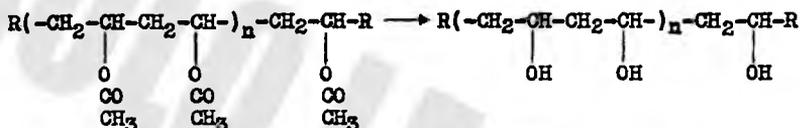
En la industria, en las polimerizaciones emulsivas del acetato de vinilo exclusivamente se emplean como coloides protectores los alcoholes polivinílicos, aunque sirven también la metil-celulosa, la g'ranetina, diversos tipos de almidón, etc. - Sus diversas características y propiedades no es posible discutir las en este trabajo, y sólo se discuten a continuación las cualidades de los alcoholes polivinílicos.

Los alcoholes polivinílicos son efectivos y versátiles - coloides protectores de las emulsiones, ya que tienen la característica, dado su carácter liofílico, de abatir la tensión superficial del agua, (sólo del agua, debido a ser exclusivamente solubles en ésta), y por lo tanto actúan también como emulsionantes; en realidad pueden considerarse como emulsionantes-auxiliares.

El único método de obtención de los alcoholes polivinílicos se basa en la hidrólisis de los ésteres polivinílicos, debido a que el alcohol vinílico no existe libre, ó mejor dicho su



vida es demasiado breve, ya que se transforma inmediatamente en acetaldehído. Industrialmente el único éster polivinílico que se emplea en su obtención es el acetato de vinilo.



En párrafos anteriores se ha mencionado la expresión de - alcoholes polivinílicos, que deberá entenderse en la siguiente forma: el alcohol polivinílico se obtiene por la hidrólisis de un éster polivinílico, éster que en realidad es una mezcla de cadenas polímeras de diferentes pesos moleculares; además, el grado de hidrólisis que la reacción alcance puede variar de 0 a 100%; la combinación de estos dos factores hace posible la obtención de una gama muy amplia de alcoholes polivinílicos, que se caracterizan por presentar muy diversos grados de viscosidad.

Los fabricantes de alcoholes polivinílicos, europeos y -- americanos, de común acuerdo han limitado la producción de --- ellos exclusivamente a diez tipos de características definidas, tipos que son equivalentes, los de un fabricante, con los de -- otro fabricante.

Para la obtención de emulsiones de acetato de polivinilo, sólo son interesantes dos tipos de ellos, uno de mediana viscosidad, y otro de alta viscosidad. Sus especificaciones son las siguientes:

Alcohol polivinílico.	Viscosidad en sol. ag. al 10%	% de hidrólisis	pH en sol. ag. al 4%
A	5000 Ctps.....	98 a 99	6 a 7
B	10000 Ctps.....	86 a 89	6 a 7

Los alcoholes polivinílicos son de fácil adquisición en el D.F., su precio en cualquiera de sus tipos es de 26.00\$/Kg.

50.- Agua desmineralizada: Es imprescindible; si no se emplea, no es posible obtener la emulsión de acetado de polivinilo, debido a los iones que el agua común contiene en mayor ó menor cantidad, y ni aún con la presencia de un coloide protector es posible lograr dicha emulsión.

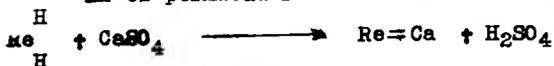
Para la obtención del agua desmineralizada que esta polimerización requiere, el método más adecuado, consiste en el empleo de resinas sintéticas permutadoras de iones. Gracias al auxilio de éstos permutadores se puede resolver de una manera rápida y económica, el problema de la eliminación de iones del agua. La permutación de iones consiste en la reacción de dichos iones con una sustancia natural o sintética que los absorbe, y liberando ésta a su vez, otro ion de carga igual. Si la sustancia permuta sólo cationes se llama permutador de cationes; si permuta aniones se nombra permutador de aniones. -- Las reacciones de permutación se realizan con enorme velocidad.

Los permutadores comerciales de iones son resinas sintéticas de polimerización que poseen grupos ácidos, o bien básicos, que son los que les imparten sus propiedades permutadoras. Su forma de presentación es como sólidos granulados, porosos, e insolubles en agua y disolventes orgánicos.

Para la desmineralización del agua, ésta debe hacerse pasar primeramente por un permutador de cationes y en seguida por otro de aniones. Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

Se supone agua conteniendo CaSO_4 .

En el permutador de cationes se tiene:



Y en el permutador de aniones:



Re = resina permutadora.

Las materias primas para la desmineralización del agua, en el presente caso resinas de origen sintético, lógicamente tienen una capacidad de permutación limitada; cuando se alcanza éste límite es posible volverlas a su forma primitiva, mediante las reacciones contrarias, siempre que esto se haga en presencia de un exceso muy grande de reactivos. Los reactivos

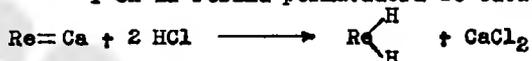
que se utilizan en las regeneraciones son, para la resina catiónica, ácido clorhídrico de 20% de concentración, y para la resina aniónica solución de hidróxido de sodio en igual concentración.

Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

En la resina permutadora de aniones:



Y en la resina permutadora de cationes:



Después de la regeneración, las resinas deben lavarse -- con suficiente agua desmineralizada.

De lo expuesto se desprende que las materias primas para la desmineralización del agua son: una resina permutadora de cationes; una resina permutadora de aniones; hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

Las resinas permutadoras de iones no se producen en el -- País; se importan de Europa y Norteamérica. Son varias las que se pueden utilizar; para el presente caso, después de efectuar una comparación de las cualidades de los tipos que existen en el mercado nacional, se eligieron resinas de origen europeo, -- debido a su menor costo y a la mayor capacidad de permutación -- por volúmen que otras similares de origen americano.

Las especificaciones de ellas son las siguientes:

Tabla No. III. 2

	Presenta cion	Densidad aparente.	Capacidad de permut.	Vida Util.
Permutadora de cationes.	granulado de 0.3 a 1 mm.	900 gr./lt.	22m ³ /h./m ³ res.	5años
Permutadora de aniones.	granulado de 0.3 a 1 mm	700 gr./lt	10m ³ /h.m ³ res.	5 años

Los precios de adquisición, de las materias primas anteriores son los siguientes:

- (") Resina permutadora de cationes: \$10.50/lto. de resina.
- (") Resina permutadora de aniones: \$22.00/lto. de resina.

Hidróxido de sodio (100%): \$ 4.20/Kg.

Acido clorhídrico (clase A):..... \$ 12.00/Kg.

Estas dos últimas materias primas son producidas en el --
País.

(*).- Las resinas permutadoras se venden por volumen (lto.)

SOLO LECTURA

CAPITULO IV

CAPACIDAD DEL EQUIPO.

La capacidad del equipo requerido está basada en los datos del consumo probable mensual de emulsiones, para el mes de junio de 1965, que se ha estimado en 22 toneladas. (Cap. II, - pag. 9), y en el número de días laborables al año, estimados - en 300.

De acuerdo con estos datos, resulta que el reactor deberá producir 264 toneladas, en 300 días.

La capacidad de producción de él reactor por día será de:

$$\frac{264 \text{ Ton.}}{300 \text{ días}} = 0.88 \text{ Ton./día.}$$

Además se requiere, para la producción anterior de emulsiones de acetato de polivinilo, de un equipo para la desmineralización de agua, con capacidad aproximada del 50%, de la producción diaria de emulsiones, que se puede considerar prácticamente de media tonelada por día de trabajo, y de dos o tres tanques de almacenamiento que den una reserva de agua mínima, para una semana de trabajo en previsión de alguna falla en el equipo desmineralizador. Según lo anterior, dichos tanques de almacenamiento deberán disponer de un volumen aproximado de 3000 litros.

La fábrica dispone de un tanque subterráneo para almacenamiento de agua cruda, con un volumen efectivo de 27000 litros, - por lo que se estima que no es preciso instalar otro ni aumentar la capacidad del actual.

No es necesaria la construcción de una instalación adicional para el almacenaje de las materias primas que el proceso necesita, ya que todas ellas se suministran en envases adecuados.

Para el inicio de la reacción, la emulsión de acetato de vinilo, debe calentarse a 80°C durante una hora aproximadamente, debido a esto se precisa de vapor de calentamiento. La fábrica cuenta en el presente momento, con dos calderas de 20 H.P. de capacidad cada una, siendo el consumo normal de vapor para la producción de pegamentos convencionales de únicamente 20 H.P. - de donde se deduce que no es necesaria la instalación de otra caldera.

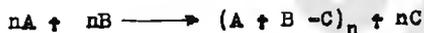
C A P I T U L O V.

PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION DEL ACETATO DE VINILO.

a).- GENERALIDADES.

Se dá el nombre de polímeros a todas aquellas substancias que tienen un peso molecular muy elevado, (generalmente entre 5000 y varios millones), que se han obtenido por reacción química partiendo de una ó más substancias de pesos moleculares relativamente bajos.

Son dos las formas de obtención de polímeros; la primera es por polimerización condensante, ó policondensación, que es la reacción por medio de la cual, se unen repetidamente dos moléculas diferentes (ó incluso iguales), llamadas substancias-monómeras, con formación repetida también de una substancia de constitución química sencilla, como agua, ácido clorhídrico, -- amoniaco, etc.



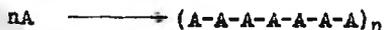
Este tipo de reacciones se producen por la acción del calor, y a fin de acelerarlas se agregan agentes condensantes, -- como ácidos ó bases; con el mismo objeto se procura eliminar -- los productos de constitución sencilla a medida que se forman, -- debido a que su presencia puede desplazar la reacción en sentido contrario.

El segundo método de obtención de polímeros, es por polimerización aditiva ó polimerización; recibe el nombre anterior la reacción por medio de la cual se combinan entre sí, un número muy grande de moléculas iguales, llamadas en conjunto monómeros, para formar otra de propiedades físicas y químicas diferentes, sin que se produzca la formación de ningún otro compuesto.



El nuevo compuesto que resulta, tiene igual composición centesimal que la substancia que la originó, su peso molecular es un múltiplo entero del peso molecular del monómero, y generalmente es posible lograr la reacción contraria por métodos -- adecuados.

Estas dos reacciones difieren totalmente entre sí, en su mecanismo y cinética. En el primer caso en cualquier momento de la reacción el producto es un compuesto bien definido, que va aumentando su peso molecular proporcionalmente al tiempo y la reacción puede detenerse en un momento deseado, estando el producto de la reacción constituido generalmente por cadenas di ó tridimensionales, pero no lineales, como sucede en el segundo caso. El estudio de su mecanismo y cinética salen del objeto del presente trabajo, ya que no intervienen en lo absoluto en la polimerización del acetato de vinilo, y por tal motivo no se discuten. El segundo caso, la polimerización aditiva, llamada simplemente polimerización, consiste en la sucesión muy rápida de cierto número de estados intermedios inestables, que conducen a un estado final estable, que está constituido por una cadena lineal de la substancia monómera.



Una vez iniciada la reacción, ésta continua hasta dar -- la molécula final, con la longitud o peso molecular que le corresponda, de acuerdo con las condiciones de trabajo previamente fijadas, o sea que las características del producto final -- están dadas antes de que la reacción de polimerización principie, por las condiciones de operación establecidas, y para variar las propiedades del polímero antes deben ser variadas dichas condiciones, como temperatura, presión, uso de activador, uso de solvente, etc. etc.

b).- ESTUDIO DE LA REACCION.

La polimerización del acetato de vinilo, es una polimerización aditiva, según se mencionó en el inciso anterior, las -- reacciones de polimerización se caracterizan por la presentación de estados inestables intermedios, que conducen a un estado ó -- producto final bien definido. Para su estudio, y de acuerdo -- con lo que conoce actualmente, éstos estados ó etapas de la polimerización son tres.

- 1a.- etapa: Iniciación de la reacción.
- 2a.- etapa: Propagación de la reacción.
- 3a.- etapa: Terminación de la reacción.

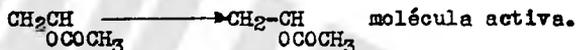
Cada etapa presenta reacciones definidas ó características, que prácticamente son iguales para todas las reacciones de polimerización.

Para la polimerización del acetato de vinilo, estas son:

Etapas de iniciación de la reacción. -- Para que una reacción de polimerización de principio, es condición imprescindible la existencia de moléculas de monómero activas, ó sea que --

se encuentren en un estado en el que se puedan considerar como verdaderos radicales libres; éstas moléculas o núcleos activos reaccionan con otra molécula de monómero no activo, produciendo un dímero activado, y éste a su vez reacciona con otra molécula de monómero, dando un trímero activado, y así sucesivamente; la activación no se pierde por estas adiciones, y en consecuencia la cadena crece por adición de moléculas del monómero, conservando siempre su carácter de radical libre, hasta alcanzar el peso molecular que le corresponda. Cuando durante el período de crecimiento, por alguna circunstancia, la cadena pierde su característica de radical libre, la reacción termina. Todas estas reacciones se estiman que suceden en una fracción de segundo, a partir del instante en que se tiene un radical libre, de la sustancia monómera. Este es el motivo, por el que se ha dicho que la polimerización es la sucesión de una serie de reacciones intermedias inestables, ya que ésta ocurre entre radicales libres (inestables) y moléculas estables.

La activación de un monómero se produce por la adición de energía, en forma de calor ó de luz (de preferencia ultravioleta).



El acetato de vinilo comercial, en éste caso, se encuentra adicionado de sustancias que tienen por objeto evitar que se autoactive, por lo que la cantidad de energía que la activación requiere debe ser suministrada en un lapso de tiempo mayor. Para evitar el fenómeno anterior, industrialmente se hace uso de sustancias que bajan la energía que requiere la activación y que en consecuencia acortan el tiempo de la reacción de polimerización.

En el caso de la polimerización en general, las sustancias que sirven para bajar la energía de activación, no pueden ser consideradas como verdaderos catalizadores, debido a que no cumplen con la condición de tomar parte en la reacción, cosa que si hacen éstas, por lo que el nombre correcto que les corresponde es el de sustancias activadoras; debe hacerse la aclaración de que en la industria y el comercio, a dichas sustancias se les denomina catalizadores, cosa que en realidad no son.

Los activadores de polimerización, son de dos tipos:

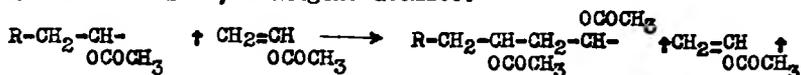
- 1).- Compuestos que por la acción del calor producen radicales libres.
- 2).- Compuestos que por la acción del calor producen oxígeno atómico.

La acción de ambos se basa en que la energía y el tiempo que necesitan para dar radicales libres u oxígeno atómico es -

En esta parte de la reacción se presentan teóricamente los posibles formas de crecimiento de la cadena del polímero.

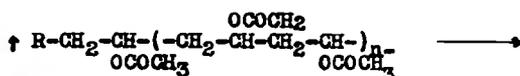
Crecimiento de cabeza con cola:

R radical libre, u oxígeno atómico.



núcleo activo.

dímero activado.



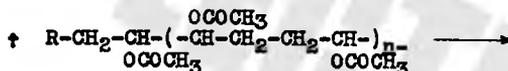
cadena de polímero activado.

O crecimiento de cabeza con cabeza.



núcleo activo.

dímero activado.



cadena de polímero activado.

Estudios recientes, han demostrado que el crecimiento de la cadena en forma de cabeza con cola, es la que ocurre en el caso del acetato de vinilo.

El calor desprendido en esta etapa de la reacción, se debe al cambio de una doble ligadura a una ligadura simple, que ocurre entre los átomos de carbono, según se aprecia en las reacciones anteriores. La forma de unión C=C alifática se estima que tiene un calor de formación aproximado de 100 Kcal./mol, y la forma de unión C-C alifática, tiene un calor de formación de 70 Kcal/mol; el cambio de forma de unión motiva una liberación de calor teórica de $100 - 70 = 30$ Kcal/mol.

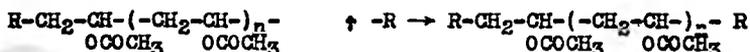
El calor que se libera durante la polimerización del acetato de vinilo, es de 21.3 Kcal./mol; la diferencia respecto al calor teórico que debe producirse se supone que se consume para la activación de moléculas del monómero, ó sea, que el mismo calor que se desprende en esta segunda etapa, contribuye al desarrollo de la primera etapa de la polimerización.

Esta etapa de la polimerización ocurre a una gran velocidad.

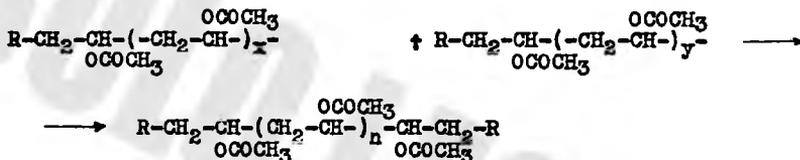
dad, y se piensa que la reacción completa transcurre en una -- fracción de segundo.

Etapas de terminación de la reacción.- Tres son las formas mediante las cuales terminan las reacciones de polimerización.

La primera es por la adición de otro radical activador al extremo de una cadena en crecimiento.

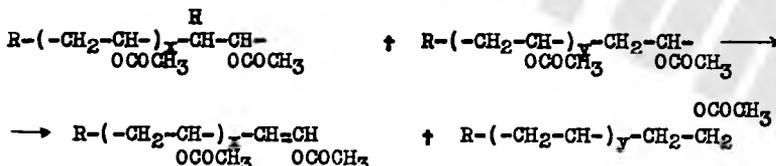


La segunda consiste en la adición de dos cadenas en crecimiento.



$$x + y = n$$

La tercera forma de terminación de la reacción, consiste en la formación de dos cadenas de polímero, una saturada y la otra no, causadas por el desequilibrio de dos cadenas en crecimiento.



Estas tres formas de terminación de la reacción de polimerización se efectúan en la práctica. La primera posibilidad aumenta por una mayor concentración de activador en el sistema, aunque, por otra parte, mientras más alta sea dicha concentración mayor será la velocidad con que transcurra la reacción, debido al aumento de radicales libres en el sistema; los polímeros obtenidos con una alta concentración presentan bajo peso molecular, ya que el activador por una parte inicia la reacción y por otra suministra los elementos necesarios para impedir la propagación de dicha reacción. En las emulsiones de acetato de polivinilo, es necesario que éste tenga un alto peso molecular, por lo cual se sacrifica la velocidad de activación, manteniendo lo más baja posible la concentración de activador.

En conclusión puede decirse:

10.- Mantener baja la concentración de activador, ayuda a la obtención de cadenas de polímeros de alto peso molecular, pero la tercera posibilidad de terminación de la cadena muestra, que en realidad se producen simultáneamente cadenas de menor peso molecular, por lo que es posible afirmar que un polímero es una sustancia que está formada por cadenas de muy diferente longitud, y en consecuencia muy diferentes pesos moleculares; cuando se menciona la expresión peso molecular de un polímero, debe ser entendida como peso molecular medio ó promedio.

20.- Las reacciones de polimerización, no pueden ser analizadas termodinámicamente, principalmente porque no es posible la determinación exacta del compuesto formado.

30.- Efectuar una polimerización requiere primeramente la activación del monómero, generalmente a través de calor y con el auxilio de una sustancia activadora. La cantidad y el tiempo en que se suministre el calor son completamente variables para cada caso, y están en función del tipo y concentración del activador que se use. La temperatura de calentamiento sólo está limitada por la temperatura de ebullición ó de descomposición del monómero; la variación de las anteriores condiciones permite obtener diferentes polímeros, a partir de un mismo monómero.

40.- La reacción presenta una de crecimiento ó propagación, en que es espontánea y fuertemente exotérmica.

50.- El peso molecular medio de los polímeros formados no está influido por la concentración del monómero.

Con el estudio anterior de la reacción, se comprenden mejor las técnicas industriales de polimerización, que son las tres siguientes:

Polimerización en masa.

Polimerización en solución.

Polimerización en emulsión.

Polimerización en masa.- Es la técnica más sencilla, - consiste en adicionar al monómero el activador correspondiente. Este procedimiento presenta la ventaja sobre los otros dos, de dar polímeros de magníficas cualidades ópticas, cuando esto se necesita. Pero presenta la desventaja de que el calor desprendido por la reacción no puede eliminarse eficazmente, ya que a medida que la reacción transcurre, el producto aumenta grandemente su viscosidad, lo cual vuelve difícil la agitación, y por consiguiente la transmisión del calor. Además el polímero que se obtiene es de bajo peso molecular, ya que el fuerte calenta-

miento que sufre la masa reaccionante, favorece la terminación de las cadenas por doble ligadura, terminación que es altamente favorecida por la alta temperatura.

El método anterior de polimerización, se emplea poco, debido a los inconvenientes citados.

Polimerización en solución.- La dificultad de eliminar el calor desprendido por las reacciones de polimerización, se resuelve disolviendo el monómero en algún solvente adecuado, -- así el calor desprendido lo absorbe y transmite el solvente, a un medio adecuado de enfriamiento; la reacción ocurre de una manera más suave, produciéndose polímeros de peso molecular medio mayor, que los que resultan de la polimerización en masa.

Generalmente el solvente del monómero lo es también del polímero, y a medida que la reacción transcurre, el polímero al irse disolviendo va aumentando la viscosidad de la solución, haciendo más difícil la eficaz eliminación del calor, por lo cual la concentración del monómero deberá ser relativamente baja, (para el caso del acetato de vinilo rara vez es mayor de -- 30%), ya que el aumento creado en la viscosidad al disolverse el polímero, da soluciones que no siempre encuentran mercado. -- Por otra parte el costo unitario del producto es mayor, debido al uso de solvente, y a que la eficiencia de la reacción es la menor de los tres métodos.

Polimerización en emulsión.- Las desventajas de los dos procedimientos anteriores, se eliminan con el empleo de éste -- método. El calor de la reacción se elimina por medio del agua que sirve de vehículo a la emulsión, lográndose con esto mantener la temperatura de la reacción relativamente baja, por lo -- que el polímero que resulta presenta un peso molecular medio -- más elevado que los similares obtenidos con alguno de los dos -- métodos anteriores. Además el sistema de polimerización en -- emulsión permite lograr mayores concentraciones de producto que el sistema de polimerización en solución, debido a que el polímero no es soluble en el agua que actúa de vehículo. Por estas ventajas la mayoría de las polimerizaciones industriales se -- efectúan en emulsión.

La técnica general para las polimerizaciones en emulsión -- consiste de dos etapas; en la etapa A, se solubilizan el ó los -- coloides protectores, el agente emulsionante, y el activador. -- En la etapa B se adiciona el monómero con agitación enérgica si -- simultánea para producir la emulsión. Lograda ésta se procede a -- calentar hasta unos 5 ó 10°C menos de la temperatura de ebullición del agua, para lograr la activación de la reacción; la -- temperatura anterior se sostiene aproximadamente durante una hora. A partir del momento en que se logra la activación, la reacción -- se vuelve fuertemente exotérmica, por lo cual se debe refrigerar -- el reactor, para que la temperatura se mantenga abajo de la -- de ebullición del agua, pero por arriba de la de ebullición del -- monómero; por esta razón el reactor debe contar con un refrige-

rante de reflujo que, aparte de evitar la pérdida del monómero, contribuye a la eliminación de una parte del calor de la reacción, a través del calor latente de vaporización del monómero.

La técnica anterior está ya en desuso, y se ha substituído por una variación de ella más racional, que es con la que -- hoy día se obtienen todas las emulsiones de acetato de polivinilo.

Las reacciones de polimerización desprenden calor, si se adiciona de una vez todo el monómero (50%), el calor de la reacción se libera de una manera rápida, que no siempre es posible eliminar eficazmente al operar en escala industrial. La modificación de la técnica de polimerización anterior es la siguiente:

Se inicia la reacción siguiendo los pasos de la etapa A, y durante la etapa B, sólo una parte del monómero correspondiente se adiciona, p.ej. un 10% del total; se calienta hasta activación y una vez logrado esto, se procede a la adición del resto de monómero en un tiempo grande, y de una manera continua. Al efectuar la polimerización en esta forma se consigue un control más fácil de la temperatura, por lo que prácticamente se puede mantener la temperatura constante durante el curso de la reacción. El calor desprendido se elimina a través del calor de -- vaporización del acetato de vinilo, en el condensador de reflujo, y aunque en valor es el mismo, éste se distribuye en un --- tiempo mayor, por lo cual su disipación es más fácil. Por otra parte el monómero que se va adicionando al entrar relativamente frío al sistema contribuye al mejor enfriamiento.

La duración del proceso, cuando se sigue la técnica anterior se puede prolongar todo lo que sea necesario para lograr-- una emulsión de polímero de características determinadas.

Esta última técnica de polimerización en emulsión será la que se siga para la obtención de las emulsiones de acetato de polivinilo que han motivado el presente trabajo.

c).- FACTORES CON INFLUENCIA EN EL PROCESO.

Los factores que influyen en el proceso de polimerización en emulsión, se pueden dividir en: los que tienen influencia sobre la emulsión, y los que influyen sobre la reacción de polimerización.

Los factores que influyen sobre la emulsión, son los siguientes:

Uso de agente emulsionante.-

Es necesario a fin de lograr que la emulsión sea estable; cuando se prescinde de su uso, la polimerización en emulsión se logra también, pero ésta se precipita irreversiblemente al cesar la agitación mecánica.

Las características del agente emulsionante, están ligadas en gran parte, con la tensión superficial de la emulsión -- final, de acuerdo con la aplicación a que se destine. De manera general, el agente emulsionante debe reunir los siguientes requisitos:

No reaccionar químicamente con el monómero, y ser estable a la temperatura de trabajo, además de no volatilizarse.

Su acción emulsiva debe ser de igual efectividad con el monómero, y con el polímero.

Agitación.-

Es imprescindible, ya que su acción forma la emulsión, (el agente emulsionante la hace estable, pero no la forma). La velocidad de agitación es la que determina el tamaño de la micela."

Presencia de iones.-

Sólo son perjudiciales los que tienen carga electronegativa, principalmente los llamados complejos, que tienen una fuerte influencia precipitante sobre la emulsión. Se ha observado que la presencia de iones H en pequeña concentración ayuda a una mejor estabilización de las emulsiones de acetato de polivinilo, debido a que las micelas de este último presentan cargas electropositivas. Para que la concentración de iones H sea -- benéfica a la emulsión debe estar dentro de ciertos límites, -- fijados por un pH de 4.5 a 5.5; para lograr esto, se adicionan a la emulsión sustancias alcalinas de acción suave como NaHCO_3 ó Na_2HPO_4 , en pequeñas cantidades, y únicamente si esto es ---- realmente necesario.

Coloide protector.-

La acción del coloide protector sobre la emulsión, es tri ple. Primero, actúa como un emulsionante auxiliar, segundo, evita dentro de ciertos límites la precipitación de la emulsión, -- por la presencia de electrólitos, ó por alguna impureza, ya sea durante la reacción ó durante su uso; y tercero, fija la viscosidad de la emulsión de acetato de polivinilo. Sin embargo debe aclararse que su presencia no es necesaria para la formación de la emulsión ni para la estabilidad de ésta, aunque sí aumenta notablemente esta última propiedad.

Los factores que influyen sobre la reacción de polimerización, son los siguientes:

Concentración del activador.-

Mientras más alta sea la concentración del activador en el sistema, con mayor rapidez sucederá la reacción de polimeri

zación, pero los productos obtenidos presentan bajo peso molecular promedio; lo contrario, una baja concentración de activador es favorable para la obtención de polímeros de alto peso molecular medio, los cuales en el caso de utilizarse como materia prima en la fabricación de adhesivos industriales, son los que mejores resultados producen.

Temperatura.-

El estudio de las etapas en que se desarrolla la reacción de polimerización (Pág. 21), nos indica:

1).- En la etapa de activación, una temperatura alta es favorable para la producción de núcleos activados; la temperatura baja retarda dicha producción. El límite de temperatura, en el caso de la polimerización emulsiva, debe ser inferior a las temperaturas de ebullición de el monómero ó del vehículo de la emulsión. Si se sobrepasa alguna de las temperaturas anteriores el reactor debe contar con un condensador de reflujo.

2).- En la etapa de propagación ó crecimiento, una temperatura elevada es perjudicial, cuando se requiere un producto de alto peso molecular medio. En el caso de la polimerización en emulsión, los productos que se obtienen siempre presentan alto peso molecular, ya que la temperatura rara vez pasa de 85°C.

Agitación.-

Su efecto sobre la reacción de polimerización en sí, se reduce solamente a una mejor eliminación del calor que la reacción produce.

Concentración del monómero.-

La velocidad de reacción en el caso de la polimerización (sea en masa, en solución, ó en emulsión), no está afectada por la concentración del monómero, sino exclusivamente por la concentración del activador en el sistema.

Tiempo.-

1).- Tiempo de reacción. En el presente caso, el tiempo de reacción debe considerarse como una constante ya que, según lo expuesto en el estudio de la reacción (Pág.21). se deduce que no es posible efectuar un estudio cinético de ella. Lo único que se conoce actualmente acerca del tiempo de reacción en el caso de las polimerizaciones, es que estas se verifican en una fracción de segundo sin poder fijar su valor, a partir del-

instante en que se produce un núcleo activo.

2).- Tiempo de activación. Es una variable, que exclusivamente por medición experimental puede fijarse. El tiempo de activación está íntimamente ligado con la concentración de activador, y la temperatura a que se caliente el sistema. En el caso de las emulsiones de acetato de polivinilo, cuando la temperatura se fija a unos 80°C, este tiempo oscila entre 0.5 y 1.5 horas. Debe entenderse claramente, que no todas las moléculas-- (de las teóricas a activar), se activan al mismo tiempo, sino -- que al final del lapso de tiempo conocido como tiempo de activación, la reacción empieza a desprender suficiente calor para -- que esta prosiga por sí sola.

3).- Tiempo de adición del acetato de vinilo. Están explicadas las razones por las cuales se va a seguir la técnica de -- polimerización en emulsión, descrita en las páginas 27 y 28 ; el tiempo de adición del acetato de vinilo sobre la emulsión (formada únicamente con un 10% de él), es el valor que puede oscilar dentro de límites muy amplios. Industrialmente este tiempo de -- adición se hace entre 3 y 5 horas. Un tiempo menor vuelve la -- reacción muy exotérmica, y un tiempo mayor no representa ventaja.

d).- CONDICIONES DE OPERACION.

El estudio de la reacción y los factores que influyen en el proceso permiten por sí solos, tener una idea general de las condiciones de operación. Es evidente que en el proceso de polimerización, y más aún en el de polimerización en emulsión, son muchos los factores que influyen, y que la variación de ellos -- en menor ó mayor grado se traduce en productos diferentes.

En el inciso anterior está discutida la influencia teórica que sobre la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, presenta cada una de las posibles variables que a ésta afectan.

Con el objeto de conocer la influencia real que sobre el curso de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo presentan los diversos factores que en ella intervienen, y de disponer de los datos que los dos siguientes capítulos requieren, se efectuaron en escala de laboratorio, las siguientes polimerizaciones emulsivas de acetato de vinilo. Es conveniente aclarar, -- que para el desarrollo de este tipo de polimerizaciones, no se dispone de literatura debido a que estos datos son considerados -- confidenciales por las empresas, nacionales y extranjeras, que -- se dedican a estas actividades, y este punto específico no se -- trata en la literatura especializada.

Las condiciones de operación para las polimerizaciones citadas fueron las siguientes:

Se mantuvo constante:

La velocidad de agitación a 120 r.p.m.

El % inicial de acetato de vinilo: 5.3 sobre la emulsión.

El % total de acetato de vinilo: 53.1 sobre la emulsión.

El % de alcoholes polivinílicos: 1.395 sobre la emulsión.

El % de NaHCO_3 ; (que se empleó para tener un pH aprox. de 4.5) : 0.350

La temperatura de activación a 70°C.

La temperatura de operación a un máximo de 80°C.

La parte del proceso descrita como A, que consistió en:

En un matraz de tres bocas, sobre el agua total, se adicionaron al mismo tiempo los alcoholes polivinílicos, el emulsionante y el bicarbonato, y se agitó con calentamiento en baño de maría a 70°C. a fin de disminuir el tiempo de disolución de los alcoholes polivinílicos; cuando esto se logró, se enfrió a 50°C, se cargó la primera porción de activador, y en seguida la primera parte de acetato de vinilo; se elevó la temperatura a 70°C., y cuando esta sufrió una elevación brusca se procedió a regular el gasto de agua de enfriamiento en el refrigerante de reflujo, a fin de mantener la temperatura en los límites de 76° a 80°C. A partir del momento anterior se procedió a la adición continua, gota a gota, de la segunda porción de acetato de vinilo, según las condiciones particulares de cada prueba.

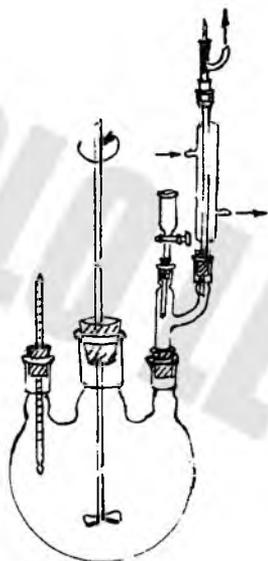


FIGURA No. 1

Equipo de laboratorio para el desarrollo de las polimerizaciones.

Las formulaciones de las polimerizaciones en emulsión efectuadas, son las siguientes:

MATERIAS PRIMAS	No. de prueba						
	1	2	3	4	5	6	7
Agua desmineralizada.	45.100	45.100	45.146	44.896	44.896	44.850	44.850
Acetato de vinilo 1a. parte.	5.300	5.300	5.300	5.300	5.300	5.300	5.300
Emulsionante no ionico.	0.250	0.250	0.250	0.500	0.500	0.500	0.500
Activador (K ₂ S ₂ O ₈) 1a. parte.	0.092	0.092	0.046	0.046	0.046	0.092	0.092
Activador (K ₂ S ₂ O ₈) 2a. parte.	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028
NaHCO ₃	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
Alcohol polivinilico A	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800
Alcohol polivinilico B	0.595	0.595	0.595	0.595	0.595	0.595	0.595
Acetato de vinilo 2a. parte.	47.800 100.000%						

Todas las pruebas en: % peso.

Tiempos de adición de las materias primas, para cada una de las pruebas:

Para todas las pruebas, el tiempo de la etapa A del proceso fué constante, con un valor de 1.15 horas. Igualmente al final de las reacciones, hubo dos periodos de tiempo constantes, el primero de media hora para que la reacción terminase, y el segundo del mismo valor, para enfriar la emulsión obtenida.

Para cada una de las pruebas, el tiempo de adición de la segunda porción de acetato de vinilo:

Tabla No. V. 2

Prueba No.	Tiempo adición 2a. parte acetato de vinilo.	Tiempo total.
1	4.00 horas.	6.15 horas.
2	3.20 horas.	5.35 horas.
3	2.45 horas.	5.00 horas.
4	2.45 horas.	5.00 horas.
5	2.45 horas.	5.00 horas.
6	4.40 horas.	6.55 horas.
7	3.30 horas.	5.45 horas.

Técnica de adición de las materias primas, en la etapa B de las reacciones:

Tabla V - 3

Prueba No.	2a. parte del activador.	Emulsionante.
1	Se adicionó 1 hora después de iniciada la etapa B.	Adicionado todo en la etapa A.
2	Igual que la prueba 1.	Igual que la prueba 1.
3	Igual que la prueba 1.	Ig. que la Prb. 1
4	Se emulsionó en la 2a. parte de acetato de vinilo.	La mitad del emulsionante se mezcló con la 2a. parte de acetato de vinilo.

Prueba No.	2a.parte del activador	Emulsionante.
5	Igual que la prueba 1.	Igual que la --- prueba 4.
6	Igual que la prueba 4.	Igual que la --- prueba 4.
7	Igual que la prueba 1.	Igual que la --- prueba 4.

Características de las emulsiones de acetato de polivinilo obtenidas:

Tabla No. V-4

Prueba No.	Viscosidad en Ctps.	Tamaño de partícula.	pH	Transparencia de la película - seca.	Aspecto - al tacto.
1	2300	de 0.5 a 2.5	4.5	A	A
2	2100	de 0.5 a 2.5	4.5	A	A
3	900	de 0.5 a 2.5	4.6	C	A
4	520	no se determinó.	4.6	C	C
5	680	de 0.5 a 2.5	4.6	B	B
6	5600	de 0.5 a 2.5	4.5	C	C
7	5200	de 0.5 a 2.5	4.5	B	A

Técnica utilizada para la determinación de las características anteriores:

Tabla V-5

Viscosidad.- Medida en viscosímetro de rotación Brookfield a - 20°C.

Tamaño de - partícula.- Medida con rejilla graduada en microscopio óptico.

pH.- Tomado en potenciómetro.

película
seca.-

Es una medida empírica que se efectúa esparciendo - sobre un cristal la emulsión, y dejando secar ésta. las anotaciones de la tabla anterior significan:

- A - Película seca transparente.
- B - Película seca semitransparente.
- C - Película seca opaca.

Aspecto-

al tacto.- Esta prueba es también empírica; se basa en el tacto del operador que la efectúa. Las anotaciones de la - tabla anterior significan:

- A - Bueno.
- B - Regular.
- C - Malo (con grumos).

Las dos últimas pruebas, se efectúan en todas las emul--- siones de acetato de polivinilo destinadas a servir de materia- prima para la obtención de adhesivos, ya que son de la mayor -- importancia.

Interpretación de los resultados de la tabla V-4.

1).- Viscosidad.

Las pruebas con igual formulación 1,2, y 6,7, respectiva- mente, muestran que al prolongarse el tiempo de adición del ace- tato de vinilo, se obtienen productos de mayor viscosidad, (1 - vs. 2 y 6 vs.7). Los resultados de las pruebas 3,4, y 5, indi- can que siendo el tiempo constante, éste no es la única varia- ble que influye, ya que la técnica de adición de las materias - primas es también importante. Además la técnica de adición, com- binada con un aumento de emulsionante se traduce en productos- de una mayor viscosidad, según lo demuestran las pruebas 6 y 7, los resultados particulares de las pruebas 3,4 y 5, se interpre- tan en el sentido de que es mayor la influencia de la técnica - de adición de las materias primas, que la causada por el emul- sionante; cuando el tiempo de adición de la 2a. parte del ace- tato de vinilo es constante, se confirma lo anterior al obser- var que la prueba 3, teniendo la mitad del emulsionante de las- pruebas 4 y 5, es la más alta en viscosidad de las de éste gru- po.

Lo anterior indica. que para la obtención de emulsiones - de acetato de polivinilo, debe seguirse la técnica de la prueba No. 6, que para este punto en especial fué la de mejores resul- tados.

2).- Tamaño de partícula.

El tamaño de partícula se encontró constante en todas las pruebas. La cantidad de emulsionante en las pruebas 1,2,3, fué

la mitad del adicionado a las pruebas 5,6, y 7 despectivamente; esto confirma que el tamaño de partícula es función de la velocidad de agitación, ya que en todas las pruebas ésta se mantuvo constante.

3).- pH.

Los valores de pH obtenidos son prácticamente constantes. Su acción se limita a la estabilidad de la emulsión, en éstas--pruebas todas resultaron estables.

4).- Transparencia de la película seca.-

La transparencia de la película seca de acetato de polivinilo es de una importancia muy grande en la fabricación de adhesivos industriales. Por sí sola ésta cualidad es la que determina el consumo de una emulsión sobre otra de iguales propiedades.

De las siete pruebas mencionadas, únicamente las No. 1 y 2 mostraron transparencia, el resto de las películas resultaron opacas ó semiopacas; esto se interpreta en el sentido de que la técnica de adición de las materias primas, es la que determina que la película sea ó no transparente. El tiempo de adición de la segunda parte del acetato de vinilo total, también es importante para esto, la técnica de la prueba 3, fué igual a las de las pruebas 1 y 2, sin embargo la película seca de ésta emulsión resultó opaca, (posiblemente porque el peso molecular medio resultó menor, al ser más rápida la edición del monómero).

5).- Aspecto al tacto.-

Esta propiedad al igual que la anterior, es de mucha importancia. Las pruebas No. 1, 2, y 3, fueron las únicas que pasaron satisfactoriamente esta prueba, lo cual indica que un buen tacto se consigue por la adición completa del emulsionante en la etapa A del proceso, ya que la adición en partes favorece la formación de pequeños grumos.

CONCLUSIONES.-

Para la obtención de emulsiones de acetato de polivinilo, destinadas a servir de materia prima a la fabricación de pegamentos industriales, se recomiendan las siguientes condiciones de operación, basadas en los resultados que se obtuvieron en las pruebas anteriores.

10.- Preparar la etapa A del proceso, con la siguiente técnica. Sobre el agua desmineralizada cargada en primer lugar en el reactor, cárguense los alcoholes polivinílicos, y la cantidad total de agente emulsionante, calentando con agitación a 120 r.p.m., a 70°C. aproximadamente. Solubilizado

el coloide protector, adicionar la primera parte del activador y el bicarbonato de sodio, y a continuación la primera parte del acetato de vinilo; contínuese calentando a 70°C. a fin de que la reacción se active, y en el momento en que la temperatura se eleve, procédase a la adición continua de la segunda porción del acetato de vinilo.

- 20.- A partir del momento en que la reacción esté activada, - manténgase la temperatura entre 76° y 80°C. por medio de un sistema de enfriamiento adecuado.
- 30.- Adicionar la segunda parte del activador una hora después de empezarse la adición de la segunda parte de acetato -- de vinilo.
- 40.- La segunda porción de acetato de vinilo adiciónese en un tiempo de cuatro horas.
- 50.- Al acabar el tiempo anterior, el condensador de reflujo - debe dejarse trabajando una media hora con objeto de que la reacción termine.
- 60.- Terminada la reacción (una baja en la temperatura lo indica), enfríese la emulsión y descárguese.
- 70.- Para los fines de cálculo de los siguientes capítulos, em pléese la fórmula de la prueba No. 1.

Nota.- Si fuese necesaria la obtención de una emulsión de una - mayor viscosidad, se logra sin variar las condiciones -- anteriores, modificando las concentraciones de alcoholes polivinílicos.

C A P I T U L O V I

DISEÑO DEL REACTOR Y EQUIPO AUXILIAR.

Tres son los factores que deben considerarse, en el diseño de un equipo para uso industrial:

- 1.- Factores técnicos.
- 2.- Factores económicos.
- 3.- Factores comerciales.

Los factores técnicos se auxilian de los económicos y -- comerciales. El estudio de estos dos últimos, es lo que determina si un proceso es o no costeable. En el presente caso, -- los factores de tipo comercial, se encuentran discutidos en el Capítulo II; y el estudio de los factores económicos se hace -- en el siguiente Capítulo.

El diseño del reactor desde el punto de vista técnico -- consiste en el uso combinado de la estequiometría, operaciones unitarias, y las condiciones de operación del proceso, con el fin de lograr el mejor aprovechamiento de la energía que en él intervenga.

La idea básica del presente capítulo, comprende sólo el desarrollo de un diseño preliminar, que se basa en el equipo y material que se puede adquirir en el País en el momento actual.

La figura No. 2, muestra el diagrama del proceso de polimerización en emulsión del acetato de vinilo.

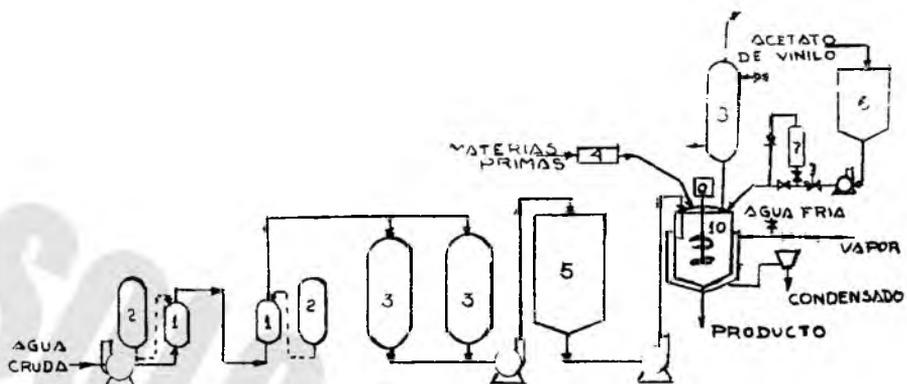


Figura No. 2

En donde:

- 1.1.- Desmineralizadores de agua cruda.
- 2.2.- Tanques para las soluciones regeneradoras de resinas.
- 3.3.- Tanques de almacenamiento de agua desmineralizada.
- 4.- Báscula pesadora de materias primas.
- 5.- Tanque dosificador de agua desmineralizada.
- 6.- Tanque dosificador de acetato de vinilo.
- 7.- Rotámetro dosificador de acetato de vinilo.
- 8.- Condensador de reflujo.
- 9.- Agitador.
- 10.- Reactor.

DISEÑO DEL REACTOR.

a).- Materiales de construcción.-

La selección de los materiales de construcción, está dada por las propiedades fisicoquímicas de las materias primas, ó de los productos, que se localicen en cada parte del equipo.

En este caso puede considerarse que ninguna de las materias primas ni de los productos, presenta propiedades corrosivas. Sin embargo en el cuerpo del reactor, se usará acero inoxidable del No. 304, por las siguientes razones:

1o.- Por facilidad de limpieza.

2o.- Para tener la seguridad de que las emulsiones de acetato de polivinilo que en él se obtengan no se contaminen con la presencia de óxidos, en caso de usarse fierro, ó cobre. En el primer caso, los óxidos de fierro pueden precipitar la emulsión, y en caso de los óxidos de cobre, su sola presencia es suficiente para que la reacción no se efectúe, ya que todos los compuestos de cobre son fuertes inhibidores. en este tipo de polimerización. Además el uso de acero inoxidable, se traduce en el logro de emulsiones de cualidades y propiedades semejantes a las obtenidas en el laboratorio con equipo de cristal.

b).- Balance de materiales.

El reactor con su equipo auxiliar deberá tener una capacidad de producción, de 880 Kgs./día de trabajo, según se estableció en el Capítulo IV.

La eficiencia de la reacción se estima en 98 %.

Por lo que deben cargarse al reactor: $\frac{880}{0.98} = 897$ Kgs.-

de materias primas.

El valor anterior, puede considerarse como 900 Kgs. para fines de cálculo.

Con el dato anterior, y el empleo de la fórmula No. 1, - de la página No. , según quedó establecido en las condiciones de operación, se tienen las cantidades de las diversas materias primas que deberán cargarse en el reactor.

Tabla No. VI.1

Materias Primas.	% Peso.	Cantidades para 900 Kgs.
Agua desmineralizada.	45.100	405.900
Emulsionante.	0.250	2.250
Alcohol polivinílico A.	0.800	7.200
Alcohol polivinílico B.	0.595	5.355
Activador.	0.120	1.080
Bicarbonato de sodio.	0.035	0.315
Acetato de vinilo (A)	5.300	47.700
Acetato de vinilo (B)	<u>47.800</u>	<u>430.200</u>
	100.000%	900.000 Kgs.

c).- Cálculo del reactor.

El volúmen del reactor debe ser el de la masa reaccionante adicionado de un tercio del volúmen de ésta, con el objeto de evitar derrames causados por la agitación ó la producción de espumas.

$$\text{Vol. Reactor} = \frac{\text{Peso reactivos}}{\text{Peso espec.react.}} \times 1.333 = \frac{900 \text{ Kgs.}}{1.184 \text{ Kg./lto.}}$$

$$\text{Volúmen del reactor} = 1013 \text{ lts.} = 1.013 \text{ m}^3$$

Dimensiones interiores del reactor:

El reactor será de fondo cónico, con objeto de que el producto se descargue totalmente por gravedad; la altura del cono se estima en 0.2 m. Su forma será cilíndrica y, para que sus dimensiones sean proporcionadas, el diámetro se fija en 0.9 m.

Por lo que:

$$\begin{aligned} \text{Vol. del cono que forma el fondo} &= \frac{1}{3} \times (0.785 \times 0.9^2) \times 0.2 \\ &= 0.127 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Vol. del cuerpo del reactor} &= \text{Vol. total reac.} - \text{Vol. cono fondo} \\ &= 1.013 \text{ m}^3 - 0.127 \text{ m}^3 = 0.886 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{Altura del cuerpo del reactor} = \frac{0.886 \text{ m}^3}{(0.785 \times 0.9^2) \text{ m}^2} = 1.39 \text{ m.}$$

Espesor de la pared del reactor:

$$\text{Espesor} = \frac{P \times D}{2K \times E} + C \quad \text{ec.1}$$

en donde:

P = Presión exterior - Presión interior.

D = Diámetro del reactor.

K = Coeficiente de trabajo del acero inoxidable No.304

E = Eficiencia de la soldadura, de las uniones.

C = Coeficiente por la corrosión.

los valores de lo anterior en este caso, son:

Presión exterior: 2 Kgs./cm². (presión del vapor de calentamiento, manométrica).

Presión interior: se supone la mínima, que es cuando el reactor esté vacío, ó sea la presión atmosférica.

Diámetro del reactor: 0.9 m.

Coeficiente de trabajo del acero inoxidable a la tracción: 5000 Kgs./cm².

Eficiencia de la soldadura: 0.7

Coeficiente por la corrosión: Cero, en este caso.

Substituyendo estos valores en la ec. 1, se tiene:

$$\text{Espesor} = \frac{1.9 \text{ Kgs./cm}^2 \times 90 \text{ cm.}}{2 \times (5000 \text{ Kgs./cm}^2) \times 0.7} = 0.0244 \text{ cm.}$$

El espesor de pared, es igual al espesor teórico multiplicado por un coeficiente de seguridad, que para este caso es --- igual a cinco.

de donde:

$$\text{Espesor de la pared del reactor} = 0.0244 \times 5 = 0.122 \text{ cm.}$$

El calibre comercial de lámina de acero inoxidable, que -- corresponde al anterior espesor, es el No. 18, según la clasificación americana de calibres.

Chaqueta de calentamiento, o enfriamiento:

Circunda al cuerpo del reactor, desde su fondo, hasta la altura que alcance la emulsión en el interior. El material de construcción será lámina de fierro comercial.

$$\begin{aligned} \text{Altura de la chaqueta} &= (\text{Vol. emulsión} - \text{Vol. cono fondo}) / \text{Sup. base} \\ &= (0.760 \text{ m}^3 - 0.127 \text{ m}^3) / (0.785 \times 0.9^2) \text{ m}^2 \\ &= 0.99 \text{ m.} \end{aligned}$$

La separación entre las paredes exteriores del cuerpo del reactor, y la chaqueta será de 0.08 m.

Espesor de pared para la chaqueta.-

En la ec. 1, se substituyen los siguientes datos:

P, es la misma, 2.0 Kgs./cm², manométrica.

Diámetro de la chaqueta: 0.9 m. + 2x0.08m = 1.06 m = 106 cm.

Coefficiente de trabajo de la lámina de fierro comercial, a la tracción: 3500 Kgs./cm².

Eficiencia de la soldadura: 0.7

Substituyendo valores se tiene:

$$\text{Espesor} = \frac{2.0 \text{ Kgs./cm}^2 \times 106 \text{ cm.}}{2 \times (3500 \text{ Kgs./cm}^2) \times 0.7} = 0.0432 \text{ cm.}$$

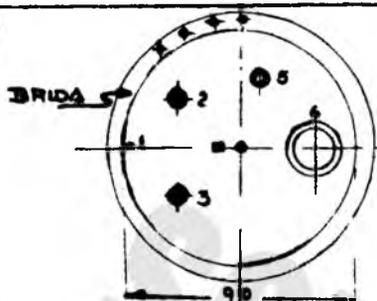
Al igual que el espesor anterior, se multiplica éste espesor de pared por un coeficiente de seguridad de cinco.

de donde: Espesor de la pared de la chaqueta de calentamiento ó enfriamiento = 0.0432 cm x 5 = 0.216 cm.

El calibre de lámina que corresponde al espesor anteriores el No. 14.

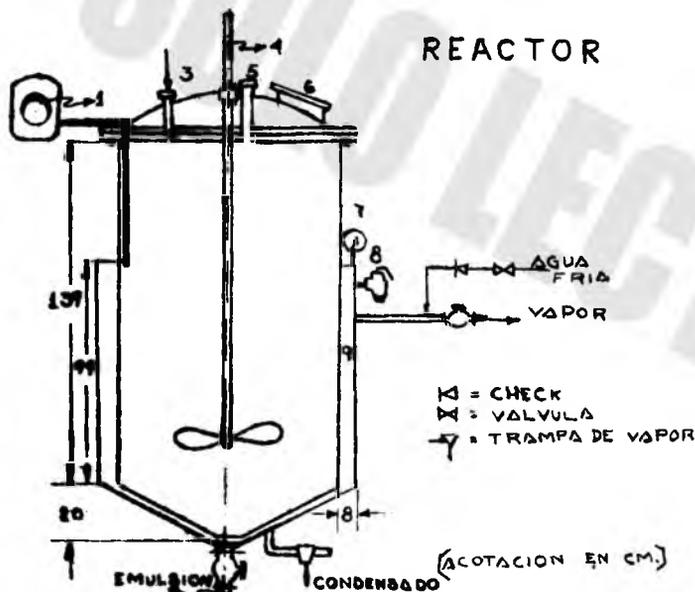
La tapa del reactor tendrá aberturas adecuadas para las líneas de carga ó reflujó, y contará con un registro para carga de materias primas sólidas. La tapa estará unida al cuerpo del reactor por medio de una brida; además contará con un estopero para la flecha del agitador. La figura No. 2, muestra lo dicho.

TAPA DEL REACTOR



- 1 TERMOMETRO
- 2-LINEA DE CARGA
- 3 " " "
- 4-AGITADOR
- 5-SALIDA REFLUJO
- 6-REGISTRO
- 7-MANOMETRO
- 8-VALVULA DE SEGURIDAD
- 9-CHAQUETA DE VAPOR ó ENFRIAMIENTO

REACTOR



- ⊗ = CHECK
- ⊗ = VALVULA
- ⌒ = TRAMPA DE VAPOR

(ACOTACION EN CM.)

MATERIALES DE CONSTRUCCION	
CUERPO Y TAPA DEL REACTOR	LAMINA N° 18 DE ACERO INOXIDABLE N°304
CHAQUETA DEL REACTOR	LAMINA DE FIERRO COMERCIAL N°14
FLECHA Y ASPAS DEL REACTOR	ACERO INOXIDABLE N°304

IPN	REACTOR	FIG. N° 3
ESIQUE		
TESIS	FAUSTO MIRANDA	1960

DISEÑO DEL CONDENSADOR DE REFLUJO.

A).- Materiales de construcción.-

Los tubos del condensador de reflujo, serán de acero inoxidable No. 304, por las mismas razones de selección que en el caso del reactor.

Los espejos del condensador, serán de placa de hierro comercial de 3/8 pulg., y estarán recubiertos en la parte en contacto con los vapores de acetato de vinilo, con lámina de acero inoxidable del No. 304. Igualmente los cabezales del condensador serán de lámina de acero inoxidable de igual número.

La envolvente de los tubos será de lámina de hierro comercial del No. 14.

El tubo de entrada de los vapores de acetato de vinilo es tará construido de acero inoxidable.

B).- Consideraciones previas al cálculo.

La cantidad de calor que la reacción produce se eliminará en dos formas: primero, por medio del calor latente de vaporización del acetato de vinilo, que será absorbido en el condensador de reflujo; y segundo, por la circulación forzada de agua dentro de la chaqueta que circunda al reactor.

El cálculo teórico de un condensador de reflujo está basado en las ecuaciones de Nusselt, que fueron desarrolladas con el fin de obtener valores, para el coeficiente de transmisión de calor del vapor que se condensa. Por otra parte debe calcularse, por procedimientos similares el coeficiente de transmisión de calor del fluido refrigerante, y con éstos valores proceder a calcular un coeficiente global de transmisión de calor, que permite la obtención de la superficie condensante.

Desafortunadamente la teoría es demasiado voluminosa, y en la práctica no siempre los valores obtenidos se ajustan a la realidad. En el presente caso, no es posible el cálculo teórico del condensador de reflujo, ya que no se dispone de datos sobre el acetato de vinilo, que son necesarios para el uso de las ecuaciones de Nusselt, como son el coeficiente de conductibilidad térmica (k) del acetato de vinilo, y su viscosidad a diferentes temperaturas.

El estudio práctico de las condiciones de operación de cambiadores de calor, y condensadores ha permitido obtener valores reales de los coeficientes globales de transmisión de calor (U), y observar que cuando se operan diferentes cambiadores ó condensadores (medidas diferentes ó capacidades, pero del mismo tipo), con los mismos fluidos, los valores de (U) son muy semejantes. Por el estudio estadístico de lo anterior

se ha llegado a la conclusión de que se pueden usar dichos coeficientes para el cálculo de otros cambiadores ó condensadores sin incurrir en el error mayor de siempre que el diseño del nuevo equipo sea igual, a aquel en que se determinaron dichos coeficientes.

De libros especializados en la materia, se tiene que para condensadores de reflujo de tubos verticales, cuando se condensan vapores de líquidos orgánicos de baja viscosidad (caso del acetato de vinilo) con agua, fluyendo el agua en la parte exterior de los tubos de reflujo, el coeficiente global de transmisión de calor, puede considerarse como:

$$U = 0.035594 \text{ cal./seg. cm.}^{20^{\circ}\text{C.}}$$

C).- Balance de calor.

De la tabla III.1, de la página se tiene:

Calor de polimerización del acetato de vinilo = 21.3 Kcal./mol.

De la tabla VI.1 de la pág. se tiene:

Kgs. de acetato de vinilo a reaccionar = 477.9
Peso molecular del acetato de vinilo: 86

de donde:

$$\text{Calor total desprendido} = Q = \frac{477900}{86} \text{ mol} \times 21.3 \text{ Kcal/mol}$$

$$Q = 118361.97 \text{ Kcal.}$$

El calor empieza a eliminarse a partir del momento en que la reacción se activa, y termina la eliminación (teóricamente) cuando cesa la adición de la segunda porción de acetato de vinilo, ó sea que el calor de la reacción se elimina en el mismo tiempo en que se adiciona el monómero, que en este caso es de cuatro horas.

De lo anterior:

T = tiempo en que se eliminará Q = 4 horas = 14400 seg.

$$q = \frac{Q}{T} = \frac{118361.97 \text{ Kcal.}}{14400 \text{ seg.}} = 8.21958 \text{ Kcal/seg.} = 8219.58 \text{ cal/seg}$$

Para proceder al cálculo del condensador, se necesita saber la fracción de q, que es posible eliminar a través de la chaqueta del reactor.

Se establece:

Temperatura de entrada del agua de enfriamiento = $t_e = 20^{\circ}\text{C}$

Temperatura de salida del agua de enfriamiento = $t_s = 40^{\circ}\text{C}$

El coeficiente global de transmisión de calor U, para re

recipientes con chaqueta, con un fluido caliente en su interior, y enfriándose por medio de agua, se estima en: 0.008214 cal/seg cm²seg. según se indica en literatura especializada.

La superficie de calentamiento ó enfriamiento, de la chaqueta es:

$$A' = \text{Sup. total enfriam.} = \text{Sup. cono} + \text{Sup. cilindro,}$$

$$A' = 0.1884 \text{ m}^2 + 2.86704 \text{ m}^2 = 3.05544 \text{ m}^2 = 30554.4 \text{ cm}^2$$

Los datos anteriores se substituyen en la fórmula siguiente:

$$q' = A' \times U' \times tm' \quad \text{ec. (1)}$$

en donde:

q' : fracción de q que se eliminará en la chaqueta.

U' : 0.008214 cal/seg. cm²/°C

tm : t_{líquido interior} - (t_s - t_e) = 60°C.

t_l = 60°C (establecida en las condiciones de operación).

Substituyendo:

$$q' = 30554.4 \text{ cm}^2 \times 0.008214 \text{ cal/seg.cm}^2\text{°C} \times 60\text{°C} = 15051 \text{ cal/seg}$$

q' mayor que q

El resultado anterior se interpreta en el sentido de que la sola chaqueta es capaz de disipar el calor de la polimerización. Sin embargo esto no quiere decir que el reactor no precise del condensador de reflujo; éste es necesario con el objeto de que el acetato de vinilo no se pierda, ya que la reacción de polimerización según se estableció en las condiciones de operación se efectuará a 80°C. y a la temperatura de ebullición del acetato de vinilo es de 66°C en las condiciones de la ciudad de México, por lo cual el acetato de vinilo estará en ebullición.

La superficie del condensador de reflujo, se calcula para que ella sola en un momento dado sea capaz de eliminar el calor de la polimerización.

w = gasto que se requiere de agua para disipar q

$$\text{Se tiene que: } q = w \times C \times (t_s - t_e) \quad \text{ec. (2)}$$

$$\text{de donde: } w = \frac{q}{C \times (t_s - t_e)} = \frac{8219.58 \text{ cal/seg.}}{1 \text{ cal/°C} \times 20\text{°C}} =$$

$$w = 410.97 \text{ gr/seg.}$$

Iguando las ecuaciones (1) y (2), y despejando A :

$$A = \frac{w \times C \times (t_s - t_e)}{U \times t_m}$$

en dónde:

A = Area de condensación.

w = Gasto de agua de enfriamiento = 410.97 gr/seg.

C = Calor específico del agua = 1 cal/°C gr.

t_e = Temperatura de entrada del agua de enfriamiento = 20°C

t_s = Temperatura de salida del agua de enfriamiento = 40°C

U = Coeficiente global de transmisión de calor del condensador = 0.035594 cal/seg.cm²°C

t_m = Diferencia de temperatura media, entre la temperatura de la película del condensado, y la diferencia de temperaturas $t_s - t_e$.

Un valor de mayor exactitud de t_m , se obtiene con la t_m -logarítmica.

$$t_m = \frac{t'' - t'}{\ln \frac{t''}{t'}}$$

en donde:

t'' = Diferencia de temperaturas, entre la temperatura del líquido condensado, y la temperatura de entrada del agua de enfriamiento (t_e).

t' = Diferencia de temperaturas, entre la temperatura del líquido condensado, y la temperatura de salida del agua de enfriamiento (t_s). La temperatura del líquido condensado, se toma como igual a la temperatura del vapor (66°C).

$$t'' = 66^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 46^\circ\text{C}.$$

$$t' = 66^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C} = 26^\circ\text{C}$$

Substituyendo los valores anteriores, se tiene:

$$t_m = \frac{46^\circ\text{C} - 26^\circ\text{C}}{\ln \frac{46^\circ\text{C}}{26^\circ\text{C}}} = \frac{20^\circ\text{C}}{0.57} = 35^\circ\text{C}$$

Y con el conjunto de los anteriores datos, se obtiene el

Area de condensación:

$$A = \frac{410.97 \text{ gr/seg.} \times 1 \text{ cal/}^\circ\text{C gr.} \times 20^\circ\text{C}}{0.035594 \text{ cal/seg.cm}^2\text{ }^\circ\text{C} \times 35^\circ\text{C}} = 6602 \text{ cm}^2$$

Se establece: la altura de los tubos en 2 m.
Diámetro de los tubos en 0.750 pulg. ext.
Diámetro interior de los tubos = 0.700 pulg.

de lo anterior:

$$\text{No. de tubos} = \frac{A}{3.14 \times N \times D_i} = \frac{6602 \text{ cm}^2}{3.14 \times 200 \text{ cm.} \times 1.778 \text{ cm}} = 6$$

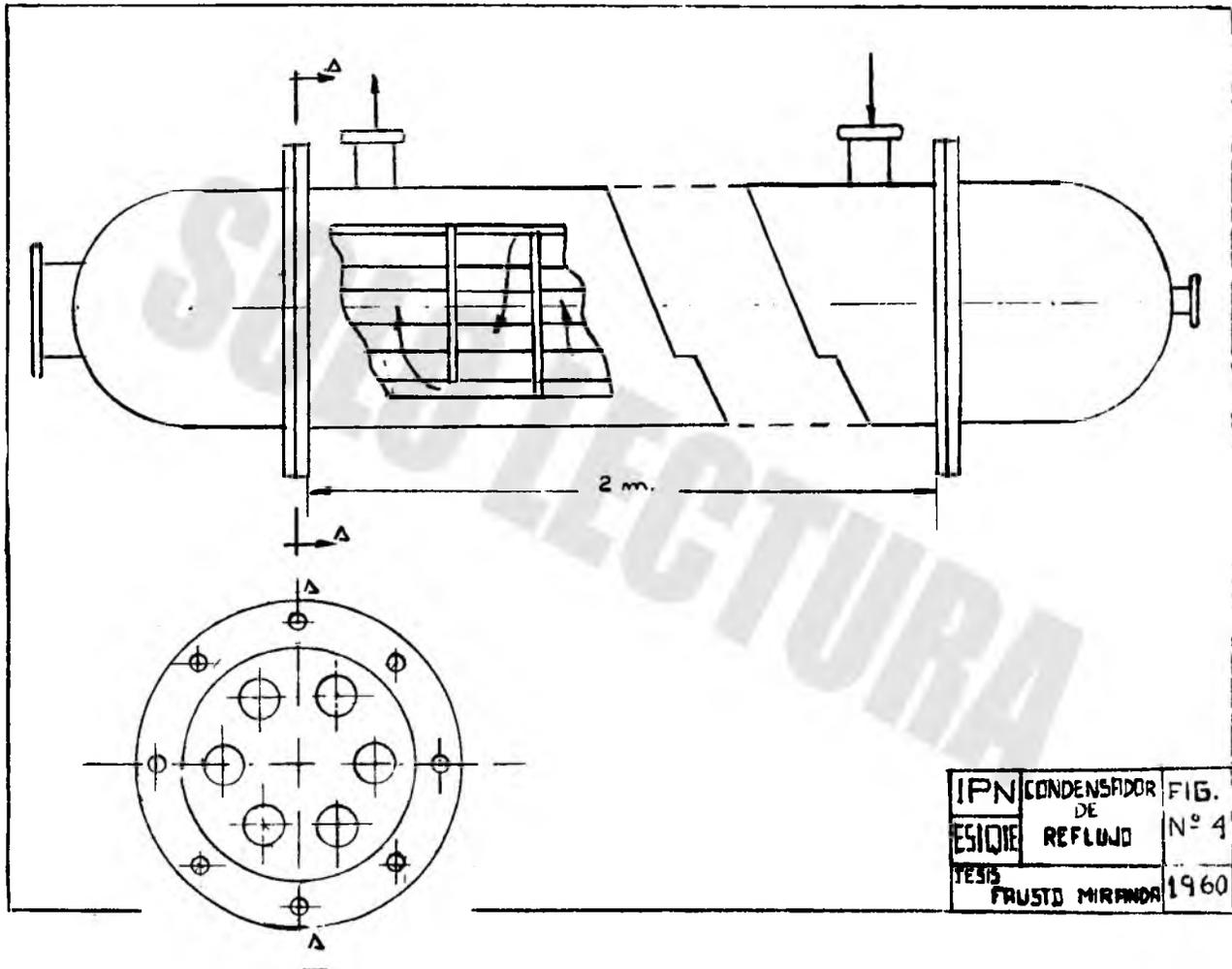
El condensador llevará mamparas en su interior, con el objeto de aumentar el tiempo de residencia del agua de enfriamiento, además de aumentar la turbulencia de ésta, logrando -- con eso, un aumento en el coeficiente global de transmisión de calor, y por lo tanto un funcionamiento más eficiente.

Si en un momento dado, se precisara un aumento en la capacidad del condensador, a causa de una súbita elevación de -- temperatura, debido a algún error en la operación, se puede -- satisfacer dicho aumento, duplicando, ó triplicando el gasto -- de agua de enfriamiento.

Conclusión:

El sistema de enfriamiento, (chaqueta y condensador), se estima que puede trabajar satisfactoriamente para las condiciones de operación establecidas, y que tiene capacidad para eliminar en un instante dado, una cantidad de calor de cinco ó -- seis veces más, sobre la teórica que la reacción produce, siempre que se disponga de agua suficiente de enfriamiento.

La figura No. 4, muestra el diagrama del condensador de-reflujo.



IPN	CONDENSADOR	FIG.
ESIQIE	DE REFLUJO	N° 4
TESIS	FRUSTO MIRANDA	1960

CALCULO DE LA CAPACIDAD DEL EQUIPO DESMINERALIZADOR DE AGUA.-

El equipo desmineralizador debe satisfacer una demanda arroximada de 500 lts/día de trabajo.

Se establece el siguiente ciclo de trabajo: 5 días de - trabajo, y 1 día de regeneración.

De donde, agua requerida para 6 días de trabajo = 3000 lts.

Además se precisa de 400 lts. extras de agua desmineralizada para el lavado de las resinas después de la regeneración.

Por lo que: agua requerida en 6 días = 3400 lts.

$$\begin{aligned} \text{Producción de agua por día de trabajo} &= \frac{3400 \text{ lts.}}{5} = \\ &= 680 \text{ lts.} \end{aligned}$$

Cálculo del volúmen de resina catiónica.-

La capacidad de permutación de la resina catiónica, es de 100 gr. CaCO_3 /lto. resina.

El agua de la ciudad de México, tiene una dureza aproximada de 140 p.p.m., expresada como CaCO_3 .

De donde: Dureza a eliminar de 3400 lts. aprox. igual a 480 gr. de CaCO_3 .

$$\begin{aligned} \text{Vol. de resina catiónica} &= \frac{\text{Dureza a eliminar}}{\text{Capacidad de permutación.}} = \\ &= \frac{480 \text{ gr. CaCO}_3}{100 \text{ gr. CaCO}_3/\text{lt resina}} = 4.8 \text{ Lts.} \end{aligned}$$

La capacidad de permutación de la resina aniónica, es de 54 gr. CaCO_3 /lto. resina.

$$\text{Vol. de resina aniónica} = \frac{480 \text{ gr. CaCO}_3}{54 \text{ gr. CaCO}_3/\text{lt. resina}} = 8.88 \text{ lts.}$$

El fabricante recomienda utilizar un exceso de 50%, en cada una de las resinas anteriores.

por lo cual:

$$\text{Vol. de resina cationica} = 7.2 \text{ lts.}$$

$$\text{Vol. de resina aniónica} = 13.3 \text{ lts.}$$

Dimensiones de los desmineralizadores.-

El volúmen de los recipientes para las resinas, se recomienda, como 1 1/2 veces el volúmen de las resinas (1/4 abajo, y 1/4 arriba).

Vol. desmineralizador de cationes = $7.2 \text{ lts.} \times 1.5 = 10.8 \text{ lts.}$

Vol. desmineralizador de aniones = $13.3 \text{ lts.} \times 1.5 = 20 \text{ lts.}$

Para ambos desmineralizadores, se fija un diámetro de - .25 m.

Para el diámetro anterior resulta una altura de:

altura desm.cationes = 0.22 m.

altura desm.aniones = 0.41 m.

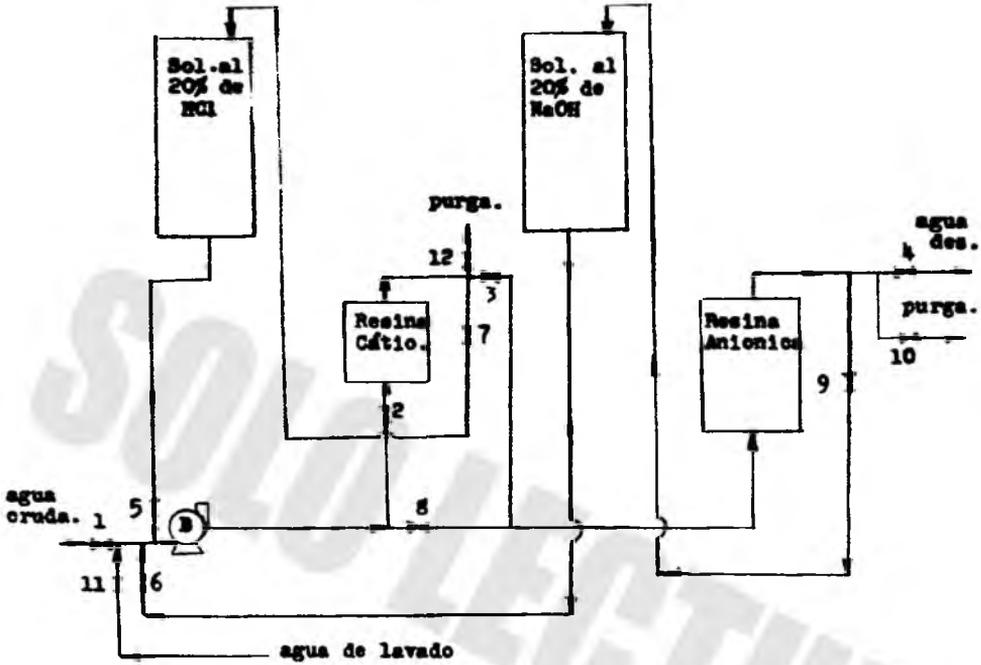
Los dos desmineralizadores requieren de tanques auxiliares para la preparación, y recirculación, de las soluciones regeneradoras. De datos del fabricante de resinas, éstos se estiman en 20 lts. de capacidad cada uno.

La figura No. 5, muestra el sistema desmineralizador, - con su diagrama de flujo. La idea seguida en su diseño es de que con el uso de una sola bomba, se efectúen las operaciones de desmineralización, regeneración de cada una de las resinas, y lavado de ellas después de la operación anterior.

Materiales de construcción.

Todos los tanques, tuberías, válvulas y conexiones, y el cuerpo interno de la bomba, serán de acero inoxidable del No. 304. La potencia del motor de la bomba será de 1/4 H.P.; el diámetro de los tubos será de 0.25 pulg.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA DESMINERALIZADOR.



A = Abierta ; C = Cerrada.

Válvula No.

OPERACION.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
DESMINERALIZACION	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C
REGENERACION RESINA CATIONICA.	C	A	C	C	A	C	A	C	C	C	C	C
REGENERACION RESINA ANIONICA.	C	C	C	C	C	A	C	A	A	C	C	C
LAVADO RESINA CATIONICA.	C	A	C	C	C	C	C	C	C	C	A	A
LAVADO RESINA ANIONICA.	C	C	C	C	C	C	C	A	C	A	A	C

FIGURA No. 5

CALCULO DE LA CAPACIDAD DE LOS TANQUES DOSIFICADORES DE MATERIAS PRIMAS.-

Se precisan dos tanques dosificadores de materias primas líquidas, uno para agua desmineralizada, y otro para acetato de vinilo.

La capacidad del tanque para agua desmineralizada, será de 410 kgs. (410 lts.) aprox.

La capacidad del tanque para el acetato de vinilo, será de 480 kgs.aprox., que corresponde a 515 lts.

Dimensiones del tanque dosificador de agua.

Sus dimensiones serán tales que 1 cm. de altura en el nivel represente 2 lts. de agua.

Para satisfacer la condición anterior el diámetro es:

$$D = \left[\frac{0.002 \text{ m}^3}{0.00785 \text{ m}} \right]^{1/2} = 0.504 \text{ m.}$$

El tanque será cónico en su parte inferior, para que la descarga sea completa. La altura del cono se fija en 0.2 m.

La altura del tanque se despeja del volúmen que tiene el cilindro.

$$\text{Vol. cilindro} = \text{Vol. total} - \text{Vol. cono.}$$

$$\begin{aligned} \text{Vol. cilindro} &= 0.41 \text{ m}^3 - \frac{0.785 (0.504\text{m})^2 \times 0.2 \text{ m.}}{3} = \\ &= 0.397 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{Altura cilindro} = \frac{\text{Vol.}}{\text{Super.}} = \frac{0.397 \text{ m}^3}{0.199 \text{ m}^2} = 2 \text{ m.}$$

Las dimensiones del tanque dosificador de agua desmineralizada son las siguientes:

$$\text{Diámetro} = 0.504 \text{ m.}$$

$$\text{Altura del cono} = 0.200 \text{ m.}$$

$$\text{Altura del cilindro} = 2.000 \text{ m.}$$

A fin de evitar derrames la altura se aumenta en 0.3 m

$$\text{Altura total} = 2.500 \text{ m.}$$

Dimensiones del tanque dosificador de acetato de vinilo.

Sus dimensiones serán tales que 1 cm. de altura en el nivel, represente 2 Kgs. de acetato de vinilo.

$$\begin{aligned} & 2 \text{ Kgs de acetato de vinilo ocupan un volúmen =} \\ & = \frac{2 \text{ Kg.}}{0.934 \text{ Kg/lt.}} = 2.144 \text{ lts.} \end{aligned}$$

Para satisfacer la anterior condición, el diámetro es:

$$D = \left[\frac{0.002144 \text{ m}^3}{0.00785} \right]^{1/2} = 0.523 \text{ m}$$

El tanque será de la misma forma que el anterior:

La altura del tanque se despeja del volúmen que tiene - el cilindro.

$$\begin{aligned} \text{Vol. del cilindro} &= 0.515 \text{ m}^3 - \frac{0.785(0.523\text{m})^2 \times 0.2 \text{ m}}{3} \\ &= 0.501 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{Altura del cilindro} = \frac{0.501 \text{ m}^3}{0.215 \text{ m}^2} = 2.33 \text{ m.}$$

Al igual que el tanque anterior, se aumenta la altura - en 0.3 m. para evitar derrames.

Las dimensiones del tanque dosificador de acetato de vi-
nilo, son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Diámetro} &= 0.523 \text{ m.} \\ \text{Altura cono} &= 0.200 \text{ m.} \\ \text{Altura total} &= 2.83 \text{ m.} \end{aligned}$$

Materiales de construcción.-

Los tanques serán construídos de lámina de fierro comer-
cial del No. 14; en su interior estarán recubiertos de esmalte
anticorrosivo, con el objeto de proteger a las materias primas
de contaminaciones. Además contarán con un nivel de cristal -
tipo caldera.

TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE AGUA DESMINERALIZADA.

Estos tanques proporcionarán una reserva de agua desmineralizada suficiente, para una semana de trabajo. Dos tanques con una capacidad de 1500 lts. cada uno, satisfacen la condición anterior.

Materiales de construcción.

Al igual que los tanques dosificadores de materias primas, éstos serán construídos de lámina de fierro comercial del No. 14, y en su interior estarán recubiertos de esmalte anticorrosivo, que proteja al material de la acción disolvente del agua, y a ésta de contaminaciones.

ROTAMETRO.

Debe usarse, para lograr mantener el gasto constante durante la adición del acetato de vinilo al reactor.

El requisito que el rotámetro debe satisfacer es: Regulación de un gasto de 107.55 lts/hora, de acetato de vinilo.

BASCULA PESADORA DE MATERIAS PRIMAS.

Esta báscula será de una capacidad de 10 Kgs., ya que según las formulaciones de la tabla No. VI.1, ninguna de las materias primas sólidas, debe dosificarse en cantidades mayores de 10 Kgs.

SISTEMA DE AGITACION.

El sistema de agitación, se especifica de flecha maciza y aspas de acero inoxidable No. 304. La flecha se acopla a un reductor de velocidad.

El sistema reductor de velocidad, tendrá la relación de 120 r.p.m. a 1350 r.p.m. El motor será de una potencia de 5 H. P., determinada de acuerdo con gráficas, que para este objeto suministra el proveedor de esta parte del equipo.

TERMOMETRO REGISTRADOR Y REGULADOR.

Su función consiste en mantener la temperatura constante en el cuerpo del reactor, y simultáneamente proporcionar un gráfico de la temperatura. El control de la temperatura se logra por la acción de dos válvulas neumáticas que regulan el gasto de agua de enfriamiento, en el condensador, y en la chaqueta.

El termómetro precisa para su funcionamiento de un equipo compresor que le suministre aire seco a una presión de 20 - lb/plg².

TUBERIAS, VALVULAS, CONEXIONES, BOMBAS Y VARIOS.

Materiales de construcción y especificaciones de tuberías.

Las tuberías de alimentación de agua al reactor, serán de tubo galvanizado, de 0.5 pulg. de diámetro. En la práctica produce buen resultado el uso de tubería galvanizada, debido a que el tiempo de contacto del agua con los tubos, puede ser considerado como breve. Las tuberías de conducción del agua, de los desmineralizadores a los tanques de almacenamiento serán iguales.

Las tuberías de la línea de alimentación de acetato de vinilo, al reactor, serán igualmente galvanizadas y de 0.5 pulg. de diámetro.

Las tuberías de alimentación de vapor y agua, y las de salida en la chaqueta del reactor serán de tubo estándar galvanizado, y de 0.750 pulg. de diámetro. De las mismas especificaciones anteriores, serán las tuberías de entrada y salida de agua de enfriamiento, del condensador de reflujo.

Materiales de construcción y especificaciones de las válvulas y conexiones.

Las válvulas de las líneas de agua, serán de la medida de la tubería correspondiente, de globo, y de bronce.

Las válvulas de las líneas de acetato de vinilo, serán de la medida correspondiente, de fierro colado ó de acero inoxidable, pero en ningún caso de bronce; su diseño será de globo.

La válvula para la descarga del producto en la parte inferior del reactor, será de cuadro, de 3 pulgs. de diámetro, y de bronce.

Sobre la chaqueta de calentamiento se colocará una válvula de seguridad, calibrada a 2.5 Kgs/cm².

La válvula de la tubería de vapor será de cuerpo de bronce y diseño especial para vapor.

Todas las válvulas de check y conexiones que las líneas requieran, serán del mismo material de la línea, ó de las válvulas correspondientes.

Materiales de construcción y especificaciones de las bombas.

La bomba del desmineralizador será centrífuga, de cuerpo interno de acero inoxidable. Su motor será de 1/4 H.P.

Las bombas para cargar al reactor desde los dosificado--

res, el acetato de vinilo y el agua desmineralizada, serán cen-
trífugas y de hierro colado sus cuerpos. Sus motores serán de
1/4 H.P.

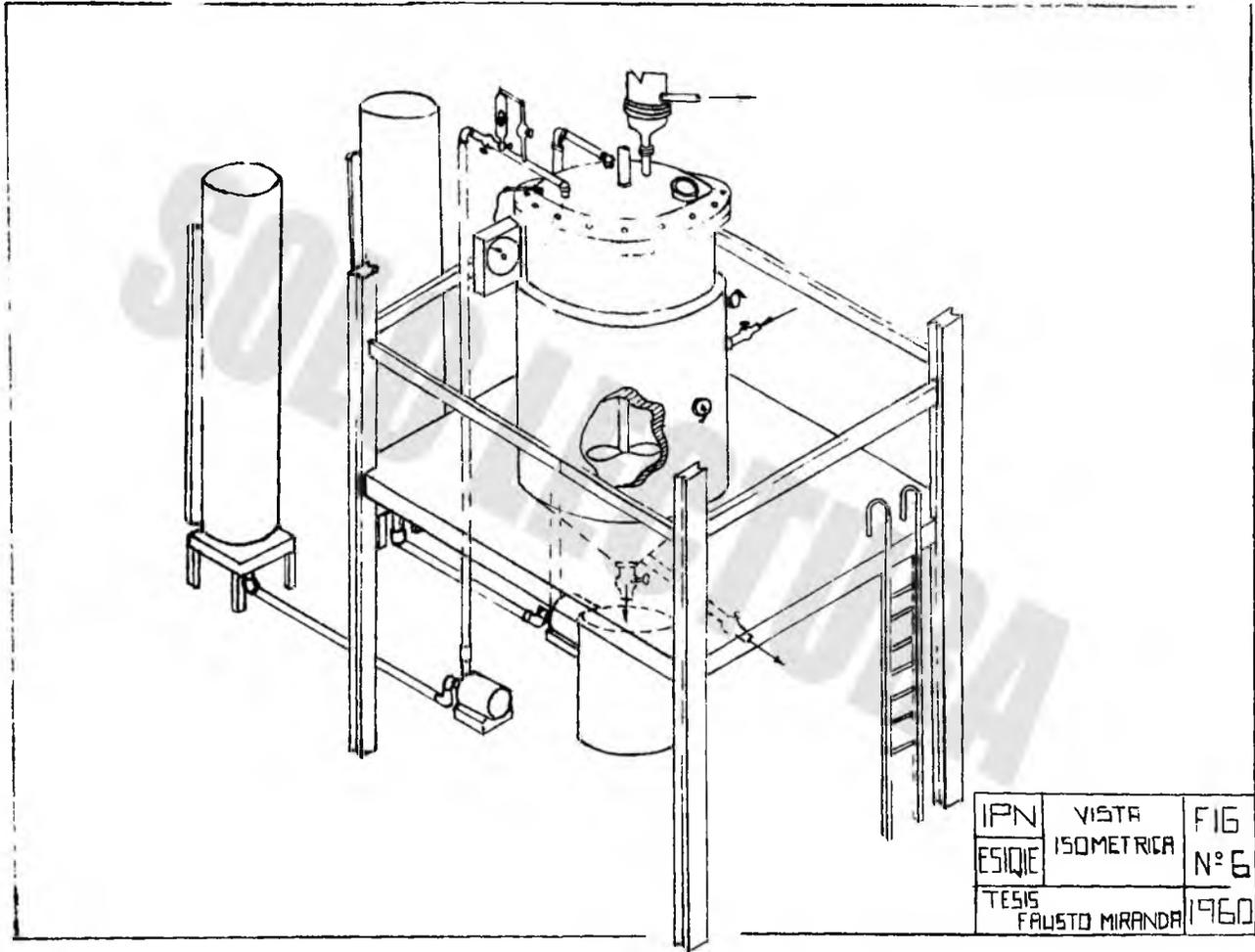
La bomba para el agua de enfriamiento será centrífuga y
con un motor de 1/2 H.P.

Varios.-

Sobre la chaqueta del reactor, estará colocado un manóme-
tro. Y en su parte inferior una trampa de vapor.

Todos los empaques que se requieran, serán de hule sinté-
tico.

SOLO LECTURA



IPN	VISTA	FIG
ESIQIE	ISOMETRICA	Nº 6
TESIS	FAUSTO MIRANDA	1960

C A P I T U L O V I I

ESTUDIO ECONOMICO.

La finalidad del presente capítulo es la determinación del porcentaje anual de utilidad, que se obtendrá sobre la inversión inicial requerida, ó sea el porcentaje de rentabilidad.

$$\% \text{ Rentabilidad} = \frac{\text{Utilidad} \times 100}{\text{Inversión inicial.}}$$

La inversión inicial es igual a la suma de los costos - de los bienes físicos, más la inversión necesaria para satisfacer los gastos de operación durante treinta días (ó el tiempo que se estime necesario para la obtención de entradas por concepto de ventas, que para éste caso, se estima en treinta días).

- 1).- Costo de bienes físicos.
- 2).- Gastos de operación para treinta días.

$$I_i = \text{Inversión inicial} = 1 + 2$$

El costo de los bienes físicos (1), se subdivide en:

Fracción.	Concepto.
1.a).-	Costo del equipo + costo de instalación.
1.b).-	Costo del terreno y construcción.

$$1 = 1.a + 1.b$$

Los gastos de operación, se subdividen a su vez en:

Fracción.	Concepto.
2.a).-	Costos de agua.
2.b).-	Costos de materias primas.
2.c).-	Costos de sueldos y salarios.

2.d).- Costos de energía, térmica y eléctrica.

2.e).- Costos de mantenimiento.

$$2 = 2.a + 2.b + 2.c + 2.d + 2.e$$

Las utilidades están dadas por:

$$U = \text{Utilidad} = \text{Utilidad bruta} - \text{impuestos.}$$

El estudio de los impuestos se hace al final del capítulo.

La utilidad bruta, es igual a:

$$U_b = \text{Importe de Ventas} - \text{Gastos totales.}$$

El importe de las ventas en el presente caso, debe considerarse, como el costo de compra de una cantidad equivalente de emulsiones de acetato de polivinilo. Esto es posible, porque según está especificado, toda la producción de emulsiones de acetato de polivinilo, será exclusivamente para consumo interno.

Los gastos totales, son iguales a la suma de los gastos de operación (fracción 2), más los gastos fijos, y los gastos generales (fracción 4).

Los gastos fijos, se subdividen en las siguientes fracciones:

Fracción.	Concepto.
3.a).-	Amortización.
3.b).-	Seguros.
3.c).-	Renta por el uso de instalaciones.

Los gastos generales, se subdividen en las siguientes fracciones:

Fracción.	Concepto.
4.a).-	Gastos de oficina.
4.b).-	Gastos imprevistos.

A continuación se procede al cálculo del valor correspondiente a cada fracción, utilizando para esto los precios en vigor en el mercado nacional.

1).- Costo de bienes físicos.

Fracción 1.a).- Costo del equipo, y costo de instalación.

Los precios para las diversas partes del equipo, se calcularon tomando en consideración los costos unitarios de los materiales que intervienen en su manufactura, los costos de fabricación, y el transporte hasta el lugar de erección.

Subconcepto.	Precio en pesos.
Cuerpo del reactor.	7500.00
Condensador de reflujo, y tubería.	13900.00
Sistema desmineralizador (completo, incluyendo válvulas, conexiones y motor-bomba)....	7900.00
Tanques dosificadores de materias primas...	2000.00
Dos tanques de almacenamiento de agua desmineralizada.....	1500.00
Un rotámetro.....	1413.00
Una báscula pesadora de materias primas....	785.00
Un termómetro registrador y controlador, -- incluyendo dos válvulas de control neumático, compresora y filtro de aire.....	11850.00
Sistema de agitación, completo con motor y reductor de velocidad.....	10000.00
Un manómetro.....	405.00
Una válvula de seguridad.....	460.00
Una válvula de cuadro de 3 pulgs.....	520.00
Una trampa de vapor.....	680.00
Una bomba centrífuga de 0.75 pulg. con motor de 1/2 H.P... ..	1200.00
Dos bombas centrífugas de 1/2 pulg., con motor de 1/4 H.P.....	2000.00
SopORTE y plataformas de trabajo para el reactor.....	7000.00
Equipo de laboratorio.....	5000.00
Herramientas de trabajo.....	1000.00

Costo del equipo = \$ 74113.00

El costo de instalación del equipo, se estima en 15% - del costo del equipo. En el costo de instalación, se considera el costo de la tubería, válvulas y conexiones necesarias, así como el costo de la instalación eléctrica.

Costo de instalación = $0.15 \times 74113.00 \text{ \$} = \$ 11,116.95$

Fracción 1.a).- = \$ 74,113.00 + \$ 11,117.00 = \$ 85,230.00

Fracción 1.b).- Costo del terreno y construcción.-

En el presente caso, este costo no existe. En la introducción está mencionado que se aprovechará, "terreno, construcción, instalaciones, organización y laboratorio existentes". Sin embargo, ésta fracción se considera en la fracción 3.c, pero como un gasto indirecto, por concepto de pago de renta por el uso de terreno ó instalaciones ya existentes.

De lo anterior:

1).- Costo de bienes físicos = 85.230.00 \$

2).- Gastos de operación (por año).

Fracción 2.a).- Costos de agua.

En esta fracción, se calculan los costos del agua desmi-
neralizada, y el del agua total requerida.

Para el agua desmineralizada.-

De acuerdo con el ciclo de trabajo establecido en la --
página No. 50, el equipo se regenera después de tratar 3400 -
lts.

Las materias primas que son necesarias para la regenera-
ción de las resinas son:

	Costo en pesos.
20 lts. de solución de NaOH al 20%	\$ 17.60
20 lts. de solución de HCl al 20%	" 133.10
Costo de las materias primas.	\$ 150.70

El costo de las materias primas anteriores, se encuen-
tra en la Pág. No. 17. El HCl, se toma para el cálculo como
solución de él al 36% de concentración.

La resina tiene una vida útil de cinco años.

Cantidad de agua tratada en 5 años = 680lt/día x 300 días x 5
= 1.020.000 lts.

De los datos de las páginas No.17 y 51 se tiene:

	Vol.requerido.	Precio/lto.	Costo en pesos
Resina catiónica	7.2 lts.	\$ 10.50	\$ 75.60
Resina aniónica	13.3 "	" 22.00	" 292.60
Costo total de las resinas.....			\$ 368.20

De lo anterior:

Costo del agua = $\frac{\$ 150.70}{3400 \text{ lts.}}$ + $\frac{\$ 368.20}{1020000 \text{ lts.}}$ = 0.04466 \$/lto.
desmineralizada.

El costo anterior no se considera en esta fracción, sino
se toma como dato para la fracción 2.b.

Costo del agua total gastada.

Agua de enfriamiento.- El gasto de agua de enfriamiento está establecido en la página No. 48 y es igual a 1479.5 lts/hora. Se operan 4 horas/día, de lo cual.

Gasto de agua de enfriamiento = 1479.5 lt/hora x 4 hora/día x 300 día/año =
= 1775400 lts/año.

Agua de lavado.- 1000 lts/día (300000 lts/año), son suficientes.

Agua para desmineralizar.- De los datos de la página anterior, ésta es igual a 204000 lts/año.

El gasto total anual de agua es igual a: 2279400 lts.

El precio del agua para uso industrial es de \$ 0.90/m³

Por lo que:

Costo de agua = 0.90 x $\frac{2279400}{1000}$ = 2051.46 \$/año.

Fracción 2.a). = 2051.46 \$/año.

Fracción 2.b).- Costos de materias primas.

De acuerdo con los datos de los Capítulos III, IV, y VI, se tiene que la producción anual es igual a 270 000 Kgs. El costo de las materias primas para la producción anterior es el siguiente:

Materia prima.	Kgs/año.	Costo unitario en pesos.	Costo en pesos/año.
Agua desmineralizada.	121770.0	0.04466	5438.25
Emulsionante.	674.0	29.65	20084.10
Alcoholes polivinílicos.	3767.5	26.00	97955.00
Activador.	324.0	6.50	2106.00
Bicarbonato de sodio.	94.5	5.00	472.50
Acetato de Vinilo.	143370.0	6.00	860220.00
	<u>270000.0</u>		<u>986275.85</u>
	Kgs/año.		\$/año.

Fracción 2.b). = 986,275.85 \$/año.

Fración 2.e).- Costos de sueldos y salarios.

Se consideraron para esta fracción los sueldos y salarios, que rigen actualmente en el Distrito Federal. De acuerdo con las condiciones de operación fijadas, el proceso requiere menos de ocho horas, por lo cual sólo se trabajará un turno.

El personal necesario y sus sueldos y salarios son los siguientes:

Personal	Sueldo ó salario/año.
Un operario del reactor	\$ 18,000.00
Dos ayudantes del operario.	" 14,400.00
Un laboratorista.	" 18,000.00
Un ingeniero químico.	" <u>48,000.00</u>

Total de sueldos y salarios. \$ 98,400.00 /año.

Fración 2.c).- = \$ 98,400.00/año.

Fración 2.d).- Costos de energía, térmica y eléctrica.

El costo de la energía térmica suministrada por el vapor, a la chaqueta del reactor, se estima de la siguiente manera:

El período de calentamiento que la reacción requiere es de una hora aproximada. La cantidad de masa reactante que se calienta en el período de inducción es de 470 kgs.aprox. El calor específico medio de dicha masa, es menor de 1 cal/gr.°C pero para fines de cálculo se toma como de 1 cal/gr.°C. La masa se calentará de 20°C a 80°C aprox., por lo que su diferencia es de 60°C.

El calor aprox. que el vapor deberá suministrar es de:

$$470 \text{ Kgs.} \times 1 \text{ Kcal/Kg/}^\circ\text{C} \times 60^\circ\text{C} = 28200 \text{ Kcal.}$$

Un Kg. de vapor a la presión de 2 Kg/cm²man., tiene un calor latente de 516.9 Kcal; como el reactor no lleva aislante, es permisible considerar la eficiencia de calentamiento como de 0.5.

Al vapor se le considera un costo de 10 \$/1000 Kgs.

Por lo cual el costo de la energía térmica será de:

$$\frac{28200 \text{ Kcal/día}}{516.9 \text{ Kcal.}} \times \frac{0.001 \$}{\text{Kg.vapor}} \times 300 \text{ día/año} = 32.73 \$/\text{año}$$

Costo de la energía eléctrica.- El consumo por día de energía eléctrica, de acuerdo con las horas de trabajo de cada motor es el siguiente:

Motor de:	H.P.	K.W.	Horas trabajo por día.	K.W.H.
La bomba desmineralizador.	0.25	0.187	6	1.122
La bomba de alimentación de agua desmineralizada.	0.25	0.187	1	0.187
La bomba de alimentación del acetato de vinilo.	0.25	0.187	5	0.935
La bomba de agua de enfriamiento.	0.50	0.373	5	1.865
El agitador.	5.00	3.730	6	22.380
Total de K.WH/día =				<u>26.489</u>

K.W.H./año = 7946.7

El K.W.H. para servicio industrial cuesta \$ 0.30; por lo que:

Costo de energía eléctrica = $7946.7 \times 0.30 = \$ 2.384.00/\text{año}$.

De lo anterior se tiene:

Costo anual de energía, térmica y eléctrica = \$2.416.73

Fracción 2.d). = 2416.73 \$/año.

Fracción 2.e).- Costos de mantenimiento.

Es permisible considerar esta fracción como 7% del costo de los bienes físicos.

Costos anuales de mantenimiento = $0.07 \times 85230 \$ = \$5,964.10$

Fracción 2.e). = \$5.964.10 /año.

RESUMEN:

Fracción.	Concepto.	Pesos/año.
2.a).-	Costos de agua.	2051.46
2.b).-	Costos de materias primas.	986275.85
2.c).-	Costos de sueldos y salarios.	98400.00
2.d).-	Costos de energía térm. y eléc.	2416.73
2.e).-	Costos de mantenimiento .	<u>5964.10</u>
Costos de Operación:		\$ 1095108.14/año

De lo anterior:

Gastos de operación para treinta días = \$109,510.81 (2).

Por lo que:

Inversión inicial = $1 + 2\% \times 85230 \$ + 109511 \$ = 194741 \$$

$$\underline{\underline{I_1 = 194741 \$}}$$

3).- Gastos fijos (por año).

Fracción 3.a).- Gastos por concepto de amortización.

El capital amortizable es el del costo del equipo instalado, ó sea lo que se considera bien depreciable (fracción 1.a).

Los factores que se consideran para el cálculo de la amortización anual son los siguientes:

No. de años de vida útil del equipo = 10 años = n
Interés sobre el capital amortizable = 10% año = i
Inversión a recuperar (frac.1.a). = 85230 \$ = I
Valor del equipo por concepto de salvamento. = 2300 \$ = S

La fórmula empleada para el cálculo de la anualidad, es la siguiente:

$$\text{Amortización anual} = A = (I - S) \times \frac{(1 - i)^n \times i}{(1 - i)^n - 1} + i \times S$$

Substituyendo los valores anteriores:

$$A = (85230 - 2300) \times \frac{(1.1)^{10} \times 0.1}{(1.1)^{10} - 1} + 0.1 \times 2300 = 13,813.93 \$$$

Fracción 3.a). = 13.813.93 \$/año.

Fracción 3.b).- Gastos por concepto de seguros.

El costo de los seguros, para proteger la inversión y asegurar a la empresa contra responsabilidad civil, es igual a \$ 780.00 /año.

Fracción 3.b). = \$ 780.00/año.

Fracción 3.c).- Renta por el uso de instalaciones, y laboratorio existente; se estiman en: 24000 \$/año.

Fracción 3.c) = 24,000 \$/año.

RESUMEN.

Fracción,	Concepto.	Pesos/año.
3.a),	Gastos por concepto de amorti- zación.	13,813.93
3.b).	Gastos por concepto de seguros	780.00
3.c).	Renta por el uso de instalacio- nes.	<u>24,000.00</u>
	Gastos fijos.	= 38,593.93

4).- Gastos generales (año).

Fracción 4.a).- Gastos de oficina.-

Los gastos generales de oficina, se estiman en:

\$ 14,400.00/año.

Fracción 4.a) = 14,400 \$/año.

Fracción 4.b).- Gastos imprevistos.

Se consideran de \$ 12,000.00 /año.

Fracción 4.b) = \$ 12,000.00/año.

RESUMEN.

Fracción.	Concepto	Pesos/año
4.a)	Gastos generales.	\$ 14,400.00
4.b)	Gastos imprevistos.	" 12,000.00
		<u>\$ 26,400.00/año</u>

Por lo que, los gastos totales anuales, son iguales a:

Gastos totales/año = Gastos de operación/año + gastos fijos/
año + Gastos generales/año.

Gastos totales/año = 1.095,108.14 \$/año + 38,593.93 \$/año +
+ 26,400.00 \$/año = \$ 1,160,102.07 /año.

UTILIDAD BRUTA.

Es igual al importe de las ventas, menos los gastos to-
tales anuales.

Según lo establecido en la página No. 59, el importe de
las ventas en el presente caso, se considera como el costo de
compra de una cantidad igual a la producida por año, de emul-

siones de acetato de polivinilo. El precio actual de compra de dichas emulsiones, es de 6.00 \$/Kg.

De donde:

$$\begin{aligned} \text{Importe de Ventas} &= \text{Producción/año} \times \text{Precio de Venta} \\ &= 270,000 \text{ Kg/año} \times 6.00 \text{ \$/Kg.} = \underline{1,620,000.00} \\ &\qquad\qquad\qquad \text{\$/año.} \end{aligned}$$

Por lo que:

$$\text{Ub} = 1,620,000.00 \text{ \$/año} - 1,160,102.07 \text{ \$/año} = \underline{459,897.93} \\ \text{\$/año.}$$

La utilidad, es igual a la utilidad bruta menos el importe de los impuestos.

En éste caso, como toda la producción está destinada a consumo interno, el pago de impuestos es exclusivamente sobre utilidades excedentes, según lo especifica la Cédula II. (Además del pago del impuesto de dicha cédula).

Cálculo de los impuestos a pagar:

De los resultados anteriores se observa claramente que la utilidad bruta obtenida es muy cercana a dos y media veces la inversión inicial, por lo que se tiene una utilidad excedente muy considerable. Los impuestos que ésta utilidad excedente paga, están dados por la siguiente tabla:

Impuestos que pagan las utilidades excedentes.

Hasta el 15%	de utilidad sobre la inversión inicial.	Exento.
del 15 al 20 %	" " " "	5 % (#)
del 20 al 30%	" " " "	10 %
Del 30 al 40 %	" " " "	15 %
del 40 al 50 %	" " " "	20 %
más del 50 %	" " " "	25 %

(#).- Porcentaje de impuesto a pagar sobre la utilidad.

De lo anterior se tiene que el impuesto de utilidades excedentes es de:

$$\begin{aligned} \text{Impuesto de utilidades excedentes} &= 0.25 \times 459897 \text{ \$/año} = \\ &= \underline{114,974.50 \text{ \$/año.}} \end{aligned}$$

El impuesto de Cédula II, está fijado. En este caso corresponde a: 91,979.00 \$/año.

Total de impuestos a pagar:

Impuesto de utilidades excedentes	\$ 114,974.50 /año.
Impuesto de cédula II.	" 91,979.00 /año.
	<hr/>
Suma de Impuestos.\$ 206,953.50 /año.

Por lo cual, la utilidad es igual a:

$$U = U_b - \text{Impuestos} = 459,897.93 \text{ \$/año} - 206,953.50 \text{ \$/año} = \\ = \underline{252,944.43 \text{ \$/año.}}$$

El porcentaje de utilidad anual obtenida sobre la inversión inicial es:

$$\% \text{ Rentabilidad} = \frac{\text{Utilidad}}{\text{Inversión Inicial}} \times 100 = \\ = \frac{252,944.43 \text{ \$/año.}}{194,741.00 \text{ \$}} \times 100 = 129.97/\text{año}$$

$$\% \text{ RENTABILIDAD} = 129.97/\text{año}$$

C O N C L U S I O N E S .

1a).- Del resultado de la rentabilidad que se obtuvo en el Capítulo anterior, se deduce muy claramente, que constituye un ahorro de magnitud grande, el autoabastecerse de emulsiones de acetato de polivinilo.

2a).- La economía que se logra al autoabastecerse de emulsiones de acetato de polivinilo, se basa en dos factores: 1o.- En el precio de venta en el mercado de las emulsiones de acetato de polivinilo, que se encuentra estabilizado a un mínimo de 6.00 \$/Kg., de acuerdo con un convenio que está en vigor, suscrito por todos los fabricantes nacionales de dichas emulsiones (la importación de éstas emulsiones está prohibida) y 2o.- en los precios de adquisición actuales, de las diversas materias primas que son necesarias. Si alguno de éstos dos factores se altera por alguna circunstancia, debe hacerse un nuevo estudio económico. Con los datos disponibles al respecto, puede decirse que no existen indicios que indiquen una posible variación, de los factores anteriores.

BIBLIOGRAFIA.

- "Tratado de Química Orgánica" - Pablo Karrer, Pags. 74 a 84; Editora Nacional, México 1951.
- "Tratado de Química Inorgánica"- J.R. Partington, Pags. 471; 173; 247 a 249; Editorial Porrúa, México 1952.
- "Tratado Moderno de Físico-química"- Getman y Daniels, pags. 230 a 272; Editorial Hispano Americana, Buenos Aires 1957.
- "Resinas Artificiales"- Johan Wagner, Pags. 26 a 37, y 117 a 124; Manuel Marín Editor, Barcelona 1947.
- "Substancias Plásticas Experimentales"- G. F. D'Alelio, pags, 89, 107, y 208; Manuel Marín Editor, Barcelona 1948.
- "Disolventes y Plastificantes"- L. Blas, pags. 17, 36, y 165; Aguilar Editor, México 1956.
- "Vinyl and Related Polymers" - Calvin E. Schildknescht, pags. 323 a 357; Chapman & Hall Editores, Londres 1952.
- "Procesos Industriales de Síntesis Orgánica"-P.H. Groggins, pags. 829 a 935; Gustavo Gil Editor, Barcelona 1958.
- "Project Engineering of Process Plants"- Rase y Barrow, pags. 49, 226, 232 a 246, y 450; John Wiley & Sons Editores, New York 1957.
- "Chemical Engineer's Handbook"- John H. Perry, pags. 386, 481, y 1461; MacGraw-Hill Editores, New York 1950.
- "Impuestos del Timbre sobre la renta"- page. 911 a 956; Editorial Información Aduanera de México, 1959.
- Revistas y catálogos.-
- Revista Textiles Panamericanos.- Nos. 3, 4 y 5 de 1954. Artículo "Procesos en emulsión" de Leonard Shapiro.
- Catálogo No. c-1006-e, de Farbwerke Hoechst A.G., Alemania.
- Catálogo No. Sp. 14-578/10134, de la casa Bayer, Alemania.
- Catálogos Nos. V 14-1152, y V 3-249, de la casa E. I. DuPont, E.U.