

6



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

POLIOLEFINAS AMORFAS APP: SINTESIS Y  
APLICACIONES EN LA INDUSTRIA MEXICANA DE  
LOS ASFALTOS MODIFICADOS.

08035

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A I**  
**CARRILLO ENDOQUI ANDRES**

ASESOR: M. EN I. O. RICARDO BLANCO PEREZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



VERDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

AT'N: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Poliiolefinas Amorfas APP: Sintesis y aplicaciones en la Industria Mexicana de los Asfaltos Modificados.

que presenta el pasante: Andrés Carrillo Endoqui  
con número de cuenta: 9361284-3 para obtener el TITULO de:  
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 10 de Enero del 2001

PRESIDENTE

Dr. Juan Manuel Aceves Hdez.

VOCAL

-I.Q.M. Rafael Sampere Morales

SECRETARIO

M en I. Q. Ricardo Blanco Pérez

PRIMER SUPLENTE

I.B.Q. Jaime Flores Minutti

SEGUNDO SUPLENTE

M. en C. Gabriel Arroyo Razo

Agradezco a Dios por haberme dejado terminar mi carrera y mi tesis, asimismo por todos los beneficios recibidos durante toda mi vida.

Agradezco a mis padres, Justino y Felix, por todo el amor y apoyo recibido de parte de ellos.

Agradezco también a mis hermanos:

Lourdes, Alejandra, Rufina, Dolores, Alberto, Guadalupe, Marcos y Julio por que sé que puedo contar con ellos en cualquier momento y por todo su apoyo.

A mis cuñados:

Juan , José Luis y María de la Luz por su apoyo.

Agradezco a mis sobrinos:

Gerardo, Lorena, Omar, Edna, Daniela, Irán, Luis Alberto,  
Josué y Nahúm por su cariño hacia mí.

A la memoria de Jesús y Carmen.

Agradezco de una manera muy especial a mi asesor, el  
Ingeniero Ricardo Blanco Pérez, por su dirección y asesoría  
a esta tesis y a su familia.

A cada uno de los sinodales:

Dr. Juan José Aceves.

I.Q.M. Rafael Sampere.

I.B.Q. Minutti.

M en C. Arturo Arroyo;

Por su tiempo y valiosa cooperación a este trabajo.

A todos y cada uno de los maestros que tuvieron que ver con mi formación académica de la FES-Cuautitlán y de otras instituciones.

A todos mis compañeros y amigos de la FES-Cuautitlán que me ayudaron a ser mejor durante y después de mi carrera.

1. TITULO:

POLIOLEFÍNAS AMORFAS APP: SÍNTESIS Y APLICACIONES EN LA INDUSTRIA MEXICANA DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS.

2. OBJETIVO GENERAL:

CONOCER LAS DIFERENCIAS EN SUS APLICACIONES ENTRE UN ASFALTO MODIFICADO CON UNA POLIOLEFÍNA AMORFA Y UNO NO MODIFICADO.

OBJETIVOS PARTICULARES:

\* DISEÑAR UNA PLANTA PARA LA PRODUCCIÓN DE UN COPOLÍMERO DE ETILENO-PROPILENO PARA DESARROLLAR ASFALTOS MODIFICADOS.

\* CONOCER LOS ANTECEDENTES TEÓRICOS Y DE MERCADO RESPECTO A LAS POLIOLEFÍNAS.

\* REALIZAR PRUEBAS EN ASFALTOS CON POLIOLEFÍNAS AMORFAS.

\* DETERMINAR LA FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONOMICA DEL PROYECTO.

3. ÍNDICE:

PAG.

INTRODUCCIÓN.....	2
CAPITULO I. MONÓMEROS Y POLÍMEROS OLEFINICOS..	.5
I.1 ETILENO..	.5
I.1.1 HISTORIA.	.5
I.1.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS..	.5
I.1.3 MÉTODOS INDUSTRIALES DE PREPARACIÓN Y MANUFACTURA..	.6

I.2 PROPILENO. . . . .	.9
I.2.1 HISTORIA. . . . .	.9
I.2.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS. . . . .	.9
I.2.3 MÉTODOS INDUSTRIALES DE PREPARACIÓN Y MANUFACTURA. . . . .	.10
I.3 POLIETILENO. . . . .	.14
I.3.1 HISTORIA. . . . .	.14
I.3.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS. . . . .	.14
I.3.2 MÉTODOS INDUSTRIALES DE PREPARACIÓN Y MANUFACTURA. . . . .	.15
I.4 POLIPROPILENO. . . . .	.18
I.4.1 HISTORIA. . . . .	.18
I.4.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS. . . . .	.19
I.4.3 MÉTODOS INDUSTRIALES DE PREPARACIÓN Y MANUFACTURA. . . . .	.21
I.5 POLIOLEFINAS AMORFAS DE ETILENO-PROPILENO. . . . .	.32
I.5.1 GENERALIDADES. . . . .	.32
I.5.2 LA CATÁLISIS CON METALOCENOS. . . . .	.35

CAPITULO II. ESTUDIO DE MERCADO, DISEÑO Y EVALUACIÓN TÉCNICO- ECONOMICA DE UNA PLANTA DE APP AMORFO PARA SURTIR EL MERCADO MEXICANO. . . . .	.52
II.1 ESTUDIO DE NECESIDADES. . . . .	.52
II.1.1 APLICACIONES DEL APP AMORFO. . . . .	.52
II.1.2 FABRICANTES DE ASFALTOS MODIFICADOS Y CONSUMOS APARENTES EN LA INDUSTRIA DE IMPERMEABILIZACIÓN Y PAVIMENTOS. . . . .	.53
II.2 DISEÑO Y SELECCIÓN DE EQUIPOS. . . . .	.57
II.2.1 CALENDARIZACION DE ACTIVIDADES. . . . .	.57
II.2.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE PRODUCCIÓN PRELIMINAR. . . . .	.58
II.2.3 DISEÑO DEL PROCESO, BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA, DIAGRAMA DE FLUJO PRELIMINAR. . . . .	.59
II.2.4 DISEÑO DE INGENIERÍA. CALCULO DEL EQUIPO DE PROCESO, TANQUES DE ALMACENAMIENTO, TUBERÍAS, REACTOR, BOMBAS, INTERCAMBIADORES DE CALOR, ETC. . . . .	.65
II.3 FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONOMICA DEL PROYECTO. . . . .	.87
II.3.1 DETERMINACIÓN DEL COSTO TOTAL DE LA INVERSIÓN ( COSTO EQUIPO). . . . .	.87
II.3.2 DETERMINACIÓN DE AHORROS, GASTOS Y FLUJO DE EFECTIVO. . . . .	.89
II.3.3 DETERMINACIÓN DE TASA DE RETORNO, TIEMPO DE RECUPERACIÓN Y VALOR NETO PRESENTE EN DÓLARES. . . . .	.89

CAPITULO III. APLICACIONES DEL APP EN EL CAMPO DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS.	.97
III.1 ASFALTO Y ASFALTO MODIFICADO CON APP.	.97
III.1.1 PROPIEDADES TÍPICAS: PENETRACIÓN, ABLANDAMIENTO, VISCOSIDAD, FLEXIBILIDAD EN FRIÓ.	.99
III.1.2 MODELOS EMPÍRICOS DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TÍPICAS.	104
III.1.3 APLICACIONES EN PAVIMENTOS E IMPERMEABILIZACIONES.	105

## N O M E N C L A T U R A

Atm.	Atmósfera
Mpa	Mega pascales
HDPE	Polietileno de alta densidad
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
IPP	Polipropileno isotáctico
APP	Polipropileno atáctico
Mwd	Distribución de peso molecular
MW	Peso molecular
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
SSCs	Catalizadores de sitio simple
Bis-Cp	Dobles anillos de ciclopentadienilo
MAO	Alumoxano
NCA's	Aniones no coordinados
MI	Punto de fusión
HPI	Industria de los Procesos de los Hidrocarburos
PCPs	Copolímeros hechos a modo
AMAAC	Asociación Mexicana del Asfalto A. C.
SBS	Polibutadieno-estireno
AC-5	Cemento de Asfalto # 5
AC-20	Cemento de Asfalto # 20
SBR	Polibutadieno- estireno radial
Z-N	Ziegler-Natta.

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo trata acerca del estudio de la factibilidad de una planta del copolímero de etileno-propileno y su uso para mejorar las propiedades reológicas del asfalto, tanto de pavimentación como en impermeabilizantes, ya que este copolímero es muy flexible, no es tan rígido y su temperatura de ablandamiento suele estar alrededor de los 135 °C..

El asfalto es un material que es el residuo del fraccionamiento, destilación y refinación del petróleo. Consta de aceites y sólidos de elevado peso molecular. Como sabemos, este se ocupa para realizar obras de pavimentación de calles, carreteras, caminos, autopistas e impermeabilizantes en construcciones civiles como casas, oficinas, escuelas, la industria, etc. De manera que su demanda requiere de grandes volúmenes, ya que al aumentar la población, aumenta también el número de ciudades y pueblos, que requieren servicios para su crecimiento y funcionamiento. Uno de estos servicios es la construcción de caminos que comunican estos asentamientos entre sí, por lo que se requiere una gran cantidad de asfalto. El asfalto se transporta caliente y se esparce en las áreas destinadas para estos fines, como los caminos y las carreteras, sin embargo, este no dura mucho tiempo, debido a que no conserva sus propiedades originales.

Las causas de este problema son:

a) Las variaciones de temperatura. Cuando baja la temperatura, el asfalto tiende a ser quebradizo o agrietarse; cuando la temperatura se eleva, se reblandece y deforma produciendo ondulaciones.

b) Impactos. Con la temperatura baja, el asfalto se agrieta y tiende a fragmentarse, este problema se agrava debido al peso de grandes vehículos. Cuando sube la temperatura, estos vehículos producen ondulaciones, de manera que la cinta asfáltica, ya no es plana.

Debido a lo anterior, constantemente se debe cambiar o recubrir la cinta asfáltica, razón por la cual se agota o hace que no lo haya en cantidad suficiente para su rápida distribución y uso.

Con la adición del copolímero de etileno-propileno ( una poliolefina amorfa ) las propiedades se mejoran con respecto a la temperatura y al impacto, dando una vida promedio útil más larga. Es decir, cuando baje la temperatura, se tendrá más resistencia a la formación de grietas; cuando la temperatura se eleve, las ondulaciones se reducirán y se tendrá en pocas palabras, más resistencia al impacto y cambios de temperatura. Sin embargo, se deben realizar estudios e investigaciones para saber en que proporción se va agregar el copolímero al asfalto, en función del uso que este tenga. Porque no es lo mismo usarlo en una ciudad, que en un pueblo, o en una zona habitacional a una zona industrial, por el tráfico existente.

Las investigaciones deben predecir el tiempo de vida útil promedio, dependiendo el uso de la mezcla, para recomendar el cambio o renovación de ésta. Más adelante se hablarán de los cambios a las propiedades de los asfaltos que ha impartido este polímero, por lo tanto se seleccionaran 2 materiales, un tipo de asfalto y un tipo de polímero, de los cuales se obtendrán mezclas y se medirán sus propiedades para demostrar los cambios al asfalto.

Asimismo esta tesis, puede servir como guía para otros proyectos, ya que toca algunos aspectos básicos como antecedentes teóricos, catalizadores de reacción, el proceso a emplear, los diagramas de flujo como de proceso, diseño de cada uno de los equipos, la factibilidad económica del proyecto y por último la realización de pruebas para determinar si se cumplen los objetivos principales.

## CAPITULO I. Monómeros y Polímeros Olefinicos.

### I.1 Etileno.

#### I.1.1 Historia.

El etileno es el petroquímico producido en mayor volumen en el mundo. Si se considera al amoniaco como un petroquímico, al provenir sus hidrógenos del gas natural, entonces el etileno es el segundo compuesto más producido en el mundo en volumen.

El etileno ha sido recolectado en Europa desde los años 30's, pero es hasta la década de los 40's, cuando el etileno comienza a producirse en gran escala, como derivado del etano, a su vez producido del gas natural. Desde entonces el etileno ha desplazado a otros intermediarios, como el acetileno en muchas síntesis.

#### I.1.2 Propiedades fisicoquímicas.

Es un gas incoloro inflamable con olor débil y agradable,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ . Peso molecular 28.05, es el hidrocarburo olefinico o insaturado más sencillo.

P.F. -169.4 a 1 atm; p. eb. -103.8 °C a 1 atm;  $d=0.5699$ ;  $n=1.363$ ; densidad relativa del vapor 0.9852; tensión superficial al p. eb. 16.5 dinas/cm<sup>2</sup>; viscosidad del gas a 0 °C, 0.000093 poises; calor de vaporización al p. eb. 118.5 cal/g; calor de combustión (bruto), 337.28 kcal/mol; temp. crítica 9.9 °C; presión crítica, 50.7 atm; d. crítica, 0.227; coeficiente

de dilatación a  $-17.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.006891/^{\circ}\text{C}$ ; límites de inflamabilidad en el aire; inferior 3-3.5%, superior 16-29%.

Los resultados de varias series de datos de presiones de vapor pueden expresarse satisfactoriamente por la ec.  $\log. \text{ Patm.} = -646.275/T + 1.880172 \log T - 0.00224072T$  se da en  $^{\circ}\text{K}$ ; los valores de la capacidad calorífica molar a una atm. vienen dados por la ecuación siguiente:  $C_p = -9.638 + 3.1E-2T + 1.55E-4T^2 - 1.426E-7T^3 + 3629.7/T^2 + 65.863E6/T^4$ .

### I.1.3 Métodos Industriales de Preparación y Manufactura.

Aunque existen varios métodos para producir etileno, el más usual se funda en las pirólisis de las fracciones de petróleo crudo. Es el etileno uno de los productos principales a partir del craqueo.

El etileno se encuentra mas o menos alrededor del 10% en volumen de los chorros de gas y una vez inducida la operación de desintegración catalítica, se pueden obtener concentraciones mayores.

Las materias primas más frecuentes son el etano y el propano. Cuando se usa propano se produce además una gran cantidad de propileno, que debe de ser separado del etileno.

Cuando se usa etano se obtiene un gran rendimiento, ya que solo hay que realizar una deshidrogenación.

En Alemania antes de la Segunda Guerra Mundial, se producía etileno de la hidrogenación del carburo cálcico y otra parte más pequeña mediante la pirólisis, debido a la escasez de petróleo.

Se puede fabricar etileno a partir de alcohol etílico, mediante la deshidratación de este alcohol, empleado como catalizador alúmina activada, a temperaturas de 340 a 395 °C, durante el proceso se va depositando carbón en el catalizador, que tiene que ser regenerado y limpiado. Se pueden obtener rendimientos del 95.5 al 96.5 de etileno.

Los métodos de pirólisis empleados son:

a) Calentador tubular. Los gases a craquear son introducidos a altas temperaturas por medio de serpentines. Cuando se usa etano la temperatura es aproximadamente de 815 °C. Se da tiempo suficiente para convertir aproximadamente 55%. Enseguida se enfrían los tubos con agua y después con aceite. Cuando se usa propano la temperatura de operación es menor a 28 °C. Cuando se utilizan hidrocarburos de alto p. e. se forman residuos de coque.

b) Estufa de regeneración. Para la producción de etileno, se empleaban hornos múltiples de recuperación, con rellenos de ladrillos para desintegrar las naftas o gasóleo o aceites crudos. Inmediatamente se pasa vapor de agua por los ladrillos y se calienta hasta unos 1090 °C. Se inyecta aceite en el vapor y la mezcla hace que se desintegre el aceite. El proceso continúa hasta que la temperatura baja hasta 815 °C y el ciclo vuelve a comenzar en otro horno. El rendimiento es muy parecido al de la pirólisis en un horno tubular. Este método no es muy explotado.

c) Lecho movedizo de piedras refractarias. Se basa en el proceso de desintegración pirolítica, que es el más práctico para la desintegración de hidrocarburos por contacto directo sobre piedras a alta temperatura.

El proceso Thermoform requiere un elevador de cangilones para subir piedras hasta el calentador, donde aumentan su temperatura mediante fuego directo.

## 1.2 Propileno.

### 1.2.1 Historia.

La reactividad del propileno, el inmediato homólogo del etileno es atribuido ciertamente a la presencia del doble enlace en  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$  la cual da un amplia variedad de reacciones de adición.

La reactividad del propileno es explotada para la síntesis de muchos componentes químicos, como óxido de propileno, acrilonitrilo, cumeno, alcohol isopropílico, butiraldehído y otros, en adición a la producción de polímeros. El equilibrio vapor-líquido de mezclas de propileno con otros hidrocarburos e hidrógeno son exactamente presentados por correlaciones de mezclas de hidrocarburos, como la correlación de Chao-Seader, que corrige no idealidades para condiciones arriba de 500 °F. Reacciona vigorosamente con agentes oxidantes poderosos.

### 1.2.2 Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular 42.078; punto de ebullición a 1 atm. 47.7 °C; punto de fusión -185.3 °C; temperatura crítica 92 °C; presión crítica 4.65 Mpa; densidad crítica 0.233 g/mL; compresibilidad crítica 0.275; momento dipolar  $1.3\text{E}-30\text{C}^*\text{m}$ ; índice de refracción, 1.3567; límite de explosión, % en volumen de aire, bajo 2.4, alto 11.1; temperatura de autoignición 224 °C; solubilidad en agua ( a 20 °C) 44.6 mL gas/100mL.

### 1.2.3 Métodos Industriales de Preparación y Manufactura.

#### Procesos por craqueo.

Se basa en la pirólisis de una mezcla de hidrocarburos y vapor a 650-950 °C con un tiempo de residencia de 0.1 a 0.6 seg; la proporción en peso de vapor a hidrocarburo es de 0.3:1.0. A través de mecanismos que involucran radicales libres, la mezcla es transformada en un buen número de productos, los cuales son separados. El etileno es usualmente el más deseado de estos. La proporción de etileno-propileno

no depende de la composición de la alimentación y las condiciones de la pirólisis que son, temperatura y tiempo de residencia, así como el contenido de hidrocarburos ligeros en la alimentación. El propileno es obtenido por destilación de la corriente de los C<sub>3</sub> también conteniendo propano y pequeñas cantidades de aleno y metilacetileno. Los grados químico ( 93% ) y polimérico ( 99.8% ) son producidos dependiendo de las condiciones de operación: el propano es la principal impureza.

En el craqueo por catálisis, las fracciones de petróleo son craqueadas para producir gasolina o aceite de calentamiento como los mayores productos; el propileno representa 2-5% de la alimentación. El producto crudo es vaporizado y pasado sobre un catalizador de zeolita a 380-530 °C por 5-120 seg. bajo una presión de 250-400 kPa ( 36-58 psia). Después de varias separaciones el producto contiene de 50 75% de propileno. Una destilación final da grado químico o de polimerización de propileno. Impurezas incluyen CO<sub>2</sub>, COS Y H<sub>2</sub>O, los cuales son venenos para la polimerización.

Otros procesos emplean craqueo térmico, craqueo retardado, para convertir alimentaciones residuales pesadas por alto craqueo térmico severo y destilación destructiva en productos ligeros. El propileno obtenido deberá ser purificado. Los costos de los procesos de craqueo dependen de los precios de alimentación y las condiciones de mercado de los productos de craqueo.

#### Otros métodos.

La deshidrogenación de propano es desarrollada para incrementar su importancia. Un número de suministradores de propileno están usando éste proceso para incrementar la capacidad durante periodos de alta demanda. Esto se basa en los lechos continuos catalíticos de deshidrogenación de propano.

El etileno o propileno es otra posibilidad. Phillips Petroleum dimeriza etileno a 2-buteno, siguiendo la metátesis de etileno y 2-buteno a propileno. La dimerización toma lugar en un reactor sobre un catalizador homogéneo, el cual es removido después en un extractor de lavado. La metátesis es llevada en un reactor de lecho estacionario usando un catalizador descubierto por Phillips. El producto es pasado a través de varias columnas para remover etileno y buteno para recuperar propileno.

En la pirólisis a alta temperatura, el aceite crudo es calentado a muy alta temperatura por muy poco tiempo seguido por un rápido enfriamiento de los productos de reacción.

Esta siendo estudiada la producción de olefinas de hidrocarburos obtenidos de origen no petrolífero. Las posibilidades incluyen síntesis de productos de licuefacción de hulla o de CO e hidrógeno usando catalizadores Fisher-Tropsch o tamiz molecular.

#### Pureza.

Del refinamiento tenemos grados químicos y de polimerización que están disponibles, conteniendo 50, 93 y 99.8%, respectivamente de propileno. El segundo componente es propano; otras impurezas están presentes en muy pequeñas cantidades. Para algunas producciones químicas, cumeno o 2-propanol, el grado refinación es adecuado; para otro, acrilonitrilo u oxoalcoholes, el grado químico es preferido. La pureza es importante para la polimerización, con especificaciones siendo más y más rigurosas a causa de los efectos de muchas trazas de venenos. Las impurezas pueden ser clasificadas en inertes y componentes copolimerizables y venenos.

Componentes inertes incluyen propano, etano, metano, nitrógeno, y altos hidrocarburos saturados. Ellos actúan como diluyentes, reduciendo el rendimiento de polimerización. En presencia de catalizadores altamente activos y altas concentraciones de monómero, limitadas cantidades pueden ser toleradas. Componentes copolimerizables, como el etileno y butenos, pueden ser permitidos hasta el punto en que su concentración es suficiente para afectar las propiedades cuando son incorporadas a la cadena polimérica.

Los venenos del catalizador pueden variar de acuerdo con la cantidad y calidad en función del proceso para la producción del monómero y la alimentación usada. Los venenos

significantes con acetileno, dienos, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, agua, alcoholes, H<sub>2</sub>S, COS, y componentes conteniendo azufre. El efecto de la función del catalizador depende del tipo de catalizador y el proceso usado. El veneno afecta la actividad del catalizador, estereoespecificidad y morfología del polímero.

Se usa tamiz molecular alúmina para remover venenos como agua y CO<sub>2</sub>. En otros métodos, hidrogenación selectiva decrece los productos acetilénicos y diénicos, y el CO es oxidado a CO<sub>2</sub> con óxidos de Cu y Zn. El COS es removido por hidróxido de sodio o hidrógeno por conversión a H<sub>2</sub>S el cual es absorbido por óxidos metálicos. Las altas concentraciones de catalizadores de alquilos de aluminio reducen agua, alcohol y CO<sub>2</sub>.

La pureza de otros monómeros usados en la producción de copolímeros, como etileno, es de igual importancia.

Almacenamiento y manejo. El propileno es almacenado en estado líquido bajo presión. Este es guardado en tanques o transferido a través de tuberías. Debido a la alta inflamabilidad, se deben evitar fugas e ignición, particularmente durante operaciones de transferencia. El propileno deberá ser manejado de la misma manera como propano y gas licuado de petróleo (LPG).

### 1.3 Polietileno.

#### 1.3.1 Historia.

En 1933 ICI obtuvo polietileno tratando etileno con benzaldehído a 170 °C y 190 MPa de presión. En los años 50's se descubrieron tres catalizadores que permitieron la producción del polietileno. Karl Ziegler y sus colaboradores descubrieron que el etileno reacciona con los alquilo de aluminio en un sistema altamente presurizado, para dar oligómeros metálicos o polietileno. Posteriormente la adición de metales de transición como  $TiCl_4$  ó  $VCl_4$ , a los alquilos de aluminio generaba un sistema catalizador que podría polimerizar el etileno a presión atmosférica y temperatura ambiente. Giulius Natta y sus colaboradores en Italia encontraron que los catalizadores de este tipo inducen a la formación de polímeros estereoregulares y cristalinos. Desde entonces una gran cantidad de investigadores subsecuentes han aplicado estos tipos de polimerización, y su utilidad industrial ha sido explotada más ampliamente. Los polietilenos que se producen son el HDPE o polietileno de alta densidad y LDPE o polietileno de baja densidad.

En 1978 Unión Carbide presenta un proceso para la producción de polietileno lineal de baja densidad.

#### 1.3.2 Propiedades fisicoquímicas del polietileno.

- \* A bajas temperaturas no se congela ni se torna rígido.
- \* Su resistencia mecánica es óptima.
- \* Tiene excelente elasticidad y extraordinaria capacidad de aislante térmico y eléctrico.

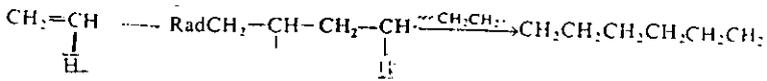
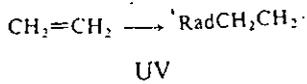
- Resiste los productos químicos y la acción de la luz.
- Alrededor de los 100 °C se empieza a encoger

### 1.3.3 Métodos Industriales de preparación y manufactura.

Los métodos de preparación son tres:

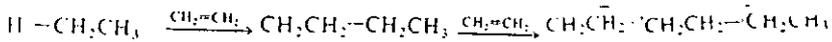
Por radicales libres:

Una molécula de etileno es atacada con luz UV y obtenemos un radical libre que ataca a otra molécula de etileno y sucesivamente este ataca a nuevas moléculas de etileno y se forma una molécula más grande con radical libre, y así sucesivamente se atacan nuevas moléculas de etileno hasta alcanzar el peso molecular adecuado. Fig 1.



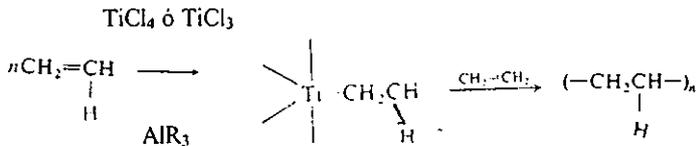
Coordinación:

Moléculas de etileno atacan a moléculas de etano hasta que aumenta el peso molecular y se forma el polímero, el proceso se detiene hasta que se alcanza el peso molecular promedio, de acuerdo a las necesidades de aplicación. Fig. 2.



Por catálisis:

Las moléculas de etileno son activadas por el catalizador Ziegler-Natta, el cual consta de un trialquil de aluminio y  $\text{TiCl}_3$  ó  $\text{TiCl}_4$  en la mayoría de los casos, dando como resultado polietileno. Fig.3



Las diferentes clases de etileno son:

a) Polietileno de alta densidad ( HDPE ) cuya densidad fluctúa entre los 960  $\text{Kg/m}^3$ , obtenido a baja presión y temperatura.

b) Polietileno de baja densidad ( LDPE ), producido bajo condiciones de alta presión y temperatura.

c) Polietileno lineal de baja densidad ( LLDPE ), que es más barato que los anteriores.

## 1.4 Polipropileno.

### 1.4.1 Historia.

En 1955 el científico italiano Giulius Natta anuncio el descubrimiento del polipropileno estereoespecifico. Esto quiere decir que las moléculas están ordenadas de un modo definido en el espacio. La cual contrasta con ramificaciones o arreglos al azar. Natta llama a este material polipropileno isotáctico IPP. Experimentado con catalizadores tipo Ziegler, remplazo el  $TiCl_4$  en el sistema  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ , con el catalizador estereoespecifico  $TiCl_3$ . Esto condujo a la producción comercial del polipropileno isotáctico.

La unidad estructural básica del polipropileno es:

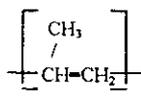
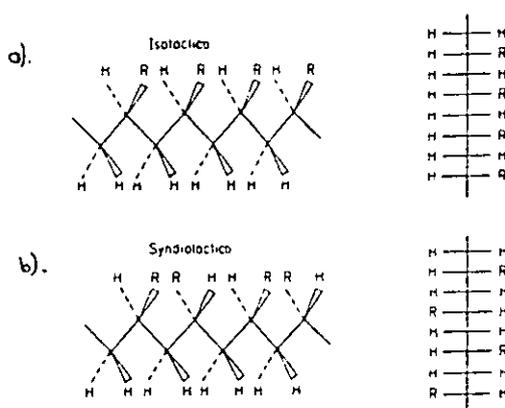


Fig 4

Los arreglos estereostáticos del polipropileno son:



c).

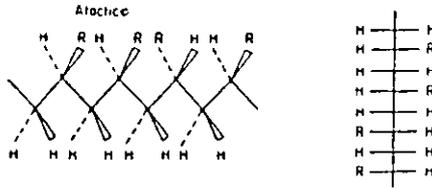


Fig 5.

Donde se observa que el isotáctico tiene un alto grado de orden con todos los grupos  $\text{CH}_3$  a lo largo de un lado. Los polímeros atácticos son materiales plásticos. Los grados atáctico y sindiotáctico son más resistentes al impacto que los grados isotácticos. Comercialmente el polipropileno contiene cerca del 90 al 95% de isotáctico.

#### 1.4.2 Propiedades fisicoquímicas del polipropileno.

Las propiedades físicas generales del polipropileno son similares a los polietilenos de alta densidad. Sin embargo, el polietileno y el polipropileno difieren en cuatro importantes aspectos:

- 1.- El polipropileno tiene densidad relativa de 0.9; el polietileno tiene densidad de 0.941 a 0.965.
- 2.- La temperatura de fusión es más alta.
- 3.- El polipropileno es más duro, más rígido y tiene un alto punto de rompimiento.
- 4.- El polipropileno es más resistente al rompimiento por tensión ambiental.

El polipropileno es más susceptible a la oxidación y degradación a elevadas temperaturas.

Este tiene la ventaja de una alta temperatura de servicio. Algunos usos típicos incluyen artículos esterilizables de hospital, discos, partes de aparatos, componentes de lavadoras de platos, contenedores, artículos integrales incorporados a bisagras, ductos automotores y adornos. Extendido y lavado en frío en monofilamentos usados como pruebas de resistencia a ropa que flota en el agua, para probar su resistencia al rompimiento.

Algunas de las ventajas del polipropileno:

- 1.- Procesable por todos los métodos termoplásticos.
- 2.- Bajo coeficiente de fricción.
- 3.- Excelente aislamiento eléctrico.
- 4.- Buena resistencia a la fatiga.
- 5.- Excelente resistencia a la humedad.
- 6.- Resistencia a la velocidad de abrasión.
- 7.- Buen grado de disponibilidad.
- 8.- Temperatura de servicio a 126 °C ( 260 °F ).
- 9.- Muy buena resistencia química.
- 10.- Excelente resistencia a la flexión.

Algunas de las desventajas son:

- 1.- Roturas por radiación ultravioleta.
- 2.- Pobre exposición a la intemperie.
- 3.- Flamable.
- 4.- Vulnerable al ataque de solventes clorados y aromáticos.
- 5.- Dificultad para enlazar.
- 6.- Descomposición oxidativa acelerada por varios metales.

#### 1.4.3 Métodos Industriales de preparación y Manufactura.

##### Catalizadores

Catalizador basado en  $TiCl_3$ . El polipropileno isotáctico, fue primero sintetizado por Natta en 1955 empleando un catalizador consistente en  $TiCl_4$  y  $Al ( C_2H_5 )_3$  como activador. Se baso en el catalizador de Ziegler usado para la síntesis de polímeros de etileno.

Solo el 30-40% del polipropileno producido tuvo las características de polipropileno isotáctico: por ejemplo, fue insoluble en heptano hirviendo y tuvo un punto de fusión de cerca de 165 °C. El producto remanente fue atáctico. Obtuvo un producto sólido cristalino  $TiCl_3$  obtenido por reducción de  $TiCl_4$  en polimerizaciones con  $Al ( C_2H_5 )_3$  y obtuvo un alto porcentaje de producto isotáctico. La alta isotacticidad del polímero permitió el proceso a nivel industrial por Montecatini.

Hércules descubrió el papel del hidrógeno como regulador del peso molecular. Esto mejoro el rendimiento usando  $\text{AlCl}_3$  en solución sólida de  $\text{TiCl}_3$ . Mitsubishi incremento la isotacticidad a 92-94% por adición de un electrodonador, como un éster de ácido carboxílico, al  $\text{TiCl}_3$ .

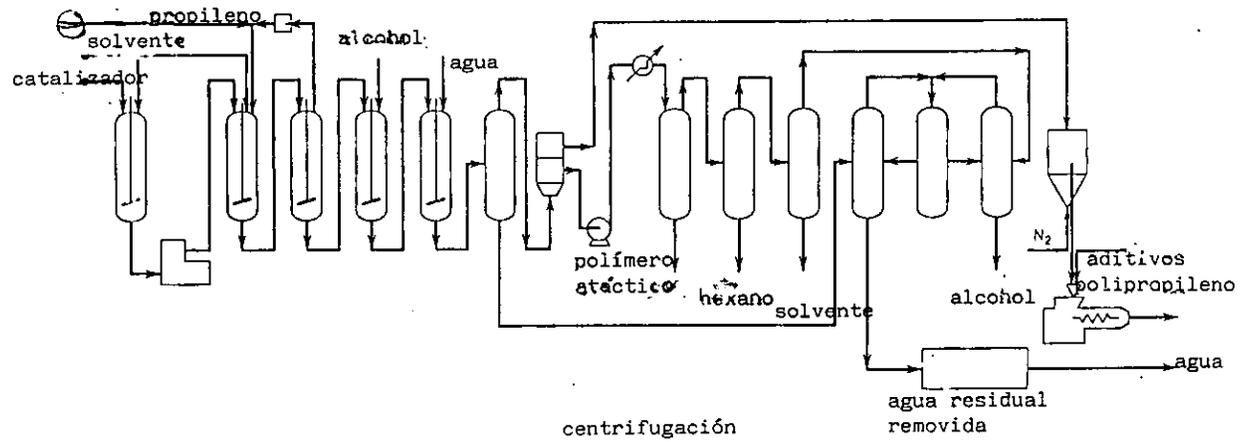
El tratamiento del  $\text{TiCl}_3$  producido entre la reacción de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , primero con un electrodonador, éster disoamílico, y con el  $\text{TiCl}_4$ , dieron un catalizador altamente estereoespecífico, 4 ó 5 veces más activo que un  $\text{TiCl}_3$ , capaz de producir un polímero con gran distribución del tamaño de partícula.

Catalizador basado en  $\text{MgCl}_2$ . El cloruro de magnesio, en forma activa como un soporte, incrementa el rendimiento catalítico y simplifica los procesos en los hidrocarburos con eliminación de indeseables. Mejores rendimientos, estereoespecificidad, y control morfológico resultan en procesos simplificados en los cuales él, monómero es el medio de polimerización.

#### Algunos Procesos

La primera planta industrial para la producción de polipropileno se estableció en Italia ( Montecatini ) en 1957 y fue seguida, algunos meses después, por una planta de Hércules en los Estados Unidos. Un hidrocarburo diluyente fue usado en el cual el polipropileno isotáctico quedo en suspensión (donde el atáctico fue disuelto, liberado de los residuos del catalizador y secado). Los fluidos del proceso fueron purificados antes ser reciclados. Las plantas difieren en algunas condiciones de operación como temperatura concentración de

Fig.6 Proceso Montedison.



preparación del catalizador      polimerización      remoción del catalizador      recuperación de solvente, atáctico y alcohol      secado y peletizado

reactivos, diluyente, purificadores y reactores. Sin embargo, estos pueden ser representados en el proceso Montedison de la figura 6, donde la sección de polimerización es pequeña comparada con otras secciones.

El catalizador es preparado por una mezcla de un alquil de aluminio en solución con el componente basado en Ti, uniformemente disperso en un hidrocarburo; que se alimenta al reactor de polimerización. La polimerización se lleva a cabo en un reactor a 60-80 °C y 0.5-1.5 Mpa ( 72.5-217 psi). El hexano o heptano son usados como diluyentes. El polipropileno saliente es flasheado para remover el monómero no reaccionante, el cual es reciclado. El catalizador es descompuesto por adición de alcohol a la salida; los residuos de catalizador son removidos por limpieza con agua.

Subsecuentemente, las dos fases se separan: una fase acuosa conteniendo alcohol, el cual es alimentado a la sección de destilación, y una fase hidrocarbura, alimentada a la sección de separación del polímero. El residuo es centrifugado y el polímero es secado. La fase líquida contiene polímero atáctico, el cual es removido por calentamiento indirecto a alta temperatura, es flasheado el resto del diluyente, y lavado por vapor directo para recuperar el residuo. El diluyente alimentado a la sección de destilación contiene alcohol, agua y componentes pesados. Otra corriente a purificar es el agua de la sección de lavado.

El agua residual es tratada por neutralización, floculación, espesamiento de lodos y desecación. El efluente de agua podría ser asentado a una unidad de tratamiento biológico

Los productos fueron limitados a homopolímeros con diferentes pesos moleculares y copolímeros con bajo contenido de comonómero, usualmente etileno. Productos como copolímeros con alto contenidos de comonómero o copolímeros resistentes al impacto crearon problemas económicos y tecnológicos.

El proceso Novolan en fase gaseosa fue descubierto por BASF. El monómero después del tratamiento, para reducir los venenos, entra al reactor junto con el sistema catalítico. El reactor actúa esencialmente como un lecho mecánicamente agitado. El diseño mecánico del agitador y las orientaciones de las corrientes de alimentación son parámetros críticos de los cuales depende la operabilidad del reactor. Un lecho turbulento de polímero pulverizado es mantenido en el reactor por control automático, el cual periódicamente es desahogada una suspensión de polímero en polvo y es transportado por gas. Esta corriente entra a un tanque, donde el gas liberado es retornado al proceso, y el polvo continúa dentro del almacenamiento de extrusión. El calor de polimerización es removido por condensación del monómero que sale del reactor sin reaccionar y pasa a un enfriador y retorna licuado al reactor, donde inmediatamente se vaporiza. La temperatura es de 70-90 °C y de 2-3 Mpa ( 290-435 psi ) respectivamente en el reactor. Fig 7.

El rango de productos producido por este proceso fue limitado por la baja estereoespecificidad y actividad del catalizador disponible. La limitada estereoespecificidad polímeros con 85-90% de isotacticidad, de la cual la fracción atáctica podría no ser separada. Por esta razón los productos fueron restringidos a un número muy limitado. La actividad del catalizador fue de 50000-60000 gramos de polímero por gramo de Ti.

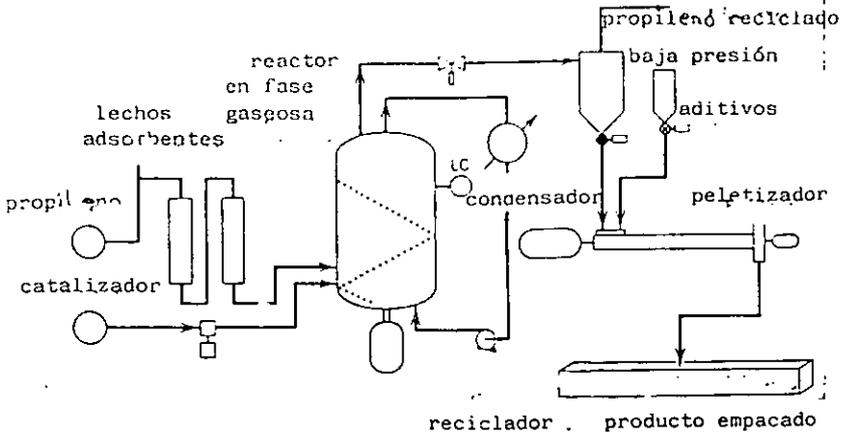


Fig.7 Proceso Novolac.

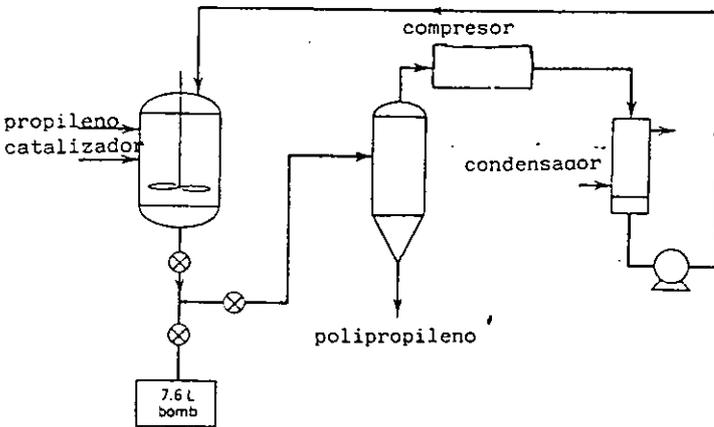
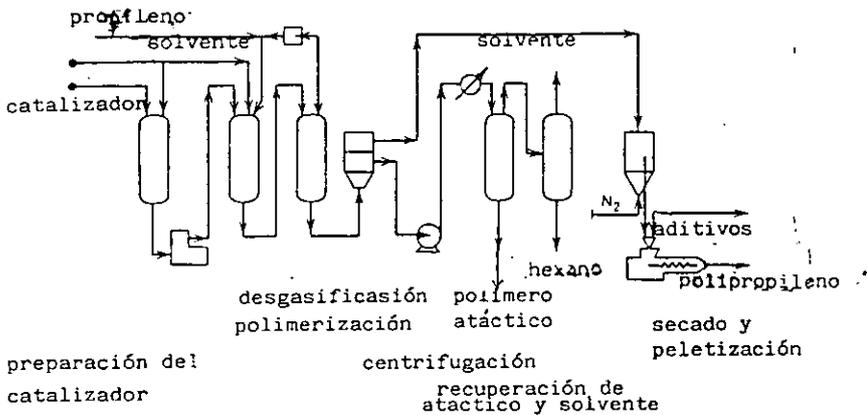


Fig.8 Proceso Rexall en propileno líquido.

Fig.9 Proceso Montedison de alto rendimiento.



Phillips Petroleum y Rexall Drug and Chemical descubrieron un proceso para propileno líquido, donde se forma una suspensión de 50-60 % de polipropileno en propileno líquido es formado. La suspensión es transferida dentro del ciclón donde el monómero no convertido es removido del polímero conteniendo cerca del 2% del monómero. El monómero no convertido es comprimido, condensado y reciclado. El proceso del propileno líquido sufre de pobre función catalítica en función de la estereoespecificidad y el rendimiento, y fue necesario realizar tratamientos de post polimerización para reducir residuos de catalizador. Fig 8.

En 1975 Montedison y Mitsui Petrochemical introdujeron la tercera generación de catalizadores, los cuales dieron altos rendimientos. Sin embargo, la estereoespecificidad no fue la deseada. El proceso es similar a los descritos. Donde el polímero atáctico tiene un bajo punto de viscosidad, es removido del diluyente por simple flasheo del diluyente por calentamiento indirecto con vapor. El diluyente alimentado a la sección de destilación contiene sólo componentes pesados, y una sola columna es requerida. Fig 9.

Esta tercera generación de catalizadores puede también ser usada en procesos de monómeros líquido.

Proceso Spheripol. Concedido a Himont, Inc, toma ventaja de las capacidades de la superactiva tercera generación. Fig. 10.

La polimerización toma lugar en uno o más reactores tubulares de propileno líquido. A la salida del fluido polimérico, el monómero no convertido es eliminado por flasheo del polímero y reciclado por reducción de la temperatura, sin compresión. El polímero alcanza una fase de gas en el reactor de lecho fluidizado, donde la fase viscosa para copolímeros resistentes es producida. Un tratamiento con vapor completa la remoción de monómero y termina la actividad del catalizador.

Por esto el proceso es simple, y los costos de operación y mantenimiento son muy bajos. Puede ser construido en muy poco tiempo y en áreas limitadas. El uso de un catalizador que produce polímeros esféricos de partículas de tamaño constante permite ser seguido en la forma producida por el reactor. La primera planta de este tipo inicio operaciones en 1982 y fue seguida por cinco plantas en mayo de 1986, con una capacidad total o aproximada de 800000 ton/año.

Proceso Unipol PP de Unión Carbide, explotando los conocimientos de polimerización de gas etileno, descubrió un proceso en fase gaseosa usando el sistema de catalizador altamente activo de Shell Chemical's. El proceso, es extremadamente simple, económico y versátil. Este proceso para la producción de homopolímeros y copolímeros hechos al azar se aprecian en la figura. El reactor es del tipo de lecho fluido, apto con un ciclo de soplador de gas para la recirculación del monómero y un intercambiador de calor. El polímero abandona el reactor y es separado del monómero no reaccionante y es transferido a un recipiente de purga, donde los hidrocarburos residuales son removidos antes de la peletización. Para producir la fase polimérica de copolímeros resistentes al impacto, un

reacción de homopolímero de propileno      flasheo y recirculación de monómero      reacción de copolímero de etileno      desgasificación y desactivación de polímero

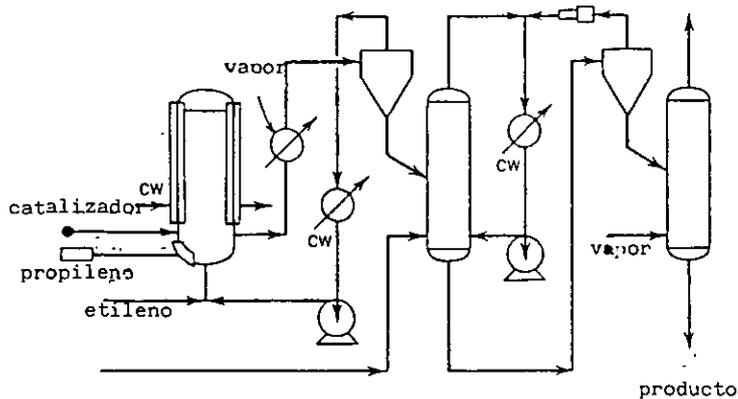


Fig.10 Diagrama de flujo del proceso Spheripol.

CW = Agua fría.

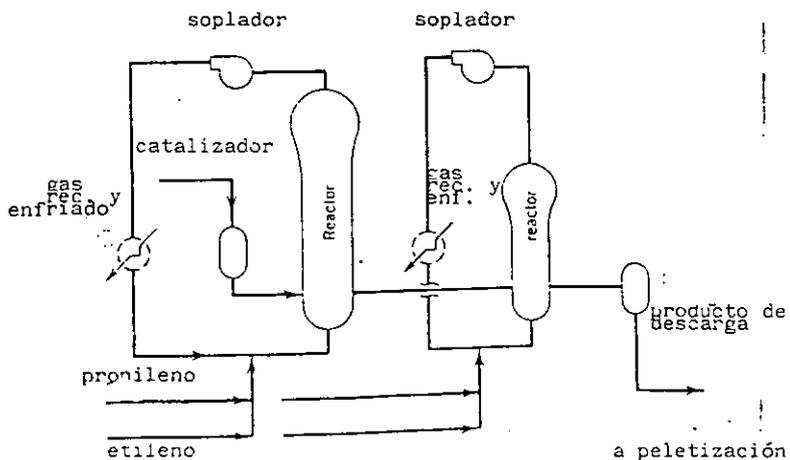


Fig.11 Proceso Unipol PP.

segundo reactor en serie es requerido, y opera acorde al mismo principio. La primera planta de este tipo fue Seadift Texas en 1985. Su capacidad fue de 80000 ton/año. Fig. 11

Del libro Contemporary Polymer Chemistry pag 75, encontramos que el grupo catalizador cambia la estereoregularidad del polipropileno, donde el catalizador puede ser heterogéneo (algunos sistemas basados con titanio) o soluble (algunas especies conteniendo vanadio). La estereoregularidad del polipropileno puede ser alterada por la adición de bases de Lewis, como amins. La estereoregularidad del propileno decrece con el incremento del tamaño del grupo alquilo del aluminio.

En la siguiente tabla basada en la tabla 4.2 de la pagina antes mencionada, encontramos diferentes grados de estereoregularidad del polipropileno con respecto a diferentes sistemas catalíticos. En esta tabla observamos que con un sistema catalizador consistiendo de un trialquil de aluminio y triacetilacetona de vanadio obtenemos 0 % de estereoregularidad, lo que da cerca de un 100 % de polipropileno atáctico que es lo que queremos obtener.

Catalizador	% Estereoregularidad
$R_3Al + TiCl_4$	35.2
$R_3Al + \alpha-TiCl_3$	84.7
$R_3Al + \beta-TiCl_3$	45
$R_3Al + TiCl_4 + NaF$	97
$R_3Al + TiCl_4 + P, As \text{ o } Sb$	98
$R_3Al + TiCl_3 + \text{Amina}$	81
$R_3Al + Ti(O\text{-isobutil})_4$	20
$R_3Al + V(\text{Acetilacetona})_3$	0
$R_3Al + Ti(C_3H_5)Cl_2$	70-90
$R_3Al + Ti(C_3H_5)_2Cl_2$	85
$R_2AlX + TiCl_3$	90-99

Estereoregularidad de polipropileno con diferentes sistemas catalizadores. Tabla 1.

## 1.5 Poliolefinas Amorfás de etileno-propileno.

### 1.5.1 Generalidades.

Las poliolefinas amorfás normalmente son polipropileno amorfo o atáctico ( APP ). El APP fue originalmente considerado un producto no deseable secundario generado durante la producción de polipropileno isotáctico. La primera generación de los catalizadores Ziegler-Natta fue usada en el pasado generando el 90% del isotáctico o polipropileno cristalino, el cual contenía pequeñas cantidades de polipropileno sindiotáctico y cerca del 10% del atáctico o amorfo.

Con el tiempo se fue dejando porque los productores del polipropileno descubrieron nuevos catalizadores, los cuales reducen la porción del subproducto APP sustancialmente. En el presente, el polipropileno isotáctico representa el 98-100% del total. Esta nueva tecnología fue alcanzando un nivel donde el subproducto APP es convenientemente limitada y puede ser esencialmente removida del mercado en los siguientes años.

Con base a lo anterior, varias compañías decidieron producir poliolefinas amorfás con propiedades hechas a cada necesidad. El fin primordial es obtener APP para aplicaciones específicas y de calidad. En 1977, después de muchos años de investigaciones y descubrimientos, fue iniciada la producción comercial de poliolefinas amorfás.

Bajo el nombre de APAO'S Y TPO'S Y TPE'S estos productos establecieron un excelente mercado. Fácilmente en 1988 la capacidad fue de 32000MT/año.

Sin embargo, como los nuevos catalizadores se han orientado hacia la producción isotáctica, desplazando a la atáctica, al propileno se le añade etileno, a manera de reducir la cristalinidad del polímero, creando un copolímero de baja cristalinidad.

Las poliolefinas amorfas, como otras poliolefinas, contienen grupos no polares y por lo tanto, no son afectados por  $O_2$  y son resistentes a la hidrólisis. Son resistentes a ácidos, álcalis, agentes reductores y solventes polares. A elevadas temperaturas son disueltos en solventes no polares como alifáticos, cicloalifáticos o hidrocarburos aromáticos. Halógenos libres y agentes oxidantes fuertes pueden atacar a las poliolefinas amorfas.

Como se menciona a elevadas temperaturas, especialmente en estado fundido, atmósferas con  $CO_2$ , pueden resultar en degradación del polímero. Por lo tanto, la estabilización de los sistemas debe hacerse mediante componentes fenólicos antioxidantes como BHT.

No es sorprendente que una gran variedad de puntos de ablandamiento puedan ser obtenidos.

Intervalos de puntos de ablandamiento de 80 a 160 °C. Los tiempos de curado es otra de las propiedades con un amplio intervalo de pocos segundos a varios minutos. Aunque hay algunos nuevos productos que están bajo investigación, que tienen tiempos de curado de más de una hora.

Las mejores materias primas para la producción de poliolefinas amorfas son etileno y propileno, aunque se puede usar 1-hexeno ú octeno. Estos monómeros son copolimerizados a baja presión en presencia de catalizadores Ziegler-Natta ó metallocenos.

La versatilidad de los procesos es demostrada por la capacidad para generar productos con especiales juegos de propiedades. La variación de los parámetros de proceso como la temperatura, la selección del catalizador y la alimentación del monómero, resultan en productos, los cuales tienen definido el punto de ablandamiento, temperatura de transición vítrea, viscosidad, cristalinidad, y dureza.

Los polímeros de APP son disponibles como esferas del tamaño y forma de una papa ó pellets. Esta forma de entrega da al compuesto las ventajas de facilidad, mejor manejo, una contable materia prima sin la necesidad de un equipo especial de calentamiento. Fácil fusión y tiempos de mezclado cortos ayudan a mejorar la eficiencia en la planta.

Sin embargo, como otras poliolefinas, cuando son sujetos a temperaturas cercanas al punto de ablandamiento se pueden degradar por procesos termoxidativos, los cuales disminuyen la viscosidad. Debido a la presencia de átomos de carbonos terciarios los cuales forman radicales libres estables relativamente en presencia de oxígeno. Para reducir esta degradación se adiciona un estabilizador a la poliolefina después de la producción.

Con el uso de estabilizadores la reducción de viscosidad es pequeña, justo después del almacenamiento de varios días a elevadas temperaturas. El uso de un gas inerte, como el nitrógeno, suprime la degradación durante el procesamiento del producto fundido.

## 1.5.2 LA CATÁLISIS CON METALOCENOS.

Los catalizadores de metalloceno alteran la arquitectura de los polímeros y se obtienen nuevos polímeros.

Familias de nuevos catalizadores aumentan las oportunidades para producir poliolefinas. Un sistema catalítico denominado metalloceno fue introducido a la tecnología. Este catalizador frecuentemente viene activado en algunos sitios, los cuales limitan la distribución del peso molecular (MWD) para polímeros basados en etileno y propileno.

Polietileno de alta presión ( PE ) y los polímeros de etileno posteriores de Ziegler-Natta, consistieron de un amplio arreglo de composiciones de copolímeros y de pesos moleculares ( MWs ). La distribución de pesos moleculares es del tipo donde más de una reacción puede ocurrir durante la polimerización. La polimerización de etileno de alta presión con solvente, se efectúa por un mecanismo no específico de radicales libres. Consecuentemente los PEs Ziegler-Natta tienen un amplio intervalo de MWs e incorporaran comonomeros suficientes para múltiples sitios activos.

En contraste, los catalizadores de metalloceno, pueden controlar la distribución de comonomeros y MW e incorporar una variedad de monómeros. Son la siguiente generación en el ciclo de desarrollo de las poliolefinas. Catalizadores de metalloceno son también conocidas como catalizadores de sitio simple ( SSCs ) debido a que todos los sitios activos

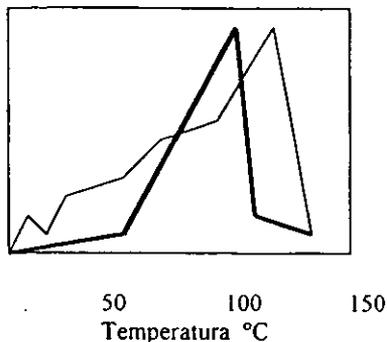
se comportan de la misma manera durante la homopolimerización y copolimerización. Resultado: Un polímero con limitado MW y controlada distribución del MW e incorporación de comonomero controlados.

Características. Generalmente, las poliolefinas son descritas por su MW y MWD. La fig. 10 compara productos de los sistemas catalíticos Ziegler-Natta y metalloceno y apreciándose diferencias notables en la incorporación de comonomeros. La comparación de distribución del fraccionamiento de dos copolímeros de etileno con la misma densidad, el mismo contenido de comonomero, se ve en la fig. 12. Los polímeros de metalloceno eluyen uniformemente mientras los copolímeros de etileno Ziegler-Natta siguen un modelo no uniforme.

Análisis de fracción para contenido de comonomero observa una amplia variación. A baja temperatura de elusión, el polímero consiste de pocas fracciones de MW que son ricas en contenido de comonomero. Sin embargo, a alta temperatura de elución, los polímeros tienen un alto MW pero bajo contenido de comonomero.

Frecuentemente, estas mezclas podrán tener propiedades útiles para aplicaciones específicas. Por ejemplo, la fracción de bajo peso molecular, la cual tiene baja cristalinidad y alto contenido de comonomero, es fácilmente empleada para enpaquetamiento de alimentos grasos. Resultados: Indeseable bloqueo en la película, una consecuencia indeseable en la aplicación de enpaquetamiento. Sin embargo, los copolímeros de metalloceno o no encuentran esta complicación debido a mayor incorporación uniforme de monómero.

Concentración de polímero.



% de Comonomero

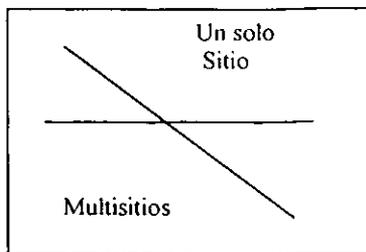
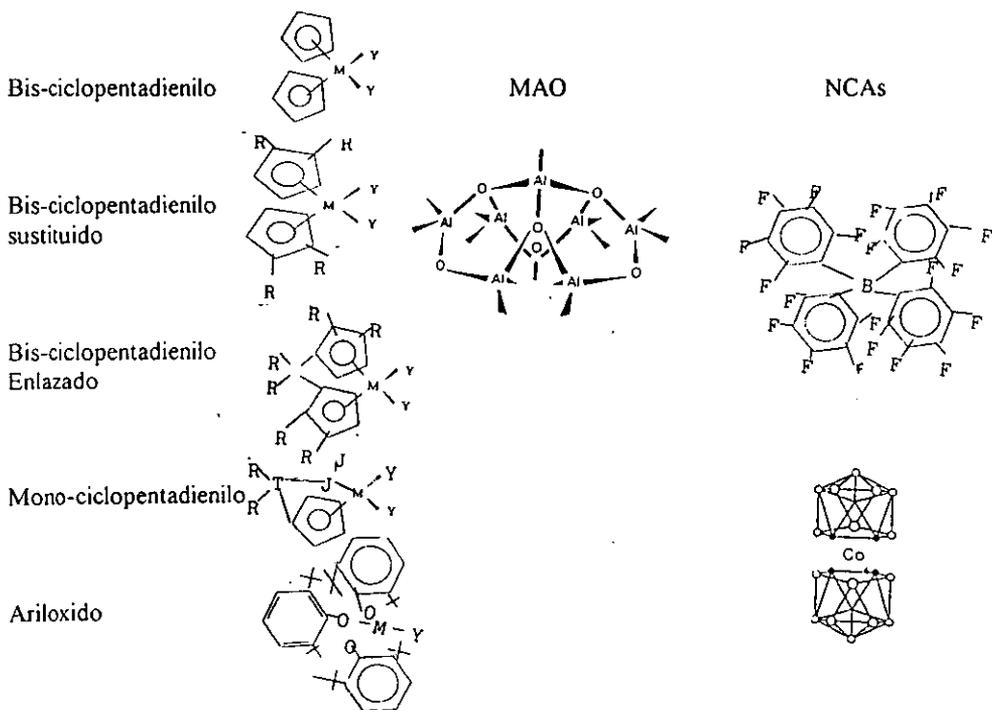


Fig. 12. Control de la arquitectura de cadena de copolímero, catalizadores de un solo sitio contra multisitios.

Compuestos de Metal

Activadores



M = Centro de Metal, T = Grupo de enlace; J = Un heteroátomo; Y = grupo alquilo o haluro.

Fig. 13. Sistemas de catalizadores para polimerización con metaloceno.

La fig. 12 compara el comonomero incorporado en la escala de MWd. Para el sistema catalizador de multisitios Ziegler-Natta, menos comonomeros hay en las cadenas de alto MW, como se ve por la línea. En contraste, los modernos SSC incorporan comonomeros uniformemente a través de la MWd. Consecuentemente, aquí no hay diferencia en el porcentaje del comonomero para la MWd. La combinación de los límites de MW y CD también resulta en nuevas propiedades de polímero.

Historia. La especie de catalizador de metalloceno no es nueva. Natta condujo a los primeros descubrimientos de polimerización por metalloceno durante el desarrollo del catalizador Ziegler-Natta. Debido a que no era muy activo, ellos lo hicieron a un lado en favor del catalizador Ziegler-Natta basado en  $TiCl_3$  y  $TiCl_4$ . Consecuentemente, el desarrollo de los catalizadores de metalloceno estuvo en espera durante 20 años hasta que nuevos trabajos provocaron interés. La diferencia ahora fue un nuevo tipo de activador. Un trimetil de aluminio hidrolizado, llamado alumoxano, reemplazó a los alquilos de aluminio. Este trabajo tuvo significancia académica debido a la naturaleza de los sitios activos de catalizador y las propiedades del producto. Sin embargo, la comercialización no fue posible debido a los costos no competitivos y la baja actividad catalítica.

A principios de los 80's, las investigaciones continuaron para encontrar un sistema catalítico practico. Nuevas rutas fueron obtenidas con estos catalizadores. Consecuentemente, las patentes fueron ordenadas para preparar el camino para la comercialización. Algunos tipos de SSC son:

- \* Metallocenos sustituidos/alumoxano.
- \* Metallocenos para controlar la tacticidad de poliolefinas.
- \* Metallocenos mezclados para controlar la MWD.
- \* Catalizadores de metalloceno soportados.
- \* Composición de aductos estables y activos para metallocenos y alumoxano.
- \* Catálisis discreta de metalloceno basada en aniones no coordinados.
- \* Metalloceno mono-ciclo y bis-ciclo pentadienilo.

Nuevas especies de metallocenos. En la fig. 13 se observan varias clases de componentes que fueron estudiados o inventados y han sido usados en síntesis de polímeros de olefinas. Investigaciones primarias empezaron con metallocenos bis-ciclopentadienilo, los cuales tienen 2 anillos enlazados de pentadienilo y estabilizan el sitio de metal catalizador. Debido a que los metales usados son típicamente del grupo 4, ellos tienen su estado de oxidación altos. También, los dos cloros estabilizan el metalloceno.

El siguiente descubrimiento fue modificar el ligando orgánico, al anillo de ciclopentadienilo, para mejorar actividad. En la segunda estructura de metalloceno se ve un catalizador, donde los anillos sustituidos son usados. La sustitución de anillos obtiene un alto MW, gran incorporación de comonómeros y aumento de actividad. La nueva catálisis mejora al polímero, sin embargo, los investigadores necesitan más control sobre el MW y la productividad catalítica, y últimamente, amplio control sobre la arquitectura molecular.

La tercera estructura. Puente de bis-Cp, usa un nuevo acceso para modificar el metalloceno. Aquí un puente de átomo liga los dos anillos de ciclopentadienilo (bis-Cp) juntos. Esta técnica tuvo dos influencia naturales-especiales. Primero, ayuda a mantener los enlaces de ciclo pentadieno en una posición arreglada comparada con otros, y segundo, amplía los ángulos entre dos anillos de ciclopentadieno. Análisis cristalográfico confirma la última observación. Consecuentemente, este nuevo tipo de catalizador incrementa el control sobre la arquitectura y crea oportunidades para sistemas comercialmente competitivos.

Los otros 2 precursores ( fig. 13 ) son también catalizadores activos de polimerización, aunque ellos no tengan dos anillos de ciclopentadienilo enlazados directamente al átomo de metal. Sin embargo, ellos son por definición SSCs debido a que todos los átomos de metal presentes son equivalentes en estructura y comportamiento.

Los composiciones de metalloceno no son catalíticamente activas como se muestra. Mezclando los componentes con alumoxano convierten su interior en un estado activo. Sin embargo, el alumoxano tiene algunas diferencias como una alta velocidad de reacción. Asimismo, la búsqueda continua para la activación de componentes. En el proceso, fueron descubiertos los aniones no coordinados ( NCAs ). Los ( NCAs ) son grandes moléculas que pueden convertir al metalloceno a un catión como a un anión.

Asimismo ellos:

- \* Proveen un balance de cargas.
- \* Estabilizan el catión catalizador.

\* Permiten a las especies que contienen metal interactuar con los monómeros presentes como etileno, propileno, 1-buteno, etc.

La fig. 13 muestra un modelo simplificado de una molécula de alumoxano. Para la síntesis de polímeros y copolímeros, es crítico para usar catalizadores productivos, altamente activos.

Lo anterior vs. lo actual. Tres catalizadores metalloceno fueron comparados con sistemas tradicionales el Ziegler-Natta. El catalizador metalloceno modificado se desempeña igual o mejor que el Ziegler-Natta. Algunas veces, se desempeña mejor que su predecesor. Fig 14

Los catalizadores de metalloceno incorporan comonómeros más fácilmente que los tradicionales Ziegler-Natta. Sin embargo, es importante para revisar todas las propiedades del polímero antes de concluir que el producto es satisfactorio. Para algunas familias de metalloceno, es una limitante el MW que es logrado mientras se incorporan altos niveles de comonómero.

En la fig. 15 el MW esta expresado como función del índice de fusión (MI), una función que es inversa del MW. El contenido de comonómero de los polímeros determina la densidad de los copolímeros, y es marcada sobre el MI. Para algunas familias de metalloceno cuando el nivel en la alimentación se incrementa, el MI disminuye. Esto significa que el MW del polímero es disminuido. En la industria de los plásticos, muchos grados de MI son necesarios para diferentes aplicaciones. Esta tendencia posee un límite donde productos de baja densidad son deseados.



Las catálisis con metalloceno tienen varias opciones. Usando una familia diferente de metalloceno, los productos de baja densidad deseados pueden ser fabricados. Otras familias de catalizadores están en desarrollo para incorporar olefinas como 1-buteno. La combinación de MI y contenido de comonomero puede ser usada para elegir la familia más favorable que satisfaga la demanda de productos de mercado. Varios productos tienden a indicar un interesante mercado para MIs menores a 0.1 unidades.

Polímeros de baja densidad. Como se puede ver los polímeros de etileno de baja densidad lineal (LLDEPs) producidos con SSCs difieren de los LLDPEs hechos con el sistema tradicional Ziegler-Natta. Los SSCs son únicos debido a que ellos producen polímeros con limitada MWD y pequeña distribución de conformación (CD). Resultado: Una distribución uniforme de comonomero de una cadena a otra de polímero ( fig. 16 ). Así, la fracción cristalina del polímero final tiene un tamaño uniforme. También, el polímero final no tiene grandes cristales presentando alto MW y alta densidad lineal de cadena desarrollada. Para este polímero, los cristales podrían fundirse a baja temperatura. Estas propiedades podrían ser manejadas para polímeros de baja temperatura de iniciación, así mejoran la función de retención de calor, esta misma propiedad se emplea también para usar estos grados donde la variación de temperatura es importante. Un mejor uso de las películas de copolímeros de etileno es en la formación de empaques para alimentos, donde la retención de calor es la etapa principal del proceso del proceso. Consecuentemente las temperaturas bajas recuperan energía y velocidad en la etapa principal.

Este desempeño hace a estos polímeros más deseables por la falta de especies de bajo MW, que también reduce los espesores para estas películas. El espesor es una función del MW que hace que las especies migren la superficie. Finalmente, estos nuevos polímeros exhiben mejor resistencia al impacto sobre los LLDPEs existentes. fig. 16

Más comonomeros. A causa de estos nuevos sistemas catalíticos pueden introducirse comonomeros dentro de los polímeros de etileno a altos niveles, ellos pueden modificar la densidad del polímero. Ahora nuevos copolímeros pueden ser producidos que no fueron posibles con los viejos sistemas Ziegler-Natta. Resultado: Nuevas oportunidades de mercado para obtener copolímeros. La Industria de los Procesos de los Hidrocarburos (HPI) tienen un interés activo en producir y probar enteramente nuevos copolímeros.

Aquí hay algunos desarrollos preliminares en poliolefinas:

-Películas de polímero para empaquetamiento de carne que tiene propiedades superiores comparadas a la plasticidad del PVC.

-Un polímero con propiedades favorables para uso estructural más fuerte del polipropileno.

En la fig. 17 se observa recuperación de elasticidad de nuevas películas de copolímero después siendo extendidos al 150%.

El eje vertical observa la medida de tensión cuando la película fue probada.

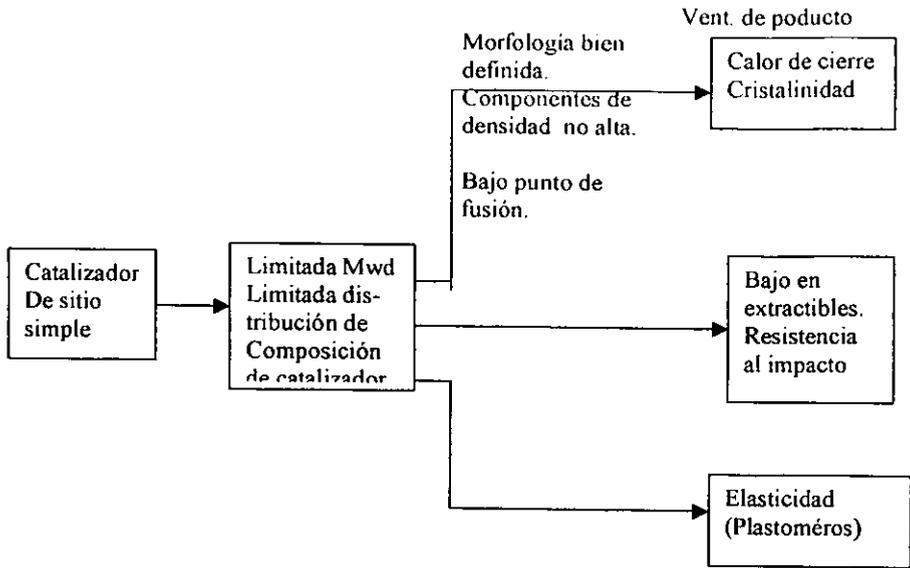


Fig. 16 Ventajas de productos de sitio simple vs. Polimeros catalizados tipo Z-N.

Tensión al 150 % en psi.

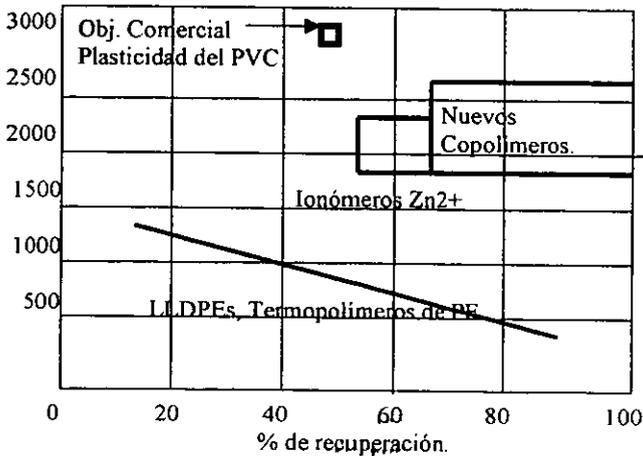


Fig. 17 Recuperación elástica de películas de polímero.

En la parte baja se observa el comportamiento de varios polímeros: poliolefinas, copolímeros y elastómeros de etileno. Todos los polímeros probados tienen escasas recuperaciones excepto los más flexibles. En contraste, el PVC usado para recubrimiento de carne tiene alta resistencia y buena recuperación como se ve en la fig. 17. Las mejores alternativas son los ionómeros, sin embargo, los que mejor se desempeñan son los nuevos copolímeros. En la gráfica se ve claramente que la recuperación de velocidad se acopla con la alta resistencia, oportunas para este tipo de nuevos copolímeros.

Otras opciones de polímero. El enfoque ha sido primeramente obtener copolímeros de etileno. Sin embargo, sistemas catalíticos de metaloceno nuevos no son limitados solamente para polímeros y copolímeros de etileno. Entonces el IPP también puede ser hecho con catálisis por metaloceno. Y también las diferencias son significantes entre las propiedades con metaloceno y catálisis Ziegler-Natta.

El punto de fusión del PP basado en metaloceno puede variar sobre un amplio rango y producir una limitada MWD similar a los copolímeros de etileno. Ahora, si el punto de fusión puede ser variado de un modo controlado, entonces las otras propiedades de los polímeros también serán modificadas. Comparando las tendencias de los módulos de flexión como una función del punto de fusión para PP y PE producidas con los catalizadores Ziegler-Natta y PP producido con catalizadores de metaloceno, esta es una nueva aplicación para el PP.

Ahora, las tecnologías de catalizadores para el PP, han eliminado producción del polímero amorfo, una fracción considerada hasta ahora un desperdicio. Otros avances de propiedades para polímeros isotácticos incluye, altos puntos de fusión de 160° C o más. El polímero isotáctico tiene todos los grupos metilo en el mismo lado de la cadena. Para producir el PP de bajo punto de fusión, etileno es copolimerizado con PP para romper la cristalinidad, estos productos son una serie de copolímeros que tienen puntos de fusión y módulos de flexión bajos, estas series son llamadas copolímeros hechos a modo ( RCPs ). La relación del punto de fusión y modulo de flexión para RCPs es vista por el limite de la curva del área sombreada de la figura 17A. El límite por debajo de la fig. 17A describe la relación del punto de fusión y el punto de fusión para PP hecho con catalizador de metaloceno.

Estos materiales de PP observan un alto modulo de flexión al mismo punto de fusión. Ellos pueden también lograr el alto modulo de flexión sin la introducción de comonómeros usando estereocolocación hecha a modo para bajar el punto de fusión. En el área entre las dos curvas, los RCPs y PP basados en metaloceno, se representan polímeros producidos por metaloceno. Cuando se llega hasta la curva del PE, una nueva ventaja en función de bajas temperaturas llega a ser disponible para diferentes usos.

Concerniente al uso final. La procesabilidad es la mejor característica de la poliolefinas producidas por metaloceno.

Los nuevos catalizadores modificados afectan las MWd. Algunas veces, la modificación de la Mwd causa que los nuevos polímeros puedan ser más difíciles de procesar en los

Modulo de flexión , Mpsi

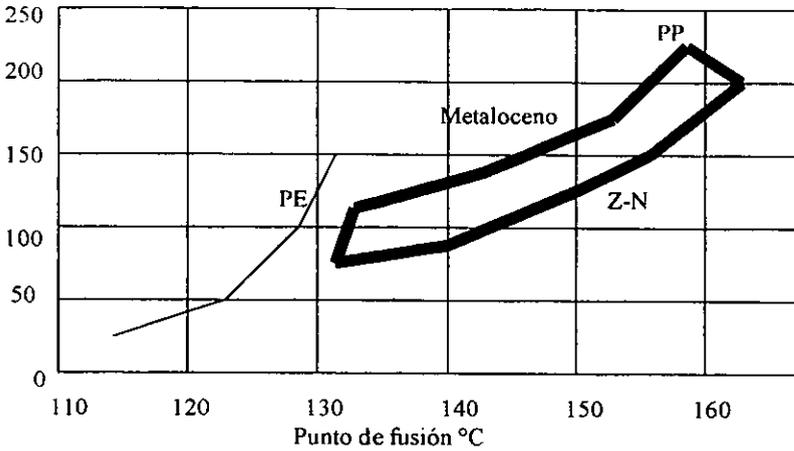


Fig 17A Capacidades y propiedades de película de catalizador. Punto de fusión en función del PP.

Procesabilidad.

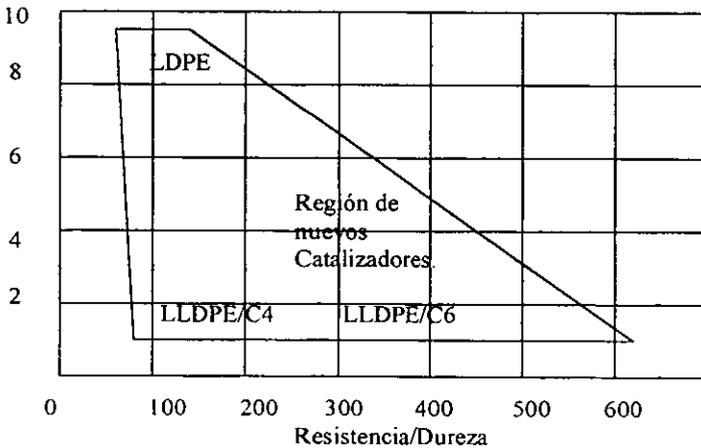


Fig. 17B Propiedades y capacidades de película de catalizador.

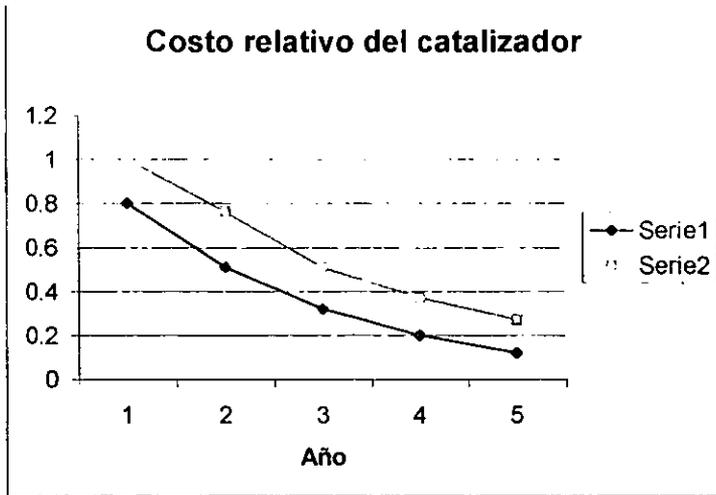
equipo actuales. Sin embargo, estos nuevos catalizadores son muy flexibles y ofrecen 3 rutas para control de la procesabilidad.

- Uso de metallocenos mixtos para amplio control de la MWd.
- Introducir ramas controladas de larga cadena.
- Manipulación de proceso para mejorar la arquitectura del polímero.

En la fig. 17B se observa la relación entre procesabilidad y propiedades finales del polímero. Cuando los HPI lleven de LPDE a LLDPE, las propiedades que fueron obtenidas aumentarían. Mezclando LLPDE y LDPE se obtienen productos en la región sombreada.

Costos: Otro asunto es el costo de sistema catalizador por unidad de polímero producida comparado con los catalizadores Ziegler-Natta. En la fig. 18 se observa los costos de catalizadores de metalloceno para dos diferentes tecnologías. Con el tiempo y los avances, los costos bajaron por libra de polímero producido. Entonces la diferencia entre las curvas es debida a las diferencias de productividad catalítica que es altamente dependiente del proceso. El costo total del producto es satisfactorio y el costo del catalizador no debería limitar la aplicación de sistemas de metalloceno.

El futuro. Los procesos, en uso todavía, pueden ser ajustados con metallocenos apropiados para producir los polímeros deseados. Los catalizadores pueden ser usados en solución o en procesos continuos. Hay otras ventajas de los metallocenos, las cuales existen en varios procesos, la habilidad para incorporar altos niveles de comonómeros que abre la opción para nuevos productos no disponibles previamente así como la habilidad para introducir comonómeros a altos niveles sin excesivos niveles de alimentación que podría reducir requerimientos de reciclaje, lo que es una ventaja económica. Finalmente, la alta productividad de catalizadores minimiza las necesidades de remoción del catalizador y corrientes residuales.



1 = 1990  
 2 = 1991  
 3 = 1992  
 4 = 1993  
 5 = 1994

Fig. 18. Costo relativo del sistema catalizador.

II. Estudio de mercado. Diseño y Evaluación Técnica-Económica de una Planta de APP (polipropileno amorfo) para surtir el mercado mexicano.

II.1 Estudio de necesidades.

II.1.1 Aplicaciones del APP amorfo.

Entre las principales aplicaciones del APP podemos mencionar que se utiliza en la modificación del asfalto, en impermeabilización y pavimentación. La aplicación del polímero resulta en las modificaciones de las propiedades del asfalto, de ahí el nombre de asfaltos modificados, que resisten al impacto y aumentan la temperatura de ablandamiento y resisten las bajas temperaturas, lo que impide de alguna manera que este, no presente fisuras o grietas debido a las variaciones climatológicas y las cargas.

Estas propiedades necesitan ser evaluadas de alguna manera con el fin de predecir el tiempo, de vida útil promedio, ya que por lo común, una carretera que ha sido habilitada, en pocos años vuelve a manifestar grietas en su superficie, por lo que hay que volver a repavimentar.

Sin embargo, las diferentes carreteras no tienen las mismas funciones o usos, ni el mismo tráfico, y las condiciones climáticas varían de región en región. Por lo que la proporción asfalto-polímero debe variar en función de las necesidades que se requieran.

En cuanto a las impermeabilizaciones, estas deben ser lo suficientemente resistentes a las condiciones climáticas de manera que no presentan degradación rápida ni roturas, a fin de que eviten las filtraciones de agua el mayor tiempo posible ( Garantía de 10 a 15 años).

Por ello en E.U. hace aprox. 10 años ( 1987-1997 ) y con una inversión del orden de los 150 millones de dólares se inicio el programa estratégico de investigación de carreteras ( Strategic Highway Research Program SHRP ) con el objeto de estudiar y conocer a los asfaltos y asfaltos modificados en su comportamiento.

#### II.1.2 Fabricantes de Asfaltos modificados y consumos aparentes en la Industria de la Impermeabilización y pavimentos.

En México existen varias compañías que se dedican a la modificación asfáltica con diversos polímeros, entre otros el APP para sus aplicaciones en pavimentos e impermeabilizaciones, entre las principales compañías que pertenecen al ramo de los pavimentos son las que pertenecen a la Asociación Mexicana del Asfalto A.C. AMAAC:

- a) Agregados y Derivados del Centro S.A. de C.V.
- b) Agregados y Asfalto de Celaya S.A. de C.V.
- c) Asfaltos Energex.
- d) Asfaltos Especiales del Sureste.
- e) Asociación Mexicana de Fabricantes de Emulsiones Asfálticas A.C.
- f) Bitunova.
- g) Capufe Irapuato.

- h) COTEP, S.A.
- i) Debitumen.
- j) Dupont S.A. de C.V.
- k) Dynasol Elastómeros.
- l) Emulsiones Asfálticas de Chantalpa S.A. de C.V.
- m) ERPRO S.A. de C.V.
- n) Koch Materials S.A de C.V.
- o) Grupo Industrial Alce S.A. de C.V.
- p) Grupo PACCSA Ingeniería S.A. de C.V.
- q) Grupo Tribasa
- r) Guisa Construcciones.
- s) Planta de Asfalto del D.F.
- t) Pridarsa S.A. de C.V.
- u) PROASE S.A. de C.V.
- v) Probica S.A. de C.V.
- w) Químikao S.A. de C.V.
- x) SURFAX S.A. de C.V.
- y) Tecnosuelo S.A. de C.V.
- z) Zahori S.A. de C.V.

En lo que se refiere a fabricantes de impermeabilizantes tipo membranas con asfalto modificado con APP y SBS están:

- a) Protexa S.A. de C.V.

- b) Alkoat S.A. de C.V.
- c) Norbitumen S.A. de C.V.
- d) PASA S.A. de C.V.
- e) COMEX S.A. de C.V.
- f) Curacreto S.A. de C.V.
- g) Fester S.A. de C.V.
- h) Johns Manville.

Las demandas nacionales actuales de acuerdo con los consumos de estas compañías están en las siguientes cantidades:

SBS ◀ ▶ 600 Ton /mensuales.

APP → 200 Ton/mensuales.

Prod. ACT → en 5 años

10 ton

100 ton.

SBS = Polibutadieno-estireno.

Fuente : AMAAC.

DYNASOL.

Asfaltos no Modificados. Volúmenes de ventas.

Año	millones de barriles diarios	precios ( millones de pesos)
1980	16.1	0.3
1985	22.1	19.5
1986	14.9	16.2
1987	16.7	46.3
1988	14.1	83.3
1989	12.9	118.6
1990	14.8	156.2
1991	21.3	294.3
1992	22.6	317.4
1993	23.8	449.6
1994	27.3	514.0
1995	15.6	525.8
1996	15.4	645.3

Carreteras pavimentadas (Km).

Año	Federales		Estatales	
	Pavimentadas	Revestidas	Pavimentadas	Revestidas
1980	39701	2063	25652	18226
85	41500	2499	30432	23500
86	41631	2746	32093	23282
87	42519	2538	33437	23134
89	43584	1795	34738	22443
91	43891	1795	36883	21886
93	43406	1827	37902	12677
95	42284	866	44130	12205
96	42340	766	46161	

Fuente PEMEX. Anuario estadístico de los ESTADOS UNIDOS MEXICANOS 1997.  
INEGI.

## II.2 Diseño y selección de los equipos.

### II.2.1 Calendarización de actividades.

MES	ENERO	FEBRERO	MARZO	MAYO
SEMANAS	3-710-1417-2124-28	31-47-1114-1821-25	28-36-1013-1720-24	27-313-710-15
BUSQUEDA Y ASIMILACION BIBLIOGRÁFICA.	////////////////			
ESTUDIAR INGENIERÍA ECONÓMICA.	////////////////////	////		
RESUMEN DE LA INFORMACIÓN TÉCNICA Y PRÁCTICA.	////////////////			
DIAGRAMA PRELIMINAR DE FLUJO DE PROCESO.		////////		
BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA.		////////////////////////////////////		
SELECCIÓN DE LOS EQUIPOS.			////////////////////	
SELECCIÓN DE LOS INTERCAMBIADORES DE CALOR.			////////	
EVALUACIÓN ECONÓMICA.			////////////////////	////////////////////

## II.2.2 Determinación del volumen preliminar de producción.

Se estima una base mensual de 100 Ton., que es el consumo aproximado de la planta en 5 años.

Se consideran 2 semanas al año en el que se para la planta por razones de mantenimiento. Por lo que serán 1200 Ton/año, de 50 semanas laborables, lo que nos da una producción de 24000 kg/semana.

Si se trabajaran 5 días a la semana, por día la producción sería la siguiente: 4800 kg/día.

La planta estará localizada cerca del complejo petroquímico "Morelos" principal productor de los monómeros. A condiciones de una atmósfera de presión y 35°C promedio en el día.

El proceso consiste en la obtención de un copolímero de etileno-propileno , el cual no debe ser cristalino sino amorfo de manera que sirva para mejorar las propiedades fisicoquímicas del asfalto con respecto a la temperatura y las cargas.

Para poder efectuar la reacción se cuentan con dos tipos de catalizadores: a) El Ziegler-Natta, a base de tributilaluminio y triacetilacetona de vanadio, diluido en decahidronaftaleno usado como disolvente y b) Metaloceno, catalizador que recién, hemos mencionado su uso y que mejora el rendimiento.

La planta operará 50 semanas al año, con 2 semanas para reparaciones y mantenimiento. La capacidad inicial de la planta será de 100 toneladas mensuales, por lo que al año será de 1200 toneladas. Si se usa un catalizador Ziegler-Natta el rendimiento de reacción será aproximadamente de 90% y si se utiliza un Metaloceno será casi del 100%. Los procesos se fabricaran por lotes.

Para posteriores ampliaciones de la capacidad de la planta pueden reducirse los tiempos de reacción agregando más catalizador, utilizar un segundo reactor, etc. La planta no puede operar si hay fallas de energía eléctrica, falta de materia prima, catalizador y combustible. Los procesos de reacción duran aproximadamente 4 horas, para la carga de disolvente y monómeros adicionados al reactor se considerara 5 horas de operación. La planta estará localizada cerca del complejo petroquímico Morelos en Coatzacoalcos, donde PEMEX produce etileno y propileno.

### II.2.3 Diseño del proceso, balances de materia y energía, diagramas de flujo preliminar.

El proceso seleccionado es una variante del proceso Unipol PP y el proceso de metalocenos para la fabricación de polietileno-polipropileno y se presenta en las figs. 19 y 20.

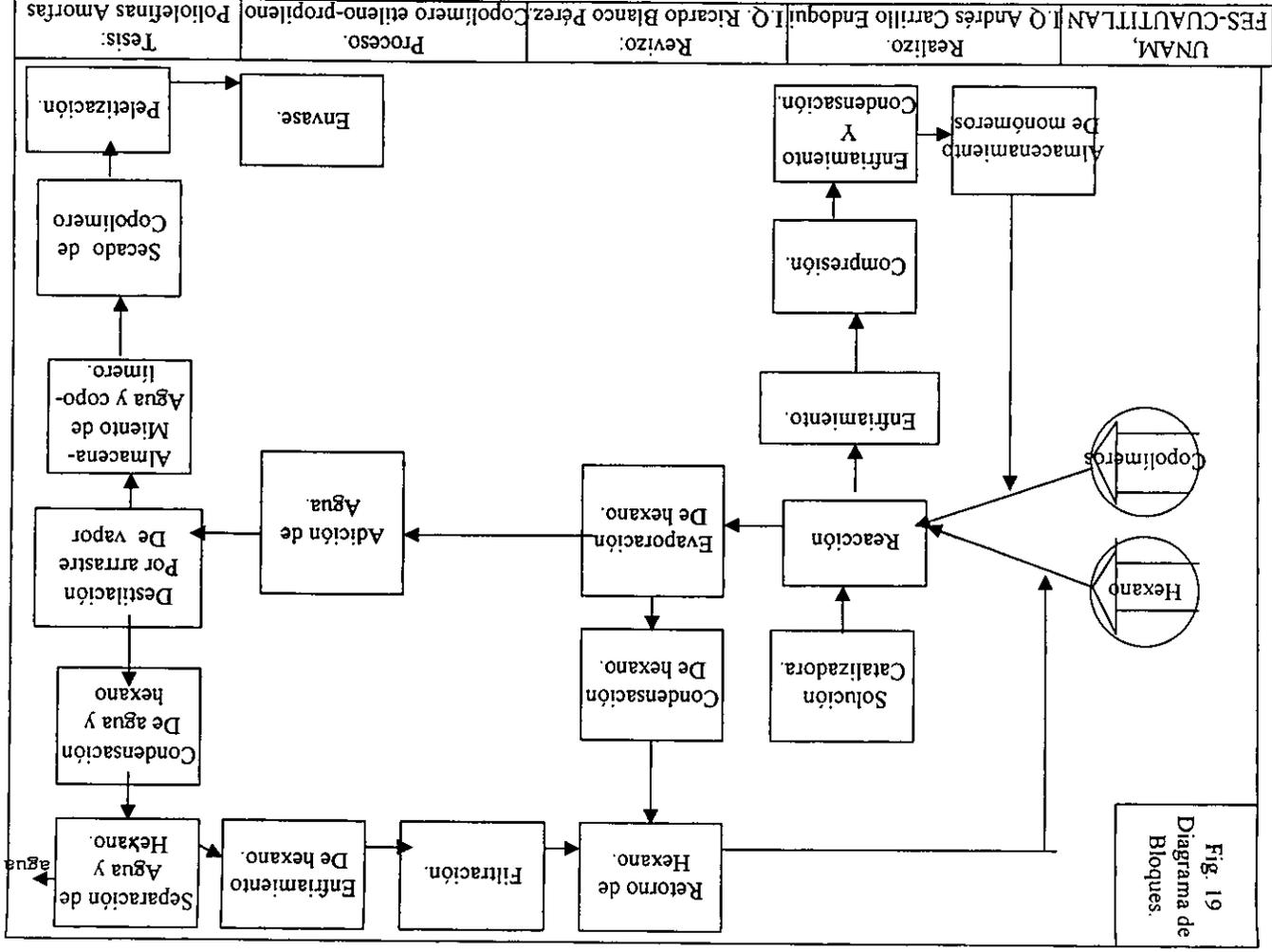
El etileno y propileno puros a  $P=$  de 100 psias y  $T$  de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) entran al reactor que opera a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 2 atm., éstos entran en estado líquido, donde previamente hay hexano como disolvente y el catalizador, compuesto por  $\text{V}(\text{Cp})_3$  ( o metaloceno ),  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  y

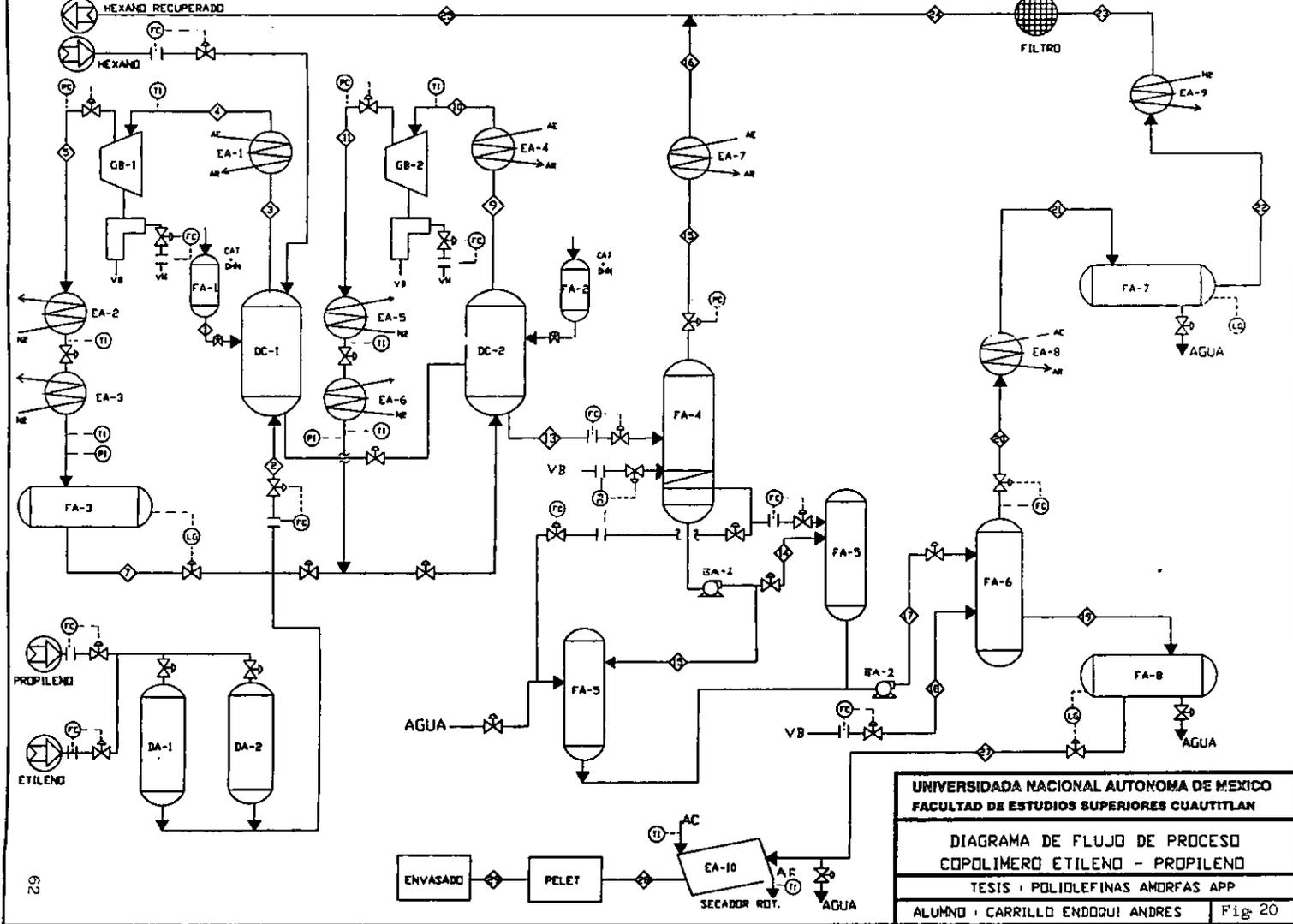
decahidronaftaleno como diluyente, provenientes del tanque de catalizador FA-1. Se añadirán 128 g de catalizador en un litro de decahidronaftaleno. Fig 21.

Los monómeros no reaccionantes aprox. el 10% saldrán en forma de gas a 70 °C y 2 atm. de presión, enseguida pasan al intercambiador EA-1 donde son enfriados con agua hasta 30 °C. Pasan al compresor GB-1 del cual salen a una presión de 120 psias y temperatura de 280 °F ( 138 °C ). Para eliminar todo el calor sensible entran al intercambiador EA-2 donde salen a 105 psias y -62 °C ( -80 °F ) y entran al tanque acumulador FA-3, donde son recolectados y salen como líquidos a 105 psias y -62 °C ( -180 °F ) para ser enviados al reactor DC-1. Antes de entrar al reactor y al salir de los tanques de almacenamiento deben pasar por una columna de carbón activado donde se deben de retener gases como óxidos de nitrógeno, carbono, azufre, oxígeno, agua, ozono, etc.

La solución saliente por el fondo del reactor contiene catalizador, decahidronaftaleno, hexano y copolímero, que puede pasar a otro sistema similar al anterior para aumentar el rendimiento o la producción. Después la solución entra al tanque FA-4, evaporador flash, donde una parte del hexano, es evaporado, esta corriente de hexano es condensada y enfriada hasta 50 °C, en el intercambiador EA-7 de donde es enviada y mezclada con la corriente de hexano que fue purificada y enfriada, proveniente del destilador FA-6.

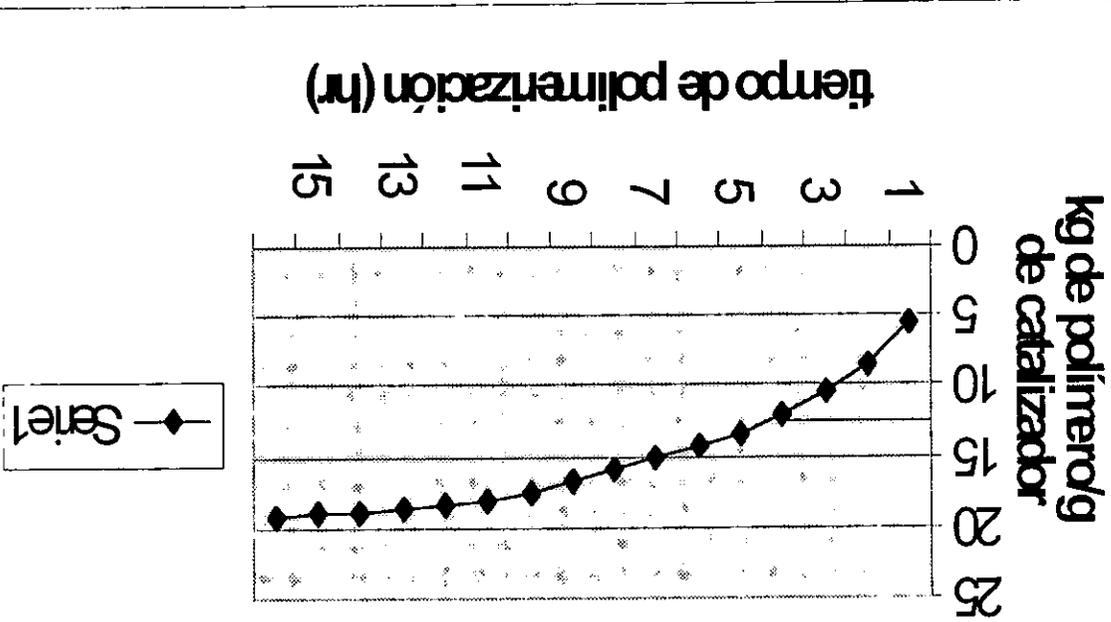
El efluente del DC-1 o DC-2 es bombeado por la bomba GA-1 al tanque FA-5 donde se le adiciona agua, para evitar que el polímero llegue a pegarse en los equipos y la temperatura baja hasta 68°C, habrá otro tanque de almacenamiento FA-5, por si se diera el





UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO  
 COPOLIMERO ETILENO - PROPILENO  
 TESIS POLIOLEFINAS AMORFAS APP  
 ALUMNO : CARRILLO ENDOQUI ANDRES Fig. 20

Fig. 21 actividad del catalizador



caso que un lote saliera fuera de especificaciones, se puede mezclar con otro de manera que se puedan compensar propiedades.

Por medio de la GA-2, la solución polimérica llega al tanque FA-6, destilador que funciona por arrastre de vapor, el vapor entra a 3 atm y 128 °C a una velocidad de 5 kgmol por hora, el tiempo de proceso es aproximadamente 2.3 hr.

La corriente que sale por el domo llega al EA-8 donde es condensado y enfriada hasta 30 °C, la cual es enviada al FA-7 que es un tanque decantador, donde se separa el agua, que sale por debajo y por arriba el hexano. Como todavía hay un poco de agua en esta corriente y es un veneno para el catalizador, se enfriara hasta -10°C, donde se solidifica el agua llegue a cristalizarse, luego en un filtro FA-10 se retenga el hielo. No hay problema que se congele el hexano ya que su punto de fusión es de -69°C. Esta corriente es mezclada con la que sale del EA-7, donde la temperatura final se espera que sea de alrededor de 30°C que son enviadas al tanque de almacenamiento.

La corriente que sale por el fondo del FA-6 lleva principalmente copolímero y agua a 68°C, que llega al FA-8, tanque amortiguador que debe garantizar el suministro de copolímero, de donde sale un poco de agua del fondo, para eliminar humedad, que ente al EA-10, secador rotatorio que disminuye la humedad, el copolímero entra a 60°C aproximadamente y sale a 45°C. El aire que se ocupa entra a 200°C y sale a 100°C.

Posteriormente en el pelletizador, se forman los gránulos de copolímero llega al envase donde se pesa y almacena.

II.2.4 Diseño de Ingeniería. Calculo del equipo de proceso, tanques de almacenamiento, tuberías, reactores, bombas, intercambiadores de calor, etc.

#### REACTORES DC-1 Y DC-2

Para una producción de 5000 kg. diarios, si tuviéramos procesos de aproximadamente 4 horas por lote y si fueran 3 al día:

La producción por lote de proceso es de 1660 kg, si suponemos una densidad de producto de 0.9 o 900 kg/m<sup>3</sup>, un volumen inicial para el copolimero sería:

$$V = 1660 \text{kg} / 900 \text{kg/m}^3 = 1.85 \text{ m}^3$$

De acuerdo a la información bibliográfica se sabe que el porcentaje de sólidos en el reactor debe ser aproximadamente el 30 %, entonces con todo y hexano

$$V = 1.85 / 0.3 = 6.0 \text{ m}^3$$

Como el reactor operara al 80% de su capacidad para permitir un buen mezclado el volumen final será:

$$V = 6.0 \text{m}^3 / 0.8 = 8.0 \text{ m}^3$$

Para el cálculo de las dimensiones de reactor utilizamos la ec. del volumen de reactor, si se considera que es cilíndrico

$V = (\pi D^2 l / 4)$  y si consideramos que  $l = 3d$ , al sustituir y despejar el diámetro  $d = 1.5$  m. y la altura tendría el valor de 4.5 m.

### TANQUE CATALIZADOR FA-1

Bastara un tanque de 0.2 m de diámetro por 0.2 m de alto, para la solución del catalizador, dando un volumen de 0.0063 m<sup>3</sup>.

En la reacción necesitamos en un tiempo de 4 horas, 1 gramo de catalizador para 12.5 kg. de copolímero producidos de acuerdo al diagrama siguiente de la Enciclopedia de los Polímeros, por lo tanto para la reacción se necesitan Fig. 21

$$1600 \text{ kg} * 1 \text{ g de cat} / 12.5 \text{ kg de copolímero} = 128 \text{ g de cat.}$$

### INTERCAMBIADOR EA-01

Hidrocarburos	Agua
Flujo 0.011 kg/s	0.028 kg/s
$C_p = 1.62 \text{ KJ/kg}^\circ\text{C}$	4.2 KJ/kg <sup>o</sup> C
$\mu = 0.0092 \text{ cps}$	0.000682 cps
$k = 0.0182 \text{ W/m}^\circ\text{C}$	0.63 W/m <sup>o</sup> C

Hidrocarburos en los tubos ced 40,  $d=1/2" = 0.0127 \text{ m}$ ,  $A = .0001287 \text{ m}^2$ ,  $\rho = 1.8$

$\text{kg/m}^3$ ,  $v=4.81 \text{ m/s}$ .

$$\text{Re} = 4.81 * 1.8 * 0.0127 / 9.2\text{E-}6 = 11952 \quad \text{Ec. 5-2 y 5-6 Holman.}$$

$$\text{Pr} = 1620 * 9.2\text{E-}6 / 0.0182 = 0.818 \quad \text{Ec. 5-39 Holman.}$$

$$\text{Nu} = 0.023(11952)^{0.8} (0.818)^{0.3} = 39.58 \quad \text{Ec. 6-4 Holman.}$$

$$H = 39.58 * 0.0182 / 0.0127 = 56.72 \text{ W/m}^2\text{C} \quad \text{Ec. 5-42 Holman.}$$

Agua

$D = 4" = .1022 \text{ m}$ ,  $A = .0082 \text{ m}^2$ ,  $\rho = 996.5 \text{ kg/m}^3$ ,  $v = 3.42\text{E-}3 \text{ m/s}$

$$\text{Re} = 3.42\text{E-}3 * 996.5 * .1022 / 6.82\text{E-}4 = 504.7$$

$$\text{Pr} = 4200 * 6.82\text{E-}4 / 0.63 = 4.54$$

$$\text{Nu} = 1.86(\text{Re Pr D/L})^{1/3} ((b/(w))^{.44} \quad \mu = 0.6\text{E-}3 \text{ cps}$$

$$1.86(504.7 * 4.54 * .1022 / 4)^{1/3} (6/6.42)^{.44} = 7.49$$

$$h_2 = 7.49 * .63 / .1022 = 46.17 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$U = 1 / (56.72\text{E-}1 + 46.17\text{E-}1) = 24.45 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$Q = 1620 * 0.011 * (70 - 30) = 712.8 \text{ W}$$

$$\Delta T_{\text{ml}} = (70 - 32) - (30 - 25) / \ln(38/5) = 16.27 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Area} = 712.8 / 25.45 * 16.27 = 1.72 \text{ m}^2 = 2\pi r l$$

$$L = 1.72 / 0.0127 * \pi = 5.36 \text{ m}$$

Con 2 tubos y 2 pasos  $l = 1.34 \text{ m}$

Calculo FA-4 Evaporador Flash

$T = 80^{\circ}\text{C}$        $P = 1.7 \text{ atm}$       Datos tomados del Apendice del Henley.

$V = 9.93 \text{ XW}^{-2\text{kg/s}}$       Fracción evaporada = 0.584       $T_{\text{em}} = 70^{\circ}\text{C}$        $T_{\text{op}} = 80^{\circ}\text{C} = 176^{\circ}\text{F}$

Flujo de copolímero =  $0.9(0.111) = 0.1 \text{ Kg/s}$

$L = 7.07 \times 10^{-2\text{kg/s}}$  de hex +  $0.1 \text{ Kg/s} = 0.1707 \text{ Kg/s}$

$C_p \text{ Copolímero} \approx 1.0 = 2090 \text{ T/Kg } ^{\circ}\text{C}$        $\lambda_h = 373 \text{ Kj/Kg}$

$C_p \text{ Hexano} = 0.527 = .500 \text{ J/Kg } ^{\circ}\text{C}$

$q = H_V V + H_L L - h_f F$       Balance de Energía.

gas  $C_{ph} = 42.714 + 0.199T + 7.894 \times 10^{-4}T^2 - 1.2786 \times 10^{-6}T^3 + 5.913 \times 10^{-10}T^4$

$T$  °k y       $C_p$  Kj/Kg °K

$\lambda_{vb} = R_{12} T_b I_{\pi} P_c$        $P_c$  en atm      Ec. 3.51 Perry

$T_c - T_b$        $T_b$  y  $T_c$  en °K

$H_v = 1137.93 \text{ KJ/Kg}$  Entalpía de vapor de hexano

$h_l = 252.45 \text{ KJ/Kg}$  Entalpía específica por fracción masa.

$h_l = 206.5 \text{ KJ/Kg}$

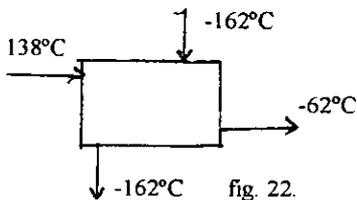
$$q = 1137.93 \times 0.1105 + 252.45 \times 0.1595 - 206.5 \times 0.27$$
$$= 125.74 + 40.26 - 55.75 = 110.25 \text{ KW}$$

$U \approx 3000 \text{ w/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$  de la Fig 4.4 Ulrich

$$A = \frac{q}{U \Delta T} = \frac{110.25 \text{ kw}}{3 \text{ kw/m}^2 \text{ }^\circ\text{C} \times 70 \text{ }^\circ\text{C}} = 0.52 \text{ m}^2$$

$L = \frac{A}{\pi \times 0.0266} = 6.28 \text{ m}$  N° Tubos = 7; Long de tubos = 1m

### Intercambiador EA-02



$P = 100 \text{ psia} = 6.7 \text{ atm}$

Etileno y propileno en los tubos.

Del diagrama H vs. P.

$$q = (540-390) = 150 \text{ Btu / lbm} \times 22 \text{ lb} \times \frac{1055 \text{ J}}{1 \text{ Kg}} \times 0.011 \text{ Kg/s} = 3829.65 \text{ W}$$

$$D = 1'' \quad D_m = 0.824'' = 0.021_m \quad AT = 3.44 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\rho = \frac{35.5 \times 6.7 \text{ atm}}{0.082 \times 411} = 5.93 \text{ Kg/m}^3 \quad \mu = 2.9 \times 10^{-5} \text{ Kg/ms}$$

$$Q = \frac{0.011}{5.44} = 1.85 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \quad V = 5.37 \text{ m/s}$$

$$Re = \frac{5.37 \times 0.021 \times 5.94}{2.19 \times 10^{-3}} = 30586.93$$

$$C_p = 1600 \text{ J/Kg}^\circ\text{C} \quad K = 0.061 \text{ w/h } ^\circ\text{F} = 0.103 \text{ w/m}^\circ\text{C}$$

$$Pr = \frac{1600 \times 2.19 \times 10^{-5}}{0.105} = 0.333$$

$$Nu = 0.023 (30586.93)^{0.8} (0.33)^{0.3} = 63.55 = \frac{hd}{k}$$

Region Anular

$$h_2 \approx 2810 \text{ w/m}^2\text{ }^\circ\text{C}$$

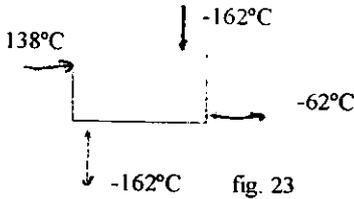
$$U = \frac{1}{\frac{1}{1511.32} + \frac{1}{6.6 \times 10^{-3} + 3.5 \times 10^{-4}}} = 143.76 \text{ w/m}^2\text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{ml} = \frac{(138 + 162) - (-62 + 162)}{\ln 300/10} = 182^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{3829.65}{182 \times 143.76} = 0.146 \text{ m}^2 = 2\pi rL$$

$$L = \frac{0.146 \text{ m}^2}{\pi \times 0.021 \text{ m}} = 22 \ln; \text{ Con dos tubos} = 1.106 \text{ m}$$

**INTERCAMBIADOR EA-3**



$q = (390-210)^{Biv}/1b = 180^{Biv}/1bm = 4595.58w \quad 0.417780 \text{ J/Kg}$  Diagrama H vs. P.

**Hidrocarburos en los tubos**

$\rho_1 = 310 \text{ Kg/m}^3 \quad N = 2$   
 $h = 417780 \text{ J/kg} \quad \mu = 0.279 \text{ lb/ft.h} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa.J}$

$D = 0.021\text{m} \quad \Delta T = 121-80 = 41^\circ\text{C}$

$K_1 = 0.094^{Biv}/hrt + f = 0.167 \text{ w/m}^\circ\text{C}$

$Nu = \frac{hD}{K} = 0.725 \frac{\rho_1 g_{hrg} D^3}{N \mu k \Delta T} \quad \frac{1}{4} \quad \text{Ec 9-12 Holman.}$

$Nu = 0.725 \frac{310^2 \times 981 \times 417718 \times 0.021^3}{2 \times 1.1 \times 10^{-4} \times 0.167 \times 41} = 160.2$

$h_1 = 160.22 \times 0.15 = 1144.42 \text{ W/m}^2\text{k}$   
 0.021

$h_2 = 0.62 \frac{kv^3 \rho v (91 - 9 v) g (hfg + 0.4 Cp v \Delta T)}{D \mu v \Delta T} \quad \frac{1}{4} \quad \text{Ec. 9-41 Holman.}$

$$k_v = 0.037 \text{ w/m}^\circ\text{C} \quad h_{vg} = 417780 \text{ J/kg} \quad D = 0.021 \text{ m}$$

$$\rho_l = 1239.21 \text{ kg/m}^3 \quad C_{pv} = 1200 \text{ J/kg}^\circ\text{C} \quad \mu_v = 191 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$h_2 = 062 \frac{0.037^3 \times 30 (1239.31 - 310) 9.81 (417780 + 0.4 \times 1200 \times 40)}{0.021 (1.91 \times 10^{-5}) (40)} \quad 1^4$$

$$h_2 = 2810 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{1144.42^{-1} + 2810^{-1}}} = \frac{1}{8.7 \times 10^{-2} + 3.55 \times 10^{-4}}$$

$$= 813 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$\Delta T_{ml} = 100^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{q}{N \cdot \Delta T_{ml}} = \frac{4595.98 \text{ w}}{813 \times 100} = 0.056 \text{ m}^2 = 2\pi r L$$

$$L = \frac{A}{4\pi r} = \frac{0.086 \text{ m}^2}{2 \times 0.021 \pi} = 0.424 \text{ m} \quad L = 0.5 \text{ m}$$

### Tanque 25 Ton. de etileno.

$$P_p = 100 \text{ psi} \quad q \quad T = -6^\circ\text{F}$$

$$\rho_g = 11 \text{ Lb/ft}^3 \quad 10\% \text{ 5 ton gas}$$

$$\rho_L = 31.8 \text{ Lb/ft}^3 \quad 90\% \text{ L.g} = 45 \text{ ton. líquido.}$$

$$2500 \text{ Kg} \times \frac{22 \text{ lb}}{1 \text{ Kg}} = 5500 \text{ lbs}$$

$$42500 \text{ Kg} \times \frac{22 \text{ lb}}{1 \text{ Kg}} = 49500 \text{ lbs}$$

$$V_t = 500 \text{ ft}^3 + 1556.11 \text{ ft}^3 = 2056.1 \text{ ft}^3$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$r = \sqrt[3]{3\pi/4\pi} = \sqrt[3]{3 \times 2056/4 \times \pi} = 7.9\text{ff} = 2.4\text{m} \quad V = 57.9\text{m}^3$$

$$D = 4.8\text{m} \approx 15.8\text{ft}$$

### Tanque propileno 25 Ton.

$$P = 100\text{psia} \quad T = -60^\circ\text{F}$$

$$\rho_0 = 0.9\text{ lb/ff}^3 \quad \rho_1 = 34\text{ lb/ff}^3 \quad 90\% \text{ gas} = 2500\text{ Kg}$$

$$2500\text{ Kg} \times 22\text{ lb} = 5500\text{ lb}$$

$$1\text{Kg}$$

$$42500\text{Kg} \times 2.2159 = 49500\text{ lbs}$$

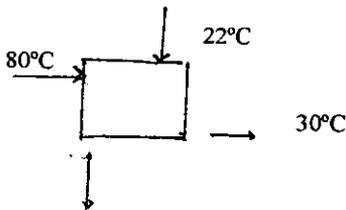
$$1\text{ Kg}$$

$$V_0 = 2500 \times \text{ff}^3 + 42500 \times 1\text{ ff}^3 \approx 7567\text{ ff}^3$$

$$r = \sqrt[3]{3 \times 7567/4\pi} = \sqrt[3]{1806.48\text{ ff}^3} = 12.18\text{ ff} = 3.7\text{m}$$

$$D = 7.42\text{m} \quad V = 213.9\text{m}^3$$

### Intercambiador EA-07



Tubos hexano  
 $C_{\text{pliq}} = 2.5\text{Kj/Kg}^\circ\text{C}$   
 $H_{80} = 655.43\text{Kj/Kg}$   
 $\Delta HT = 471.64\text{Kj/Kg}$

Fig. 24.

$$q = 471.74\text{Kj/Kg} \times 0.1105 = 48.12\text{KW}$$

$$t_{\text{sol}} = 22 + \frac{48.06}{4.1 \times 3.1} = 22 + 3.87 = 25.57^\circ\text{C}$$

$$4.1 \times 3.1$$

hexano en los tubos

$$\rho = 654\text{Kg/m}^3 \quad \mu = 0.00025\text{pa.s} \quad CP = 2202\text{ J/Kg}^\circ\text{C} \quad D_m = 0.02\text{ln}$$

$$AT = 3.46 \times 10^{-4}\text{m}^2 \quad V = 0.49\text{m/s} \quad K = 0.135\text{W/m}^\circ\text{K}$$

$$Re = 0.021 \times 0.49 \times 654 = 26918.69$$

$$2.5 \times 10^{-4}$$

$$Pr = 2202 \times 2.5 \times 10^{-4} = 4.07$$

$$0.135$$

$$Nu = 0.023 (26918.64)^{0.8} (4.07)^{0.3} = 122.64$$

$$h = 122.64 \times 0.135 = 788.93 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$0.021$$

Región Anular Agua

$$\rho = 995 \text{ Kg/m}^3 \quad \mu = 0.87 \times 10^{-1} \text{ Pa.s} \quad K = 0.63 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad At = 0.0322 \text{ m}^2$$

$$V = 0.1 \text{ m/s} \quad D_n = 8'' = 0.2026 \text{ m} \quad m = 3.2 \text{ Kg/s}$$

$$Re = 0.1 \times 995 \times 0.2026 = 23170.92$$

$$8.7 \times 10^{-4}$$

$$Pr = 4200 \times 8.7 \times 10^{-4} = 5.8$$

$$0.63$$

$$Nu = 0.025(23170.92)^{0.8}(5.8)^{0.4} = 144.23$$

$$h_2 = 144.23 \times 0.63 = 448.49 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$0.2026$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{448.49} + \frac{1}{788.93}} = \frac{1}{0.0035} = 285.81 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$\Delta T_{ml} = (80 - 25.87) - (50 - 22) = 38.6^\circ\text{C}$$

$$\ln^{-52.13/28}$$

$$A = \frac{48.06}{285.81 \times 38.42} = 4.37 \text{ m}^2 \quad L = \frac{4.37}{0.021\pi} = 66.34 \text{ m}$$

Con 5 pasos y 5 tubos y factor de corrección.

$$L = \frac{66.34 \text{ m}}{0.8 \times 25} = 3.32 \text{ m}$$

**FA - 5 Tanque de almacenamiento a la salida del reactor.**

$$\text{Hexano a } 80^\circ\text{C} = 25227 \text{ KJ/Kg} \quad \mu = 0.0585 \text{ Kg/s}$$

$$h_h = 2.2(80) 6.058f = 0.645 \text{ KJ/s}$$

$$h_w = 4.4 (150-85)m = 0.645 \text{ KJ/s}$$

$$m = 0.6435 = \frac{0.00225 \text{ Kg/s}}{4.4 \times 65}$$

$$C_{ph} = 2.2 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C}$$

Balance de Energia

$$C_{pw} = 4.4 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C}$$

$$4.2 (T-25)100 = 2.2(80-T)949.9$$

$$m = 0.6435$$

$$T = 78.91^\circ\text{C}$$

$$m_h = 949.9 \text{ Kg}$$

$$m_w = (0.00225 / 0.0595) 949.9 = 35.92 \text{ Kg}$$

Si se añaden 100 Kg de agua a 25°C + 949.9kg de hexano y el polímero, y si se añade cierta cantidad de agua a 25°C solo hay que calcular la cantidad de agua.

$$2.2 \times 949.9 + 100 \times 4.2 (85 - 78.91) = (2089.78 + 420)(6.09) = 15289.68$$

$$m = (150 - 85) = 15284.56 \text{ KJ/S}$$

$$m = \frac{15284.56}{65 \times 4.4} = 53.44 \text{ Kg}$$

$$m_w = 153.44$$

$$V = 1596.47 \text{ Kg pol} + 949.9 \text{ Kg hex} + 153.54 \text{ Kg w} = 0.774 + 1.452 + 0.67$$

$$\frac{900 \text{ Kg/m}^3}{900 \text{ Kg/m}^3} \quad \frac{654 \text{ Kg/m}^3}{654 \text{ Kg/m}^3} \quad \frac{916.9 \text{ Kg/m}^3}{916.9 \text{ Kg/m}^3} = 3.397 \text{ m}^3$$

$$V_r = \frac{3.393 \text{ m}^3}{0.8} = 4.24 \text{ m}^3$$

$$V = \pi r^2 L \quad \text{Si } L/D = 3 \quad V = \pi r^2 (3 \times 2r) = 6\pi r^3$$

$$= \sqrt[3]{V/6\pi} = \sqrt[3]{4.24 \text{ m}^3/6\pi} = \sqrt[3]{0.225 \text{ m}^3} = 0.6082 \text{ m}$$

$$D = 1.2164 \quad L = 3.65 \text{ m}$$

Habra 2 de estos tanques por si un lote sale fuera de especificaciones.-

#### FA - 6 Destilador por arrastre de vapor.

$$P_{op} = 1.2 \text{ atm} \quad x = 3.3$$

$$\lambda_h = 373 \text{ KJ/kg} \quad \lambda_w = 2320 \text{ KJ/Kg}$$

$$\begin{aligned}
 P &= X_h P^{\circ}_h + X_w P^{\circ}_w & P^{\circ}_h &= 3.3 & P^{\circ}_h &= 3.3 P^{\circ}_w \\
 PT &= X_h 3.3 P^{\circ}_w + x_w P^{\circ}_w & & & P^{\circ}_w & \\
 PT &= 3.3 P^{\circ}_w + P^{\circ}_w = 4.3 P^{\circ}_w & x_h &= x_w = 1 & & \\
 P_w &= \frac{PT}{4.3} = \frac{912 \text{ mmHg}}{4.3} = 212 \text{ mmHg} & & & & 
 \end{aligned}$$

A esta presión corresponde una temperatura de 68°C de acuerdo a la tabla del Perry.

$$\begin{aligned}
 Z_n &= 0.565 & m_h &= 949.9 \text{ kg} = 11.04 \text{ Kmol} \\
 Z_w &= 0.435 & m_w &= 153.54 \text{ kg} = 852 \text{ Kmol}
 \end{aligned}$$

Si se quiere que del 0.01% en peso de hexano o sea que

$$\begin{aligned}
 \frac{n}{949.9} \times 100 &= 0.01 \dots\dots\dots n = 0.01 \times 949.9 = 0.095 \text{ Kg} \\
 0.095 \text{ Kg} \times \frac{1 \text{ Kmol}}{86 \text{ Kgmol hex}} &= 0.0011 \text{ Kgmol}
 \end{aligned}$$

Cantidad de vapor.

$$\begin{aligned}
 g_w &= \frac{212}{912} = 0.232 & g_h &= \frac{700}{912} = 0.768 \\
 V &= 11.039 \times 0.768 = 14.373 \text{ Kgmol}
 \end{aligned}$$

Si el flujo de vapor es de 5 Kmol/hr y si se cumple que

$$\begin{aligned}
 V_{\text{ent}} &= V_{\text{sal}} \text{ tenemos que} \\
 t &= \frac{14.3 \text{ Kgmol}}{5 \text{ Kgmol/hr}} = 2.874 \text{ hr}
 \end{aligned}$$

Calculo de la linea de vapor

$$P = 3 \text{ atm} \quad T = 137^\circ\text{C} \quad \rho = 1 \quad = 0.00181 \text{ Kg/l} \times 1000 \text{ l/m}^3$$

$$= 1.81 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Flujo} = b \text{ Kg/mol/hr} \times 18.02 \text{ Kg/Kg mol} = 90.1 \text{ Kg/hr} = 198.22 \text{ lb/hr}$$

$$C_1 = .992 = 4 \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-11}$$

$$10^{-9} \quad 10^{-9}$$

$$\text{Si } A_p = 0.5 \text{ pr} \times 1 \text{ atm} \approx 0.0415 \text{ bar}$$

$$14.7$$

$$C_2 = \frac{\Delta p}{E_g} = 1.81 \times 0.0115 = 1.04 \times 10^8$$

$$1 \text{ Eg} \quad 4 \times 10^{-4}$$

$$d = 1/8''$$

$$V = 4.24 \text{ m}^3$$

$$D = 1.2 \text{ m} \quad L = 3.65 \text{ m}^3$$

Calculo de Tiempo

Balance de agua

$$F_{zw} + V_v = V_9w + L_w$$

Balance de energía

$$F_{hf} + V_v H_w = H V_v + h L L$$

$$h_f = 10.7 \text{ KJ/mol} = 181.97 \text{ KJ/Kg}$$

$$H_v = 48.5 \text{ KJ/mol} = 824.83 \text{ KJ/Kg}$$

$$H_{vV} = 2729 \text{ KJ/Kg} \quad h_c = 9.2 \text{ KJ/Kg mol} = 156.46 \text{ KJ/Kg}$$

$$\text{Peso molecular promedio} = 58.8 \text{ Kg/Kg mol.}$$

Balance de agua.

$$153.44 + V_v = 14.373 (0.232) (18.02) + L_w$$

$$153.44 + V_v = 60.08 + L_w \dots \dots (1)$$

Balance de energía

$$1103.34 ( 181.97 ) + V_V ( 2729 ) = 824.83 ( 14.373 ) ( 58.8 ) + 156.46L$$

$$200774.77 + 2729 V_V = 697090.52 + 156.46L \dots (2)$$

$$V_V = -93.36 + L_w \dots (1')$$

$$V_V = 496315.75 + 156.46L = 181.86 + 0.05732 \dots (2')$$

$$27.29$$

$$L = L_w + 0.095 \dots (3)$$

$$V_V = 181.86 + 0.0573 ( L_w + 0.095 )$$

$$V_V = 181.86 + 0.0573 L_w + 0.00544 = 172.556 + 0.0648 L_w$$

$$181.865 + 93.36 = L_w ( 1 - 0.0573 ) \quad L_w = 275.22 = 292.17 \text{ Kg}$$

$$0.942$$

$$V_V = 292.17 - 93.361 = 198.81$$

$$t = V_V ( \text{Kg} ) \quad t = 198.81 \text{ Kg} = 198.81 = 2.2 \text{ hr}$$

$$V_V ( \text{Kg/hr} ) \quad 5 \times 18.02 \text{ Kg/hr} \quad 90.1$$

$$t = 2.3 \text{ hr} = 2^{\circ}18' \approx 2^{\circ}20'$$

$$V = 14.373 \text{ Kg/mol} \times 58.8 = 845.13 \text{ Kg}$$

$$= 0.1 \text{ Kg/s}$$

**INTERCAMBIADOR EA-08**

$$T1 = 68^{\circ}\text{C} \quad T_{sal} = .30^{\circ}\text{C}$$

$$t1 = 22^{\circ}\text{C} \quad t2 = ?$$

Líquidos  $C_{pw} = 2809 \text{ KJ/Kg}^{\circ}\text{C}$

$$C_{pw} = 4.2 \text{ KJ/Kg}^{\circ}\text{C}$$

$$Q_h = 373 + 2.2 ( 68 - 30 ) = 456.8 \text{ KJ/Kg}$$

$$Q_w = 2320 + 4.2 ( 28 - 22 ) = 2345.2 \text{ KJ/Kg}$$

$$\text{Flujo hexano} = 11.039 \times \text{Kgmol} \times 18.02 \text{ Kg} = 60.09 \text{ Kg}$$

$$1 \text{ Kgmol}$$

$$= 0.0072 \text{ Kg/s}$$

$$q = 456.8 \times 0.1196 + 2345.2 \times 0.0072 = 17.019 + 54.63$$

$$= 71.652 K_w$$

$$f_2 = 22 + 71.652 = 22 + 6.86 = 28.56^\circ C$$

Si se considera todo liquido  $X_n = .94$   $X_w = 0.06$

$$\rho = 59.76 + 614.76 = 674.52 \text{ Kg/m}^3 \quad \mu = 0.00056 \text{ Pa.s} \quad C_p = 2.32 \text{ KJ}^\circ \text{CKg}$$

$$k = 0.166 \text{ W/m}^\circ \text{C} \quad D = \frac{1}{2} = 0.0158 \text{ m} \quad AT = 1.96 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad Q = 1.8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$m = .1218 \text{ Kg/s} \quad V = 0.92 \text{ m/s}$$

$$Re = 0.92 \times 674.52 \times 0.0158 = 17526$$

$$0.00056$$

$$Pr = 2320 \times 0.00056 = 7.82$$

$$0.166$$

$$Nu = 0.023 (17526)^{0.8} (7.82)^{0.3} = 0.023 \times 92000 \times 1.8$$

$$h_1 = 500 \times 0.166 = 5283.16 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ \text{C} = 500 \text{ W}$$

Agua en la coraza  $m = \text{Kg/s}$

$$\rho = 995 \text{ Kg/m}^3 \quad \mu = 8 \times 10^{-4} \text{ Pa.s} \quad k = 0.63 \text{ W/m}^\circ \text{C} \quad C_p = 4.2 \text{ KJ/Kg}^\circ \text{C}$$

$$D = 8'' = 0.2026 \text{ m} \quad AT = 0.0322 \text{ m}^2 \quad V = 0.081 \text{ m/s}$$

$$Re = 0.081 \times 0.202 \times 995 = 20387.55$$

$$8 \times 10$$

$$Pr = 4200 \times 8 \times 10^{-4} = 5.33$$

$$0.63$$

$$Nu = 0.023 (20387.55)^{0.8} (5.33)^{0.4} = 0.023 \times 15000 \times 1.0 = 690$$

$$h_2 = 690 \times 0.63 = 2145.6 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ \text{C}$$

$$0.2026$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{2145.6^{-1}} + \frac{1}{5283.16^{-1}} + \frac{1}{4.66 \times 10^{-4}} + \frac{1}{1.9 \times 10^{-4}} + \frac{1}{6.55 \times 10^{-4}}}}$$

$$= 1526.71 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ \text{C}$$

UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE INGENIERIA

$$A = \frac{q}{U \Delta T_{ml}} \quad \Delta T_{ml} = \frac{(60 - 28.56) - (30 - 22)}{\ln 31.44/8} = \frac{31.44}{1.38} - 8$$

$$\Delta T_{ml} = 17^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{71.65}{1.52 \times 17} = 2.77\text{m}^2$$

$$L = \frac{2.77\text{m}^2}{0.0158 \times \pi} = 55.86\text{m}$$

**Con 6 tubos y 6 pasos**

$$L = \frac{55.86}{36 \times 0.8} = 1.93\text{m}$$

**TANQUE FA-7**

$$\text{Flujo total} = 0.1\text{Kg/s}$$

$$V = 4.5 \text{ ft/s} = 1.37\text{m/s}$$

$$L/D = 3.0$$

$$V = \pi D L = \pi (0.5) (1.5) = 2.35\text{m}^3$$

$$D = 0.5 \quad L = 1.5$$

$$Q = 1.98 \times 10^5\text{m}^3/\text{s} \quad V = 1.538 \times 10\text{m/s}$$

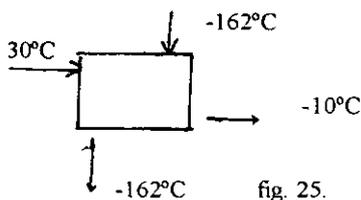
$$A/2 = \frac{0.52\pi}{8} = 0.1963\text{m}^2$$

$$V = 7.54 \times 10^{-4}\text{m/s}$$

$$V_1 A_1 = V_2 A_2$$

$$V_2 = \frac{1.37 \times 1.23 \times 10^{-4}}{0.1963} = 8.58 \times 10^{-4}\text{m/s}$$

**ENFRIADOR EA-09**



Corriente de hexano en los tubos

$$m = 0.1146 \text{ Kg/s} \quad C = 654 \text{ Kg/m}^3 \quad \mu = 2.5 \times 10^{-4} \text{ Pa.s} \quad C_p = 2200 \text{ J/Kg}^\circ\text{C}$$

$$k = 0.135 \text{ w/m}^\circ\text{C}$$

$$\text{Tubo} = 0.021 \text{ m} \quad AT = 3.46 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad Q = 1.75 \times 10^4 \quad V = 0.504 \text{ m/s}$$

$$Re = 0.504 \times 0.021 \times 654 = 27687.74$$

$$Pr = \frac{2200 \times 2.5 \times 10^{-4}}{0.135} = 4.07$$

$$Nu = 0.023 (27687.74)^{0.8} (4.07)^{0.3} = 809.6^\circ\text{C}$$

$$h_1 = 809.6 \times 0.135 = 5204.57 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$q = 2220 (0.1146) (30 + 10) = 10176.48 \text{ W}$$

$$h_2 = 4000 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{10176.48^{-1} + 4000^{-1}} + \frac{1}{9.82 \times 10^{-5} + 2.5 \times 10^{-4}} + 0.000348}} = 2873.56 \text{ W/m}^2\text{C}$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{(30 + 162) - (-10 + 162)}{\ln 192/152} = \frac{40}{\ln 1.263} = 40 = 174^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{q}{U \Delta T_{ml}} = \frac{10176.48}{2873.56 \times 174} = 0.35 \text{ m}^2 = 2\pi rL$$

$$L = \frac{0.35 \text{ m}^2}{0.021 \times \pi} = 5.35 \text{ m} \quad \text{Con 2 pasos y 2 tubos}$$

$$L = \frac{5.35}{4 \times 8.0} = 1.7 \text{ m} \quad d_2 = 8''$$

**FA-11 Tanque amortiguador**

$$4D = 3.0 \quad V = 4.5 \text{ ft/s}$$

Si  $D = 0.5\text{m}$        $L = 1.5$      $V = 1.37\text{m/s}$        $\phi = 0.182$        $1.0945$

**Columna de carbón activado**      **DA-1**    **DA-2**

$D = 0.4\text{m}$        $L = 1.2\text{m}$

**EA-10**    **Secador rotatorio**      **Basado en el ejemplo 12.8 Treybal**

$TG1' = 200^\circ\text{C}$      $TG2' = 100^\circ\text{C}$   
 $0.1022\text{Kg/s}$   
 $f1 = 45^\circ\text{C}$        $f2 = 65^\circ\text{C}$

Flujo total =  $2.2 \times 10^{-3} + 0.1 =$

$Cp \text{ pol} = 2090\text{J/Kg}^\circ\text{C}$

Gas seco =  $0.93 \text{ mol}$

$Cp \text{ agua} = 4200\text{J/Kg}^\circ\text{C}$

$$Y2 = \frac{0.07 \times 18.02}{0.93 \times 29} = 0.0467$$

$$HG'_2 = (1.5 (200 - 0)) + 0.0467 (1939.2) = 39056 \text{ KJ/Kg}$$

$$HG'_1 = (1.16 (100 - 0)) + 2046.5Y1' = 116 + 2046.5Y1' \text{ KJ/Kg}$$

$$HS'_1 = 2.09 (25 - 0) + 0.666 (4.2) (25 - 0) = 52.77 \text{ KJ/Kg}$$

$$HS'_2 = 2.09 (65 - 0) + 0.00503 (4.2) (65 - 0) = 137.22 \text{ KJ/Kg}$$

$$Q = \text{perdida calorica, suponiendo} = 0.15 (390.56) G5 = 58.58 G5 \text{ KJ/s}$$

**Balance de materia**

$$0.1 (0.666 - 0.00503) = G_3 (Y_1 - 0.0467)$$

$$0.06609 = G_3 (Y_1' - 0.00467)$$

**Balance de energía**

$$0.1 ( 52.77 ) + G_5 ( 390.56 ) = 0.1 ( 137.22 ) + G_5 ( 116 + 2046.5 Y_1' ) + 58.58G_5$$

$$-8.445 = G_5 ( 116 + 2046.5 Y_1' + 58.58 - 390.56 )$$

$$-8.445 = G_5 ( -215.98 + 2046.5 Y_1' ) \dots \dots \dots (1)$$

$$0.06609 = G_5 ( Y_1' - 0.0467 ) \dots \dots \dots (2)$$

$$G_5 = \frac{0.06609}{Y_1' - 0.0467} \dots \dots \dots (3) \quad \text{sust (3) en (1)}$$

$$-8.445 = \frac{0.06609}{Y_1' - 0.0467} ( 2046.5 Y_1' - 215.98 ) = \frac{135.25 Y_1' - 14.27}{Y_1' - 0.0467}$$

$$Y_1' = 0.127$$

$$G_5 = \frac{0.06609}{0.127 - 0.0467} = 0.823 \text{Kg gas seco/s}$$

$$HG_1' = 2046.5 ( 0.127 ) + 116 = 375.9 \text{KJ/Kg}$$

$$Q = 58.58 ( 0.823 ) = 48.21 \text{KW}$$

T sólido en la zona 2      55°C      T bulbo húmedo ≈ 52°C

En tent de sólido a 55°C      x = 0.666

$$H_s = 2.09 ( 55 - 0 ) + 0.666 ( 4.187 ) ( 55 - 0 ) = 268.32 \text{KJ/Kg}$$

Entalpía de sólido a 55°C      x = 0.00503

$$H_s = 2.09 ( 55 - 0 ) + 0.00503 ( 4.187 ) ( 55 - 0 ) = 116.11 \text{KJ/Kg}$$

Tamb = 25°C

Si se suponen 14% de perdidas en la zona J, 65% en la II y 25% en la zona II

Cálculos para la zona III

$$C_s = 1.005 + 1.15 ( 0.0467 ) = 1.0587 \text{KJ/Kg}^\circ\text{K}$$

Balance de energía

$$0.823 ( 1.058 + ) ( 200 - T_{GD} ) = 0.09 ( 137.22 - 116.11 ) + 0.21 ( 48.21 )$$

$$T_{GD} = 200 - 1.9 + 10.12 = 200 - 13.8 = 186.2^{\circ}\text{C}$$

$$0.871$$

Cambio de la temperatura del gas por pérdidas caloríficas

$$D_{TG} = 0.09 ( 137.22 - 116.11 ) = 1.9 = 2.18^{\circ}\text{C}$$

$$0.823 ( 1.0587 ) \quad 0.871$$

Diferencia de temperatura entre el gas y el sólido

$$( 200 - 65 ) \text{ y } ( 186.67 - 55 ) = 135 + 131.67 = 133.33^{\circ}\text{C}$$

$$2$$

$$N_{TOG} = \frac{2.18}{133.33} = 0.0163$$

Calculo en la zona I

Calor húmedo del gas saliente

$$C_s = 1.005 + 1.5 ( 0.1093 ) = 1.169 \text{KJ/Kg}^{\circ}\text{C}$$

Balance de energía

$$0.823 ( 1.169 ) ( T_{GC} - 100 ) = 0.09 ( 268.32 - 52.77 ) + 0.14 ( 48.21 )$$

$$F_{GC} = \frac{100 + 19.4 + 6.75}{0.962} = \frac{100 + 21.2}{0.962} = 121.2^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta_{FG}' = \frac{19.4}{0.962} = 20.16^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta_{FM} = \frac{( 121.2 - 55 ) \text{ y } ( 45 - 25 ) = 66.2 + 20}{2} = 43.1^{\circ}\text{C}$$

$$N_{TOG} = \frac{\Delta T'_B}{\Delta T_M} = \frac{20.16}{43.1} = 0.4677$$

Cálculos para la zona III

$$\text{Calor húmedo promedio del gas} = \frac{1.169 + 1.0587}{2} = 1.1138 \text{ KJ/Kg}^\circ\text{C}$$

$$\text{Cambio real en la temperatura del gas} = 186.2 - 121.2 = 65^\circ\text{C}$$

$$\text{Cambio de Temp. por perdidas caloricas} = \frac{0.65 (48.21 + 31.3365)}{0.823 (1.1138) + 0.9166} = 34.18^\circ\text{C}$$

$\Delta T'_G$  resultante de la transt. de calor al sólido

$$= 65 - 34.18 = 30.82^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{\text{lm}} = (186.2 - 55) - (121.2 - 55) = 131.2 - 66.2 = 95.03^\circ\text{C}$$

$$\ln \frac{131.2/66.2}{66.2/131.2} = 0.684$$

$$N_{\text{TOC}} = \frac{\Delta T'_G}{\Delta T_{\text{lm}}} = \frac{30.82}{95.03} = 0.324$$

$$\Delta T_{\text{TM}} = 95.03$$

$$\text{Total } N_{\text{TOG}} = 0.324 + 0.4677 + 0.324 = 0.808$$

$$\text{Tamaño del secador } T_D = 0.3 \text{ m } A_T = 0.0706 \text{ m}^2 \quad G_S = 0.823/0.0706 = 11.65 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$S_S = 0.09/0.0706 = 1.274 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$A_{\text{VG}} = G_S (1 + Y_{\text{av}}) = 11.65 (1 + 0.127 + 0.0467) = 12.66 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

2

$$V_a = 237 (12.66) (0.67) = 4327.7 \text{ W/m}^3 \cdot \text{K}$$

$$H_{\text{TOG}} = \frac{G_S C_S}{V_a} = \frac{11.65 (1113.8)}{4327.7} \approx 3.0 \text{ m}$$

$$Z = H_{\text{TOG}} \cdot N_{\text{TOG}}$$

$$Z = 3 (0.808) = 2.424 \text{ m} \approx 2.5 \text{ m}$$

Calculo de la inclinación

$$\text{Si } V_{\text{Periférica}} = 0.35 \text{ m/s}$$

$$n = \text{velang} = 0.35 / \pi T_D = 0.35 / \pi \times 0.3 = 0.3715'$$

1

$$d_p = 0.05\text{m} \quad P_s = 900\text{Kg/m}^3$$

Particula

$$K = \frac{0.6085}{900 (0.05)^{0.5}} = 0.003$$

Si la retención  $\phi = 0.05$

$$\phi_{PD} = \phi_D - K_G = 0.05 - 0.003 (12.6) = 0.0122$$

Inclinación

$$\alpha = \frac{0.334SS}{\phi_{PD} P_s N_{v,TD}} = \frac{0.334 (1.274)}{0.0122 (900) (0.371) 0.9 (0.3)} = 0.4255 = 0.3153$$

$\alpha = 0.3153\text{m}$  de alto /m de largo.

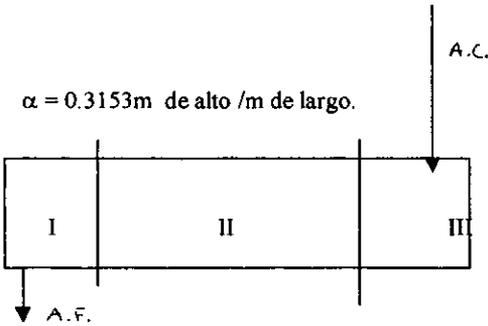


Fig. 26.

### II.3 Estudio factibilidad tecnico-económica.

#### II.3.1 Determinación del costo de la inversión (costo del equipo).

Costos hasta 1982, obtenidos Ulrich cap. 3.

Equipo	Capacidad	Costo (dolares)
Evaporador	0.642 m <sup>2</sup>	26000.00
Tanques de almacenamiento		
-propileno	214 m <sup>3</sup> esf.	150000.00
-etileno	57.9 m <sup>3</sup> esf.	55000.00
-hexano	249 m <sup>3</sup> cil.	80000.00
-nitrógeno	cil.	
Compresor GB-1	2.68 kw	10000.00
FA—5	D = 2m L =3m	14000.00 (2)
FA-4	D = 1m L = 2m	10000.00
Decantador	D = 0.5m L = 1.5m	1500.00
Bombas	0.2762 kw	4200.00
EA-1 a EA-9	9.412 m <sup>2</sup>	1000.00
FA-11 Tanque Amor.	D = 0.5m L = 1.5m	1500.00
EA-10 Sec. Rotatorio	0.17 m <sup>3</sup>	4000.00
FA-3	D = 0.5m L = 1m	1700.00

Año 1959

Torre de enfriamiento	90.62 gal/min	3000.00
Quemador	0.88 millones Bttu/hr	3500.00

Año 1969

Unidad refrigerante	0.65 Ton ref.	20000.00
---------------------	---------------	----------

Año 2000

Reactor	8 m <sup>3</sup>	16000.00
---------	------------------	----------

Se determinara el valor de los equipos hasta el año 2000, mediante el índice Nelson del Ludwig, pag. 29, "Diseño de Plantas Químicas y Petroquímicas", se buscan los índices para corregir los valores de los equipos.

Por medio de una interpolación de los índices se obtienen los valores para los siguientes años.

Año	Índice Nelson
1959	208
1969	329
1982	862.86
2000	1619.85

Costo de los equipos que se encontraron valores en 1982 : 392 900 dolares; corregidos has el 2000.

$C_{2000} = 392900 (1619.86/862.86) = 852063.2$  dolares.

Costo de la unidad refrigerante:  $20000 (1619.86/862.86) = 98471.12$  dolares.

Costo de torre de enfriamiento:  $3000( 1619.85/208) = 23363.22$  dolares.

Costo del quemador:  $3500 (1619.85/208) = 27257.1$  dolares.

Si se añade un 9.3 % del equipo por concepto de tubería:  $(0.093)852063.2 = 79241.9$  dolares.

De electricidad un 4.3 %  $49419.7$  dolares y un 3 % de Controles y automatización  $36638.73$  dolares

En total serán  $1018364.5$  dolares.

### II.3.2 Determinación de ahorros, gastos y flujo en efectivo.

La producción anual será de 1200 toneladas o 1200000 kg.

Costo del producto en el mercado 15 pesos, costo real quitando energía, materias primas etc, 10.0 pesos por kg.

Ingresos por producción:  $1200000 (10.0) = 1200000000.00$  pesos ó  $1262400.00$  dolares aproximadamente.

### II.3.3 Determinación de tasa de retorno, tiempo de recuperación y valor presente en dolares.

De acuerdo a los datos anteriores, se llena una tabla en Excell de donde obtenemos el tiempo de recuperación en años, la tasa de retorno y el valor de la planta aproximado dentro de 10 años, calculados por el método de depreciación lineal

Precio de kilogramo de producto.

### COSTO DE UN KILOGRAMO DE PRODUCTO

Para obtener el valor de kilogramo de producto hay que reportar los equipos que requieren energía eléctrica, los que requieren energía calorífica, costo de las materias primas y los salarios otorgados al personal.

Equipos que requieren energía eléctrica. Tabla 2.

El tiempo de operación es aproximado.

Equipo	Energía (kW)	Tiempo de operación (hr)	Energía (kWhr)
GA-1	19.3	2	0.0385
GA-2	19.3	2	0.0385
Unidad Ref.	19314.53	3	57.9
Bomba de hexano	431.2	0.5	0.215
Bomba de etileno	48.54	4	0.185
Bomba de propileno	48.54	4	0.185

Total

58.6 kWhr

Costo de kWhr = 28.75 pesos

Costo de energía por lote = 1684.75 pesos.

Costo por kilogramo = 1.014 pesos.

Equipos que operan con energía calorífica. Tabla 3

Equipo	Energía (kW)	Tiempo (hr)	Energía (KJ)
GB-1	4.47	2	32184
DC-1	64.93	4	934992
FA-4	110.93	0.5	198414
EA-10	24.14	0.5	43452
FA-6	66.92	2.3	554097.6
Total	270.7		1763139.6 kJ

De la enciclopedia Kirk-Othmer Tomo V, pag. 546 y 547, se obtiene que de la tabla III la relación en peso C:H es de 6.3 para el diesel, que se utilizara como combustible. En la anterior fig. 1, pag 546, con la relación C:H para combustibles líquidos se obtienen 9447 kJ por kilogramo de combustible.

Con esta relación obtenemos los kg. de diesel necesarios para obtener la energía calorífica:

1 kg de diesel \* 17631.39 kJ = 186.83 kg. de diesel por lote.

---

9497 kJ

Si aceptamos un 10 % de pérdidas caloríficas, el consumo de diesel sería de :

$$186.63 \text{ kg. } / 0.9 = 207.36 \text{ kg. de diesel por lote.}$$

El costo de kilogramo de diesel es de aproximadamente \$ 4.00, con este valor podemos obtener el costo por lote y por kilogramo de producto.

$$207.36 \text{ kg de diesel} * \$ 4.00 = \$ 829.44 \text{ por lote}$$

1 kg de diesel

$$\$ 829.44 / 1660 \text{ kg} = \$ = 0.5 \text{ por kg de producto.}$$

Los salarios del personal por un mes \$ 37200.00; por mes se producirán 100000 kg, entonces:

$$\text{Para un kg } \$ 37200.00 / 100000 \text{ kg} = \$ 0.372 \text{ por kg. de producto.}$$

$$\text{Por lote } \$ 0.372 * 1660 \text{ kg de producto} = \$ 617.32 \text{ por lote.}$$

**Materias primas.**

Según PEMEX, el etileno y el propileno líquidos cuestan, \$ 3.75 y \$ 3.00 respectivamente.

Por cada lote se necesitan 830 kg de cada monómero, por lo tanto :

$$\text{Costo de etileno } 830 \text{ kg} * \$ 3.75 / 1 \text{ kg de etileno} = \$ 3112.5 \text{ por lote,}$$

$$\text{Costo por kg } \$ 3112.5 / 1660 \text{ kg} = \$ 1.875$$

$$\text{Costo de propileno } 830 \text{ Kg} * \$ 3.00 / 1 \text{ kg de propileno} = \$ 2490.0,$$

TASA DE INTERES	24.4 %	TASA DE RETORNO	53.91 %	TIEMPO DE PAGO	257 AÑOS
VIDA DEL PROYECTO	10 AÑOS	VALOR NETO PRESENTE \$	1,840,719	TIPO DE CAMBIO	0.11 DLS/PESO

INVERSION	EQUIPO	OTROS	TOTAL
CAPITAL	1,018,364	0	1,018,364
GASTOS	0	101,956	101,956
TOTAL			1,120,321
COSTO DE ARRANQUE		0	0
OTROS GASTOS		0	0
<b>COSTO TOTAL DE LA INVERSION</b>			<b>1,120,321</b>

ACTIVOS RECUPERABLES	
INVENTARIO	0
RESCATE	0
OTROS	0
<b>TOTAL</b>	<b>0</b>

METODO DE DEPRECIACION : 1 LINEAL , 2 DOBLE DECLINACION

CALCULO DE AHORROS ( PRIMER AÑO)	GASTOS		← AHORROS →				
			1° AÑO	2° AÑO	3° AÑO	4° AÑO	5° AÑO
A. MANO DE OBRA DIRECTA.	0		101,955				
B. MATERIALES	0		473,369				
C. GASTOS FIJOS							
1.- MANO DE O IND.	0		0				
2.- RESCATE	0		0				
3.- BENE. AL PERSONAL	0		41,500				
4.- SUPERVISION Y EMPL.	0		0				
5.- REP. Y MANT (3.0 % DEL CAPITAL)	50,180						
6.- SEGUROS (0.369 % DEL CAPITAL)	1,755						
7.- IMPUESTOS (DE LOS SEGUROS)	0		0				
8.- ENERGIA ( ELECT. , COMBUST , ACEITE ETC.)	0		0				
9.- OTROS	0		0				
<b>TOTAL</b>		<b>102,285</b>	<b>16,224</b>				
<b>TOTAL AHORROS</b>			<b>514,066</b>	<b>1,262,400</b>	<b>1,262,400</b>	<b>1,262,400</b>	<b>1,262,400</b>

NOMBRE DEL PROYECTO : NUEVO PROGRAMA PARA CALCULAR CASH FLOW

AÑO INGRESO BRUTO	<-----DEDUCCION DE GASTOS----->				<--FLUJO DE DINERO SOBRE 50.0 % DE IMP.-->			5% R RETORNO	%	5% R RETORNO	%
	DÉPREC.	GASTOS	OTROS	TOTAL	INGRESO	DEDUCT.	TOTAL				
-2	0	0	0	0	0	0	0	0		0	
-1	0	0	0	0	0	0	0	0		0	
0	0	0	101,956	0	101,956.3	0	50,978	50,978	50.973	50.973	
1	514,096	151,633	0	0	101,826.4	257,333	50,918	307,851	116.793	128.433	
2	1,262,430	151,633	0	0	101,826.4	631,200	50,918	632,118	226.341	256.833	
3	1,262,430	151,633	0	0	101,826.4	631,200	50,918	632,118	170.416	159.391	
4	1,262,430	151,633	0	0	101,826.4	631,200	50,918	632,118	97.342	86.943	
5	1,262,430	151,633	0	0	101,826.4	631,200	50,918	632,118	51.633	39.633	
6	2,661,115	151,633	0	0	101,826.4	1,440,558	50,918	1,491,476	65.446	49.273	
7	2,661,115	151,633	0	0	101,826.4	1,440,558	50,918	1,491,476	56.633	20.914	
8	2,661,115	151,633	0	0	101,826.4	1,440,558	50,918	1,491,476	26.633	10.753	
9	2,661,115	151,633	0	0	101,826.4	1,440,558	50,918	1,491,476	12.943	5.563	
10	2,661,115	151,633	0	0	101,826.4	1,440,558	50,918	1,491,476	7.583	2.573	
TOTA	19,569,243	1,018,584	101,956	0	1,120,320.5	5,564,321	560,180	10,344,761	1,366,536	652,743	

VALOR PRESENTE DE ACTIVOS RECUPERABLES	0	0	0
TOTAL VALOR PRESENTE DEL FLUJO DE DINERO-->S	10,344,761	1,366,536	652,743
TOTAL VALOR PRESENTE DE LA INVERSION-->P	5,564,321	112,121	1,120,321
RELACION--> P/S	1.858	1.215	1.370

TASA DE RETORNO : 53.81 % POR EL "" METODO DE DEPRECIACION LINEAL \*\*\*\*\*

PERIODO DE PAGO Y VALOR NETO PRESENTE

NOMBRE DEL PROYECTO :

NUEVO PROGRAMA PARA CALCULAR CASH FLOW

TASA DE INTERES

21.4 %

AÑO	FLUJO DE DINERO DESPUES DE IMPUESTOS.	DESCUENTOS DEL FLUJO DE DINERO	BALANCE DE LA INVERSION		
			1,120,321		
-2	0	0	1,120,321		0
-1	0	0	1,120,321		0
0	50,978	50,978	1,069,342		0
1	307,951	273,259	796,083		0
2	632,118	474,228	321,855		0
3	632,118	371,550	0		0
4	632,118	281,168	0	2 87	2 86626
5	632,118	228,077	0	3 00	0
6	: 491,478	380,724	0	4 00	0
7	: 491,478	306,127	0	5 00	0
8	: 491,478	239,647	0	6 00	0
9	: 491,478	187,917	0	7 00	0
10	: 491,478	147,231	0	8 00	0
	10 544,761			9 00	0 00
					2 87
VALOR PRESENTE DEL FLUJO DE DINERO		2,961,039			
VALOR PRESENTE DE ACTIVOS RECUPERABLES		0			
VALOR PRESENTE TOTAL DEL FLUJO DE DINERO		2,961,039			
menos VALOR PRESENTE DE LA INVERSION		1,120,321			
VALOR PRESENTE NETO		1,840,719			
VALOR PRESENTE NETO EN U.S. DOLARES		202,479			
TIPO DE CAMBIO		0.11 Dts:Peso			
PERIODO DE DESCUENTO DEL PAGO		2.67 años			

Por kilogramo de producto  $2490.00/1660 \text{ kg} = \$ 1.5$

Para el catalizador, el costo por kg. Es de alrededor de \$ 200.00, por lo tanto, por un lote se necesitan 12.8 g o 0.0128 kg, entonces el costo por un lote

$0.0128 \text{ kg/lote} * \$ 200.00 / 1 \text{ kg} = \$ 2.58$

por kg. De producto :  $\$ 2.58 / 1660 \text{ kg} = \$ 0.035$  por kg

Impuestos, seguros y fletes =  $0.08(\text{Costo del equipo} + \text{costo de instalación del equipo} (0.71 * \text{costo del equipo})) = 0.08(1.71) (1018364.5 \text{ dol.}) * \$ 9.6/1 \text{ dol.} = \$ 1337397.72$  por año

Por kg de producto,  $\$ 1337397.72/1200000 \text{ kg.} = \$ 1.1$ , por lote  $\$ 1.1 * 1660 \text{ kg} = \$ 1826.0$

Imprevistos =  $0.23 (\text{costo del equipo}) = 0.23(1018364.5)(9.6) = \$ 2248 548.7$  por año;

Por kg.,  $\$ 2248548.7/1200000 \text{ kg.} = \$ 1.87$ , por lote  $\$ 3104.20$

Haciendo un balance de cada uno de los costos por lote y por kg:

Concepto	Kg. de producto (\$)	Por lote (\$)
Energía eléctrica	1.014 (2)	1684.75 (2)
Energía calorífica	0.5	829.44
Salarios	0.372	617.52
Materias primas	3.375	5602.5
Catalizador, impuestos, seg.	1.135	1828.56
Imprevistos	1.87	3104.2

Total  $\$ 9.40$  por kg de prod.

En la energía eléctrica se utiliza un factor de 2 que cubra los costos de energía para otros equipos de laboratorio, de reparación, iluminación, controles, otras bomba, etc.

### Capítulo III. Aplicaciones del APP en el campo de los asfaltos modificados

#### III.1 Asfalto y asfalto modificado con APP.

EL asfalto puede ser descrito como una mezcla compleja de hidrocarburos, por lo que su análisis químico se reporta en términos de dos fracciones principales; 1) La primera se refiere a la fracción pesada, denominada como asfaltenos, cuyo peso molecular oscila de 4000 a 7000, son productos sólidos a temperatura ambiente y su naturaleza química que consiste en hidrocarburos aromáticos polares que contienen heteroátomos y elementos metálicos con alto grado de asociación ; 2) La segunda es una fracción ligera denominada maltenos con pesos moleculares de 700 a 4000. La parte malténica puede subdividirse en dos fracciones principales, siendo éstas la siguientes: 2a) Las resinas con pesos moleculares entre 2000 y 4000 y son sustancias solubles en disolventes clorados y sulfurados, que actúan como agentes peptizantes de los asfaltenos, su naturaleza química consiste en hidrocarburos aromáticos conteniendo heteroátomos, bases nitrogenadas y en general los componentes son polares; a las resinas también se les conoce simplemente como Aceites Aromáticos (Polares). 2b) Los Aceites, que pueden ser de tipo 2bi) Aromático-Nafténico, que son productos solubles en tolueno/metanol, con menor peso molecular que oscila entre los 1000 y 2000 con naturaleza química de hidrocarburos aromáticos no polares, es por ello que también es conocida esta fracción como aceites aromáticos no polares ó simplemente como Aceites Nafténicos. 2bii) Por último la fracción de aceites de menor peso molecular que oscila entre los 600 a 1000 conocida como Aceites Saturados y que se conocen también como Parafinas, son sustancias solubles en n-heptano y están constituidas principalmente por hidrocarburos del tipo alifático.

Las propiedades de cada asfalto dependen de los porcentajes de cada fracción y de acuerdo con las referencias mencionadas el asfalto adecuado para mezclas poliméricas debe ser bajo en

contenido de asfaltenos y debe poseer suficientes aceites aromáticos para disolver al polímero a las temperaturas de mezclado. Los asfaltos oxidados son poco recomendados, ya que poseen contenidos de asfaltenos altos debido a la oxidación de las resinas y aceites que se convierten en asfaltenos.

Un asfalto puede ser "arreglado" para convertirse en material adecuado para su mezclado con copolímero, con la adición de resinas ó aceites. En la Figura 27 se muestra el efecto de la aromaticidad de la fracción malténica en la compatibilidad al 10 % en peso de copolímero de butadieno y estireno en un asfalto no oxidado<sup>1</sup>. El asfalto que se usa en este trabajo es el que se comercializa normalmente por PEMEX y se trata de un asfalto no oxidado, conocido como AC-20. En la actualidad PEMEX comercializa dos tipos de asfaltos no oxidados, uno "duro" AC-20 y uno "blando" AC-5. En la Tabla 4 están algunos datos de estos asfaltos.

#### % AROMATICIDAD EN MALTENOS.

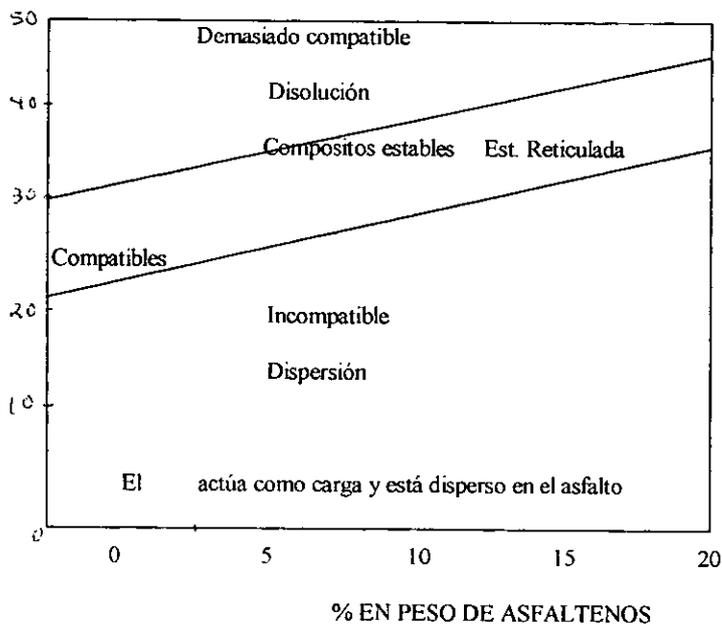


TABLA 4. Composición del Asfalto AC-5, AC-10, AC-20 <sup>+MR</sup>

En porcentajes.

Asfalto	Parafina o Saturant	Nafténico o Aromatic no Polar	Aromatico o Resin Polar	Asfalteno o Asfaltene	&
AC-5	16.9	39.7	31.4	11.9	17.6
AC-10	15.4	39.3	32.7	12.6	17.8
AC-20	13.9	38.8	34	13.2	17.9

& Parámetro de Solubilidad de Hildebrand  $(J/m^3)^{0.5} \times 10^{-3}$

<sup>+MR</sup> Petróleos Mexicanos S.A. de C.V.

### III.1.2 PROPIEDADES TÍPICAS: PENETRACIÓN, ABLANDAMIENTO, VISCOSIDAD Y FLEXIBILIDAD EN FRÍO.

Los resultados de algunas investigaciones industriales en este tipo de composito, indican que los polímeros más compatibles con asfaltos son aquellos con parámetros de solubilidad de Hildebrand 16 a 18  $(J/m^3)^{0.5} \times 10^{-3}$ . Polímeros típicos que se encuentran en los valores indicados son los polibutadienos lineales, poliisoprenos, copolímeros de butadieno y estireno lineales y ramificados y hule natural. Polímeros con parámetros de solubilidad cerca de 16 se

disuelven en caliente en asfaltos con alto contenido de parafinas ( saturados ). Polímeros con parámetros cerca de 18 requieren altos contenidos de aceites aromáticos.

Los polímeros lineales modifican el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura, pero no forman estructuras reticuladas, por lo que no son mejoradas las propiedades elásticas, ni la fuerza cohesiva. Polímeros entrecruzados o vulcanizados químicamente, modificarían la viscosidad y las propiedades elásticas y cohesivas, pero sería prácticamente imposible de disolver. Algunos plásticos y hules de desperdicio también se han usado para modificar asfaltos, pero mas bien han servido como cargas, no tanto como modificadores de propiedades.<sup>1</sup>

Son los copolímeros de butadieno y estireno radial (SBS radial) y los homopolímeros y copolímeros de Polipropileno Atáctico (APP) los que se encuentran en este punto intermedio de compatibilidad con los asfaltos, con valores de Hildebrand de 17.3 y 16.2, respectivamente. La calidad descrita la posee el Vestoplast 891 de Huls.

En la Figura 28 se muestran resultados de mezclas de APP de Huls, con asfalto AC-20 de Tula.

POLIPROPILENO AMORFO APP

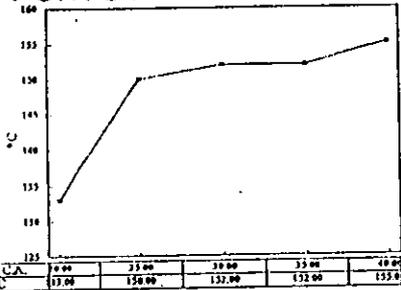
PRODUCTO: VESTOPLAST 094 & =  $16.2 \times 10^{-3} (J/m^3)^{1/2}$   
 FABRICANTE: HULLS

TIPO DE ASFALTO UTILIZADO: TULA  $I_p = -0.498$   $I_c = 0.46$  & =  $18.1 \times 10^{-3} (J/m^3)^{1/2}$   
 VISCOSIDAD @ 135C: 517 cps  
 PENETRACION @ 25C: 57 Dmm  
 PUNTO ABLANDAMIENTO: 57 °C

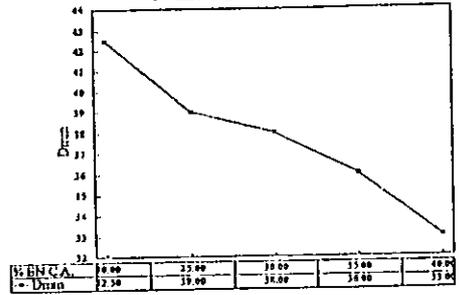
CANTIDAD EN C.A. (%)	PUNTO ABLANDAMIENTO °C	PENETRACION @ 25C Dmm	VISCOSIDAD (cps) @ 100C	VISCOSIDAD (cps) @ 170C	VISCOSIDAD (cps) @ 100C	FLEXIBILIDAD °C
20.00	133.00	42.50	4202	2011	1265	0.00
25.00	150.00	38.00	9425	5010	4039	(15.00)
30.00	152.00	30.00	12093	9017	7099	(19.00)
35.00	152.00	36.00	10769	11914	8854	(21.00)
40.00	155.00	33.00	37008	29050	16442	(25.00)

Tabla 6 PROPIEDADES TÍPICAS DE MEZCLAS DE ASFALTO-APP ENTRE 20 Y 40 % DE POLIMERO

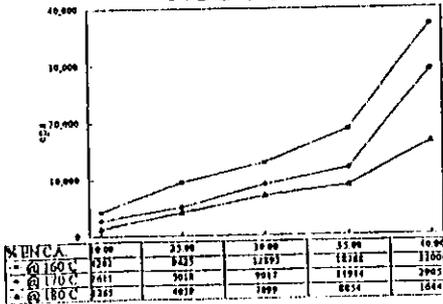
PUNTO ABLANDAMIENTO



PENETRACION



VISCOSIDAD



FLEXIBILIDAD

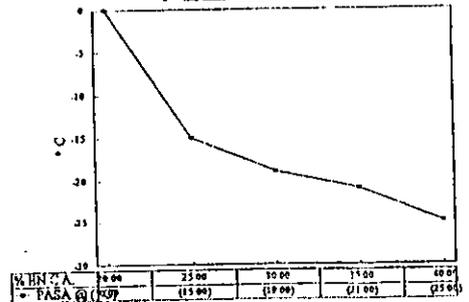


Fig. 28 PROPIEDADES TÍPICAS DE MEZCLAS ASFALTO-APP ENTRE 20 Y 40 % DE POLIMERO

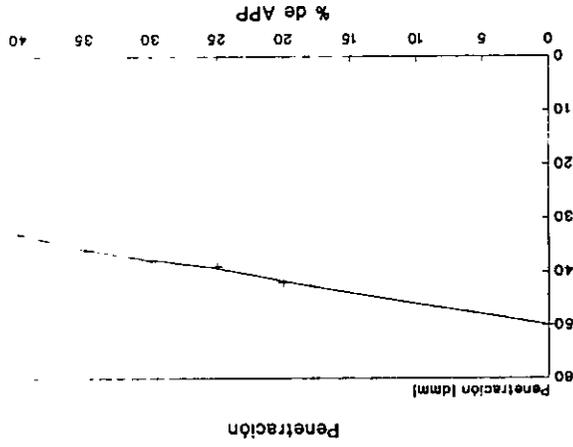
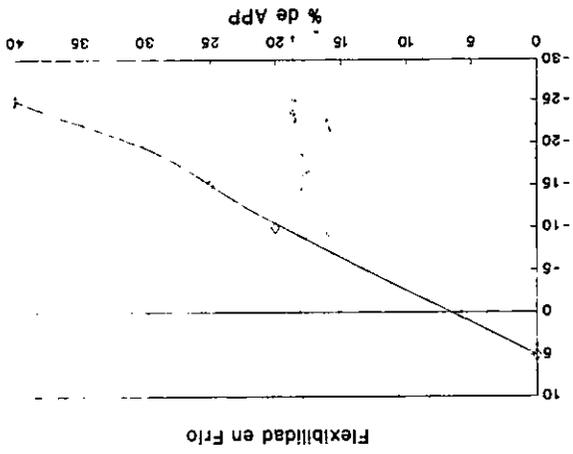
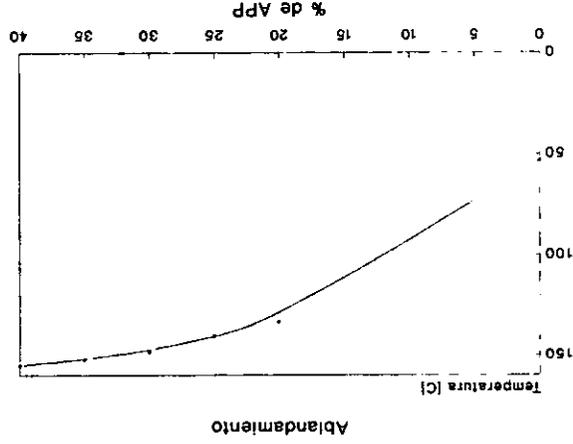
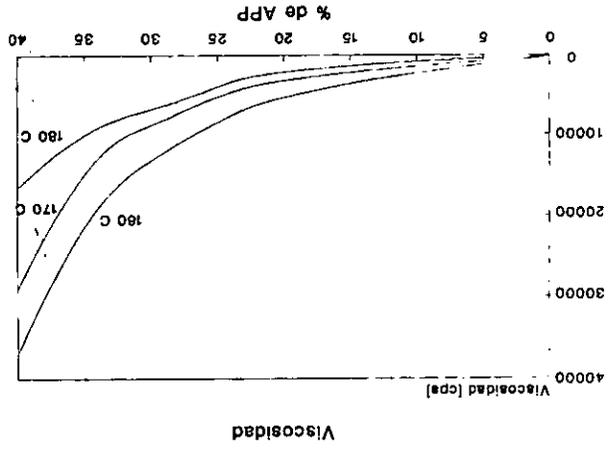


Fig. 28 A.

### III.1.2 Modelos Empíricos de Predicción de Propiedades Típicas.

Dentro de los Modelos empíricos para predecir propiedades físicas de mezclas Asfalto-Polímero tenemos las siguientes:

$$\text{Viscosidad (cps): } \mu = \text{Exp}(x_1 \cdot \ln \mu_1 + x_2 \ln \mu_2)$$

$\mu$  = viscosidad

$x$  = fracción peso

1 = asfalto 2 = Polímero

$$\text{Ablandamiento (°C): } A = 9.4 \ln ((x_1 \cdot A_1^{1.5}) + (x_2 \cdot A_2^{1.5})) - 555$$

$X$  = fracción peso

$A$  = temperatura de ablandamiento

1 = asfalto 2 = polímero

$$\text{Penetración: } P = \text{Exp}(x_1 \cdot \ln P_1 + x_2 \ln P_2)$$

$X$  = fracción peso

$P$  = penetración (dmm)

1 = asfalto 2 = polímero

% SBS	Experimental	Kerner Takayanagi $\alpha=0.01$ Ec... 67	Asbhy Gibson $\alpha=30$ Ec... 83	Percolación $\alpha=1.1$ $\beta=2.6$ Ec... 72
0	0.1	0.1		0.1
5	0.6	0.55		0.2
10	0.8	1.02		0.3
14	1.2	1.4		0.5
15	1.5	1.6	1.14 *	0.6
20	1.7	2.1	2.57 **	1.2
25	2.2	2.8		1.8
30	3.5	3.5	3.84 ***	2.7
35	4	4.3		4
40	5	5.2		5.6
50	6	7.4		9.9
60	7	10.3		16.3
70	14	14.4		21.8
80	28	20.6		31.8
90	43	31		43.4
100	52	52		52

Tabla 11. Valores Experimentales y Calculados de Módulo de Young, E (MPa) de mezclas Asfalto - APP

\*|=7.5 micras ; d= 15 micras ; e=1.0 micras

\*\*|= 4 micras ; d= 8 micras ; e=0.7 micras

\*\*\*|= 1 micras ; d= 2 micras ; e=0.2 micras

$$E_{asf} (25 \text{ C, } 50 \text{ mm/min}) = 0.1 \text{ MPa}$$

$$E_{sbs} (25 \text{ C, } 50 \text{ mm/min}) = 52.0 \text{ MPa}$$

$$\alpha (25 \text{ C, } 50 \text{ mm/min}) = 1.1$$

$$\beta (25 \text{ C, } 50 \text{ mm/min}) = 2.6$$

$$\phi = \alpha v^\beta$$

$$\frac{E_c}{E_{sbs}} = \frac{[(1-\phi) + \phi v_{sbs}] E_{asf} + [\phi(1-\phi) - v_{sbs}] E_{sbs}}{\phi E_{asf} + (1-\phi - v_{sbs}) E_{sbs}}$$

$$E_c$$

Algoritmo de Predicción del Módulo de Young de Mezclas Asfalto - APP usando Percolación

Flexibilidad en frío (°K) :  $T = x_1T_1 + x_2T_2$

X= fracción peso

T= Temperatura °K

1 = asfalto 2 = polímero

Temperatura de Transición vítrea (°K)  $T = \frac{1}{(X_1/T_1 + x_2/T_2)}$

x = fracción peso

T = Temperatura °K

1 = asfalto 2 = polímero

### III.1.3 Aplicaciones en pavimentos e impermeabilizaciones.

El bitumen ha sido usado durante muchos años como un producto impermeable. Sin embargo, bitumen puro es sujeto a deterioro rápido debido a choque térmico y ataque de rayos U.V.

Desde hace 30 años, el polipropileno atáctico (APP) ha sido usado para modificar las propiedades del bitumen usado en la producción de membrana impermeabilizante.

El APP tiene una ventaja sobre otros modificadores por que es un comodín. Una mezcla nunca se pierde, siempre se puede añadir más bitúmen y rellenar con más APP para corregir la fórmula. Esto no es posible con modificadores de caucho sintéticos como SBS.

Esto hace que el APP sea la materia prima ideal para productores quienes no tienen controles de producción computarizadas y no poseen facilidades de laboratorio equipadas completas.

Sin embargo, debido a sus características superiores tal como resistencia a los rayos U.V. y flexibilidad en frío, el APP es también el modificador escogido por algunos de los productores de membrana de los más conocidos en el mundo. Los cuales, tienen facilidades de laboratorios modernos, quienes consideran al APP como mejor polímero disponible para las modificaciones.

#### LA COMPATIBILIDAD.

La calidad del bitúmen de refinerías puede variar. Debido a lo anterior, su compatibilidad con el APP es un factor importante al seleccionar el tipo de APP's que deben ser usados.

Sin embargo la mayoría de las refinerías venden el bitúmen como un producto secundario. Por lo tanto, es de la máxima importancia poder establecer buenos contactos con las refinerías, e intentar desarrollar un

Proyecto común a fin de obtener el bitúmen más estable posible sobre una base consistente. La variabilidad en el bitúmen es en sí la causa más grande de problemas en el producto final.

Sería necesario determinar cual es el producto estable más fácil de suministrar por la refinería. Al mismo tiempo también debe ser determinado que tipo entre los bitúmenes suministrados es el más compatible con el APP usado.

Un modo efectivo de determinar la compatibilidad sera realizar pruebas de envejecimiento aceleradas en muestras acabadas a 80 y 120°C. Usando un microscopio ultravioleta que pueda establecer si ha ocurrido cualquier deterioro durante la fase. Fig 30.

Es por lo tanto muy importante hacer un patrón de prueba de membrana impermeabilizante con una muestra de bitúmen de cada camión y para mantener un registro preciso de los resultados. Así de esta manera poder establecer cuales tipos de bitúmen presentan los mejores resultados en el producto final.

En su mayor parte la falta de compatibilidad es vista como exudación de petróleo o en perdida de fase.

## LA FASE

El principio de modificación de bitúmen con APP es, el logro de una masa critica de polimero en el bitúmen, la fase del bitúmen se cambia. Una vez la fase del bitúmen cambiado, el APP no está en el bitúmen, pero el bitúmen está en el APP y de este modo ha asumido las características del APP, especialmente el punto de ablandamiento.

Si no se obtiene la masa crítica, la fase del bitumen no cambiara. Entonces la calidad del bitumen y sus características de envejecimiento no habrán aumentado.

Cada bitumen es diferente y por lo tanto el porcentaje de APP requerido para lograr el cambio de fase puede variar. En promedio se obtiene un cambio de fase cuando se usa el APP en el surtido de 18 a 22 %.

Por lo tanto es necesario poseer un microscopio de U.V. para verificar este aspecto. Un cambio de fase es inútil si no se logra una dispersión completa del APP. La imagen clásica que se obtendría, cuando se mira al microscopio, es una imagen amarilla ( el APP, relleno, maltenos e IPP) y muchos glóbulos pequeños negros ( maltenos y asfaltenos). Es esencial alcanzar la encapsulación de las fracciones más duras del bitumen, las cuales dan el efecto degenerativo en el envejecimiento de la membrana asfáltica. Es muy esencial la absorción adecuada de maltenos por el relleno y su encapsulación resultante por el APP. Fig. 30.

## LOS RELLENOS.

El carbonato de calcio es usado para absorber las fracciones del petróleo del bitumen. A fuerza de probar diversas posibilidades se determinara el tamaño ideal de  $\text{CaCO}_3$  que asegura el nivel más grande de absorción de petróleo.

Tales pruebas pueden ser hechas para obtener de la refinería una muestra grande de los petróleos contenidos en el bitumen, y unas muestras de relleno en tamaños diferentes de

100 a 400 micrones de varios suministradores de relleno. Entonces se pueden realizar las pruebas de absorción de petróleo.

Una vez que el relleno óptimo es hallado, se hacen pruebas con el bitúmen añadiendo alrededor de 10, 15, 20 y 25 % de relleno, y pruebas de envejecimiento a 80 y 120 °C para verificar los niveles de exudación. Si se quiere usar niveles altos de relleno, es importante conseguir el relleno mas compatible ( el que más absorbe petróleo ), y para determinar la mejor proporción del relleno.

#### LA ADICIÓN DE LOS ADITIVOS.

Se recomienda que el mezclado sea hecho añadiendo los aditivos en el orden siguiente:

Relleno

IPP

APP homopolímero

APP copolímero

Debe ser notado que el tiempo de mezclado es importante. Ha sido demostrado que un mínimo de tiempo es necesario para lograr la mejor dispersión y por lo tanto la mejor calidad. Como el cambio de fase es independiente de la razón de APP a bitúmen, el porcentaje de relleno que puede ser usado tendrá un impacto tremendo en el costo de la mezcla.

En un clima caliente se puede operar a un nivel alto de relleno tal como de 30 ó 35 %.

## ¿QUÉ HACEN LOS ADITIVOS?

Modifican las propiedades del asfalto, algunos de ellos son:

**APP homopolímero.** Tiene un ablandamiento típico de 135 °C o más. Esta característica es impartida en el bitumen significando que el producto resistirá temperaturas altas sin ablandarse. El APP tiene una alta resistencia a los rayos U.V., por lo que resiste gran tiempo.

**APE Copolímero.** Es usado para aumentar la resistencia de la mezcla contra temperaturas frías, también resiste los rayos U.V., y tiene un punto de ablandamiento entre los 100 y 120 °C.

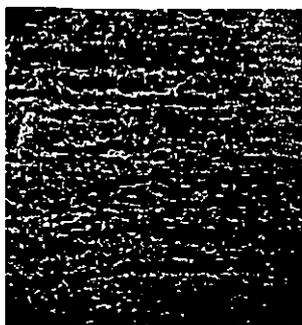
**IPP.** El polipropileno isotáctico es usado para endurecer el producto acabado para reducir el daño por presión en la membrana, también se usa para ajustar la viscosidad para asegurar que esta es correcta en el baño de impregnación. El IPP con alto índice de fusión puede mejorar las características de envejecimiento.

**Rellenos.** Usualmente se usa  $\text{CaCO}_3$ , reducen los costos y son usados para absorber las fracciones del petróleo en el bitumen. Cuando la fracción del petróleo es buena se logra que los aceites sean atrapados y no se puedan exudar a la superficie, por lo cual el producto acabado no se rompe o se agrieta bajo altas temperaturas y rayos U.V. Si los petróleos logran exudarse, se causan grietas y si entra agua, al congelarse fractura la membrana.

## CONTROL DEL PROCESO.

Es muy importante el logro de consistencia de calidad en el producto final. Se deben realizar ensayos en las diferentes etapas y obtener los resultados de cada prueba. Con el tiempo, y a través del análisis estadístico, es posible determinar el grado óptimo dentro del cual la producción debe ser operada.

Usando el control estadístico se eliminara la variabilidad potencial, en todo el proceso de producción.



MEZCLA COMPATIBLE  
PARCIALMENTE

*El mismo  
tiempo de  
mezclado —  
a la misma  
temperatura*



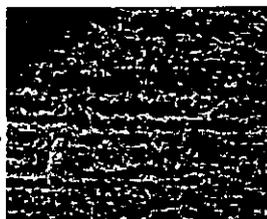
MEZCLA INCOMPATIBLE

ESCALA  
|——|  
100 micras



NO ESTABILIZADA

*El mismo  
tiempo de  
mezclado —  
a la misma  
temperatura*



MEZCLA ESTABILIZADA

FIGURA 30 GALERIA DE MICROFOTOGRAFÍAS ASFALTO-POLIMERO

## CONCLUSIONES.

Con base a lo anterior, se puede decir que, agregando diferentes cantidades de polipropileno atáctico al asfalto este último cambia sus propiedades con respecto al ablandamiento, viscosidad, envejecimiento, etc. Al hablar de envejecimiento nos referimos a la vida promedio útil alargada y de ablandamiento la temperatura a la cual se empieza a ablandar el asfalto. Con el diseño y la factibilidad de la planta ya aprobados, se puede empezar a obtener el polímero a base de etileno-propileno que nos dé características como las que se necesitan para poder modificar las propiedades del asfalto. Lo anterior con un catalizador tipo Ziegler-Natta, si usáramos un catalizador de Metaloceno, el polipropileno atáctico o el isotáctico, sabiendo utilizar el activador de ciclopentadieno adecuado y las condiciones de proceso.

Respecto al proceso, con el rendimiento económico a 2 y fracción de años para la recuperación económica, es debido a la tasa de retorno de aproximadamente 54 %, suficiente o mayor que lo que pueda proporcionar un banco, lo que representa un alto rendimiento de la planta en el aspecto económico. El proceso sufre cambios debido al análisis y estudio de los procesos anteriores y actuales del polipropileno y se cree oportuno añadir otros equipos, esto surge de los anteriores procesos de polipropileno y se considera conveniente incluirlos. Como se ha visto, para poder utilizar un catalizador tipo Ziegler-Natta, tanto las corrientes de monómero como de solventes deben estar libres de impurezas como agua,  $O_2$ , halógenos, óxidos de  $N_2$  y S, sulfuros que actúan como contaminantes que destruyen la actividad del catalizador y otros gases que pueden funcionar como diluantes de los monómeros, que de alguna manera pueden afectar el rendimiento de reacción y morfología del polímero. Por lo que deben ser muy puros al momento de entrar al reactor y contar con una sección de purga.

## . BIBLIOGRAFÍA:

\* RICHARDSON AND LUKENSGARD. INDUSTRIAL PLASTIC THEORY AND APPLICATIONS. THIRD EDITION, DELVIER PUBLISHER INC. USA. 1997.

\* HARRY R. ALCOCK, FREDERICK W. LAMPE. CONTEMPORARY POLYMER CHEMISTRY. SECOND EDITION. PRENTICE HALL. USA. 1990.

\* EDITH A. TURI. THERMAL CHARACTERIZATION OF POLIMERIC MATERIALS. DIT. ACADEMIC PRESS INC. USA. 1981.

\* DISEÑOS HIDRAULICOS Y TECNOLOGIA AMBIENTAL. SEPARACION DE GRASA Y ACEITE. SEMARNAP. 1986.

\* MARK HAMMER. WATER AND WASTE WATER TECHNOLOGY. 2a EDITION. NEW YORK. 1982.

\* ROBERT E. TREYBAL. OPERACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA. 2a EDICION. ED. MC GRAW HILL. MÉXICO 1976.

\* CHRISTIE E. GEANKOPLIS. PROCESOS DE TRANSPORTE Y OPERACIONES UNITARIAS. COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL. MÉXICO. 1982.

\* ERNEST J. HENLEY Y J. D. SEADER. OPERACIONES DE SEPARACIÓN Y EQUILIBRIOS DE ESTADO EN INGENIERÍA QUÍMICA. JOHN WILEY E HIJOS. USA. 1981.

\* CRANE. FLUJO DE FLUIDOS EN VÁLVULAS, ACCESORIOS Y TUBERÍAS. TRADUCCION DE CLEMENTE REZA GARCIA. ED MC GRAW HILL. MÉXICO. 1993.

- \* R. H. PERRY Y C. H. CHILTON, MANUAL DEL INGENIERO QUÍMICO. 5a EDICION. ED. MC GRAW HILL. NUEVA YORK. 1973.
- \* DISEÑO Y ECONOMÍA DE LOS PROCESOS DE INGENIERÍA QUÍMICA. GAEL D. ULRICH. ED. MC GRAW HILL. MÉXICO. 1993.
- INGENIERÍA DE PROYECTOS PARA PLANTAS DE PROCESO. HOWARD F. RASE Y M. H. BARROW. COMPAÑÍA EDITORIAL CONTINENTAL S. A. MÉXICO 1981.
- TRANSFERENCIA DE CALOR. J.P. HOLMAN. ED. MC GRAW HILL. 8a EDICIÓN. MÉXICO 1998.
- ENCICLOPEDIA DE LOS POLÍMEROS. TOMO IX. ED. JOHN WILEY & SONS. NEW YORK. 1987.
- SINGLE -SITED CATALIST LEADS NEXT POLIOLEFINS GENERATION. A.A. MONTAGNA Y J.C. FLOYD, EXXON CHEMICAL CO. BAYTON, TEXAS. HYDROCARBON PROCESSING. MARCH 1994.
- PLASTICS MATERIALS AND PROCESSES. SEYMOOURS. S. SHWARTZ & SIDNEY H. GOODMAN. VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY. NEW YORK. 1987.
- DISEGN APLIEED OF PLANTS CHEMICAL AND PETROCHEMICAL. ERNEST LUDWING. ED MC GRAW HILL. NEW YORK 1969.
- ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA. TOMO V. KIRK RAYMOND ELLER & OTHMER, DONALD FREDERICK. ED. JOHN WILEY & SONS, INC. USA. 1978.