

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

PROGRAMA ACADEMICO DE INGENIERIA

QUIMICA Y MANUFACTURERA



DISEÑO DE UNA PLANTA DE NITROCELULOSA PARA LACAS

TESIS

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUIMICO**

GUILLERMO VILLANUEVA PIETRONI

VICTOR EDUARDO LEON CHOY

LIMA - PERU - 1981

"DISEÑO DE UNA PLANTA DE NITROCELULOSA PARA LACAS"

Presentado por

GUILLERMO VILLANUEVA P.

VICTOR E. LEON CHOY.

DEDICATORIA

A todas las personas que
han hecho posible este -
trabajo.

I N D I C E

CAPITULO I.

INTRODUCCION.-

CAPITULO II.

RESUMEN DEL ESTUDIO.-

2.1.0.0. CONCLUSIONES GENERALES.

2.2.0.0. CONCLUSIONES TECNICAS.

CAPITULO III.

ESTUDIO DEL PRODUCTO.-

3.1.0.0. USOS Y ESPECIFICACIONES.

3.1.1.0. CARACTERISTICAS DE RESISTENCIA.

3.1.2.0. SOLUBILIDAD.

3.1.2.1. SOLVENTES ACTIVOS.

3.1.2.2. SOLVENTES LATENTES.

3.1.2.3. DILUYENTES.

3.1.2.4. SELECCION DEL SOLVENTE.

3.1.3.0. VISCOSIDAD.

3.1.4.0. MODIFICACION FISICA DE LA NITROCELULOSA.

3.1.4.1. PLASTIFICANTES.

3.1.4.2. RESINAS.

3.1.4.3. COLORANTES.

3.1.5.0. EMBALAJE Y TRANSPORTE.

3.1.6.0. ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION.

3.2.0.0. DEMANDA ACTUAL.

CAPITULO IV.

ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA.-

4.1.0.0. DESCRIPCION DE LA MATERIA PRIMA.

4.1.1.0. CELULOSA.

4.1.1.1. CONSTITUCION Y ESTRUCTURA.

4.1.1.3. PROPIEDADES QUIMICAS.

4.1.1.4. LINTER DE ALGODON.

4.1.1.5. ESPECIFICACIONES.

4.1.2.0. ACIDO SULFURICO.

4.2.0.0. DISPONIBILIDAD DE LA MATERIA PRIMA.

4.2.1.0. LINTER DE ALGODON.

4.2.2.0. ACIDO SULFURICO.

CAPITULO V.

TAMAÑO Y LOCALIZACION.-

CAPITULO VI.

INGENIERIA.-

6.1.0.0. ESTUDIOS E INVESTIGACIONES.

6.1.1.0. ALTERNATIVAS DE PROCESO.

6.1.2.0. EVALUACION DE LAS ALTERNATIVAS DE PROCESO.

- 6.1.3.0. ENSAYOS DE LABORATORIO.
- 6.1.3.1. EQUIPO Y MATERIALES.
- 6.1.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.
- 6.1.3.3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE LA MEZCLA NITRANTE SOBRE EL CONTENIDO DE NITROGENO EN EL EQUILIBRIO.
- 6.1.3.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION DE NITRACION.
- 6.1.3.5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCION Y LA COMPOSICION DE LA MEZCLA NITRANTE SOBRE EL GRADO DE HIDROLISIS.
- 6.1.3.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE EL GRADO DE POLIMERIZACION EN LA REACCION DE DIGESTION.
- 6.1.4.0. ANALISIS DE RESULTADOS.
- 6.1.4.1. CONTENIDO DE NITROGENO EN EQUILIBRIO.
- 6.1.4.2. VELOCIDAD DE LA REACCION DE NITRACION.
- 6.1.4.3. GRADO DE HIDROLISIS.
- 6.1.5.0. CONCLUSIONES.
- 6.2.0.0. DISEÑO DEL PROCESO.
- 6.2.1.0. OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE PROCESO.
- 6.2.1.1. DISEÑO DEL REACTOR DE NITRACION.
- 6.2.2.0. DISEÑO DE LOS EQUIPOS.
- 6.2.2.1. DISEÑO DEL REACTOR TUBULAR.
- 6.2.2.2. EQUIPO DE DESHIDRATACION.
- 6.2.2.3. COLUMNA DE DESTILACION PARA LA RECUPERACION DE ETANOL.

6.2.2.4. DISEÑO DEL SECADOR.

6.2.2.5. SECCION DE ACONDICIONAMIENTO DE LA CELULOSA PARA
LA NITRACION.

6.2.2.6. OTROS EQUIPOS.

6.2.2.7. ESPECIFICACIONES GENERALES DE LOS EQUIPOS MAYORES

6.3.0.0. ASPECTOS COMPLEMENTARIOS DE INGENIERIA.

CAPITULO VII.

DETERMINACION DE LA INVERSION.-

7.1.0.0. ESTIMACION DE COSTOS DE EQUIPOS.

7.1.1.0. ESTIMACION DEL COSTO DE FABRICACION.

APENDICE 1.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE NITROGENO EN LA NI
TROCELULOSA.

APENDICE 2.

DETERMINACION DE LA PERDIDA POR HIDROLISIS.

APENDICE 3.

DETERMINACION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA -
NITROCELULOSA.

APENDICE 4.

DISEÑO DE LA UNIDAD DE REFRIGERACION.

CAPITULO I

INTRODUCCION

El presente trabajo está orientado al estudio de prefactibilidad de una planta para la producción de nitrocelulosa, componente básico en la fabricación de lacas a la piroxilina.

La caracterización de este insumo se define básicamente mediante dos propiedades, el contenido de nitrógeno y la visucosidad de su solución, las cuales, para su uso comercial , están normalizadas en rangos estrechos, y cuyo cumplimiento exige la fijación cuidadosa de las condiciones adecuadas de operación.

Surge así la necesidad de efectuar el estudio experimental del comportamiento cinético tanto del proceso de nitración, que condiciona el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa, como del proceso de digestión, que asegura el grado de viscosidad del producto.

CAPITULO II

RESUMEN DEL ESTUDIO

2.1.0.0. CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- De las materias primas empleadas, el punto ál gido lo representa el ácido nítrico, ya que - en el país éste es producido con una concentra ción de 53% a un precio mayor que el que tiene el producto importado con 98% de este insumo.
- 2.- El mercado nacional, que se encuentra en ex - pansi3n, justifica la instalaci3n de una plan ta de nitrocelulosa.
Teniendo en cuenta que en el 3mbito sudameri cano 3nicamente Argentina produce este insumo y a un precio comparativamente alto, puede pensarse con optimismo en captar el mercado - subregional andino.
- 3.- La planta debe estar ubicada en la provincia de Lima.
- 4.- La inversi3n estimada para esta planta, cuya capacidad es de 550 TM/año, es de \$ 126'101,840 con una tasa interna de retorno de 126%

2.2.0.0. CONCLUSIONES TECNICAS.

- 1.- La nitraci3n de la celulosa puede efectuarse-

empleando diferentes tipos de agentes nitrantes. Por disponibilidad de materia prima y por razones económicas la mezcla nitrante seleccionada está compuesta de ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua.

2.- Un mismo grado de sustitución puede obtenerse con mezclas nitrantes de diferentes composiciones.

3.- Económicamente, las condiciones óptimas de operación en el proceso de nitración son:

a) Composición de la mezcla nitrante: ácido nítrico 18.68%, ácido sulfúrico 62.25%, agua - 19.07%.

b) Temperatura de reacción 40°C.

c) Tiempo de reacción: 9.8 min. empleando una serie de cuatro reactores tipo tanque de flujo continuo; obteniéndose nitrocelulosa con 12% de nitrógeno.

4.- La nitrocelulosa empleadas en la industria de pinturas son de diferentes grados de viscosidad, las cuales se obtienen por digestión en un reactor tubular por variación de la temperatura de reacción, ya que el tiempo de residencia en el mismo está fijado por el diseño.

GRADO DE VISCOSIDAD Seg.	TEMPERATURA DE DIGESTION °C
1/4	130
1/2	110
6	90
12	70

- 5.- La planta diseñada es flexible en lo referente a la producción de nitrocelulosa de diferentes viscosidades.
- 6.- La hidrólisis en el reactor de nitración produce una acumulación de materia orgánica, que queda disuelta en la mezcla nitrante, por lo que es necesario reemplazarla cada cierto tiempo (36.82 horas), y disponer de un sistema de control adecuado de modo de efectuar esta operación en forma automática y en el menor tiempo posible.
- 7.- La reacción de hidrólisis tiene una velocidad sumamente elevada a temperaturas superiores a 40°C, por lo cual no se han considerado estas alternativas al momento de efectuar la optimización.

8.- Una disminución de la relación de las concentraciones de ácido nítrico a ácido sulfúrico por debajo del valor 0.3 conduce a nitraciones poco homogéneas.

CAPITULO 3.

ESTUDIO DEL PRODUCTO

Nitrocelulosa es el nombre comercial para el producto resultante de la reacción de celulosa con ácido nítrico, obtenido como éster nítrico de la celulosa.

En el caso de nitrocelulosas industriales el grado de sustitución es una característica muy importante, representado por el número de grupos hidróxilo de la unidad de anhidroglucosa reemplazados para formar el éster y que, por lo tanto, puede variar entre cero y 3. Se ha demostrado que las propiedades más valiosas para los usos industriales se obtienen cuando la nitrocelulosa tiene un grado de sus-titución promedio comprendido entre 1.8 v 2.3.

En la práctica el contenido de nitrógeno se expresa como un porcentaje del peso de nitrocelulosa seca (Fig.3.1)

La segunda característica importante de la nitrocelulosa es el grado de polimerización (GP), el cual es el número de unidades de anhidroglucosa que conforman la cadena de celulosa. El grado de polimerización es el factor que más afecta la viscosidad del producto.

Por último se hace notar que la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa están influenciadas tanto por el grado de polimerización de la cadena de celulosa como por el grado de sustitución o contenido de nitrógeno. La Fig. 3.2. muestra la relación existente entre las tres variables mencionadas.

PORCENTAJE DE NITROGENO

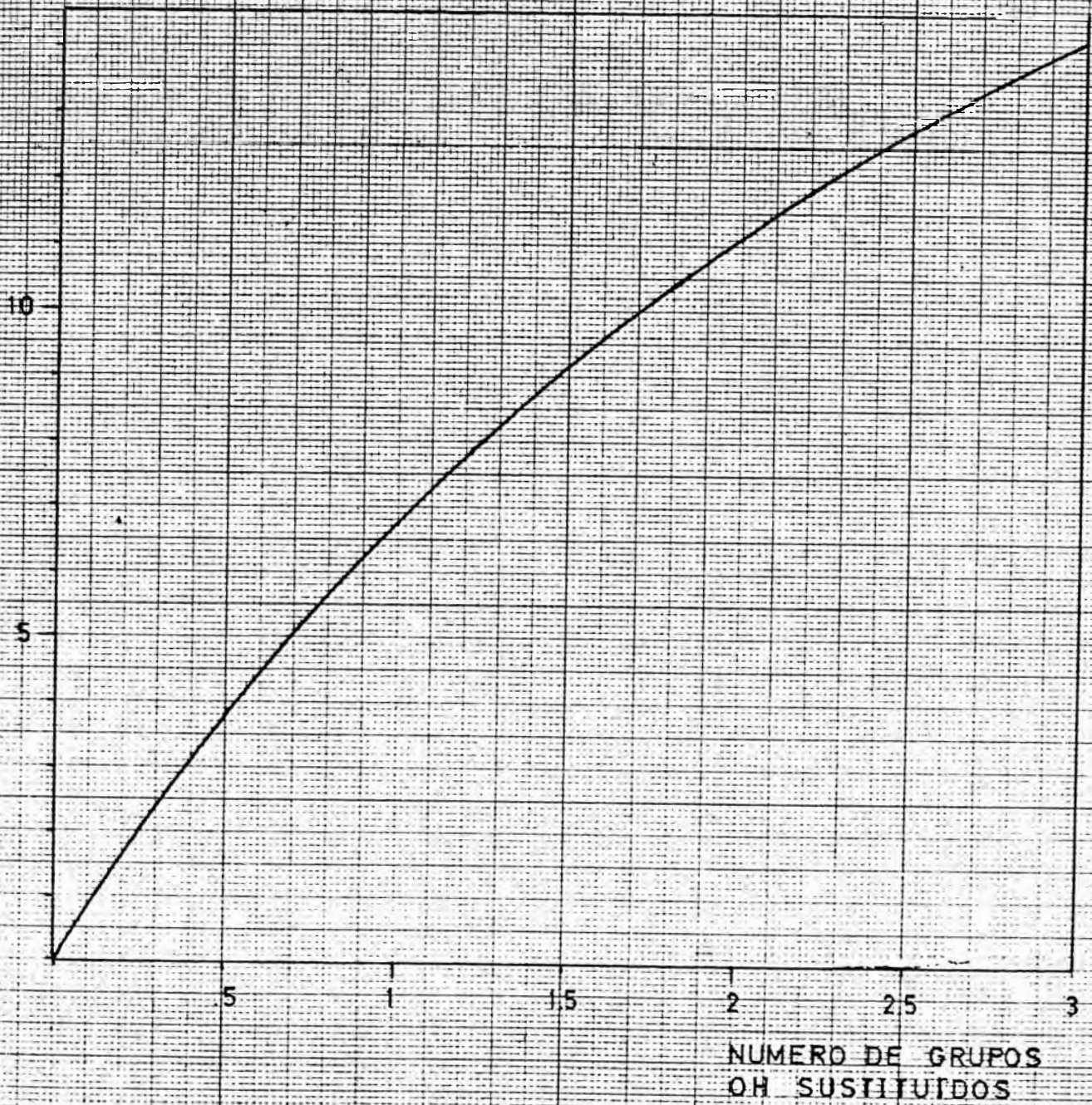


FIG 31

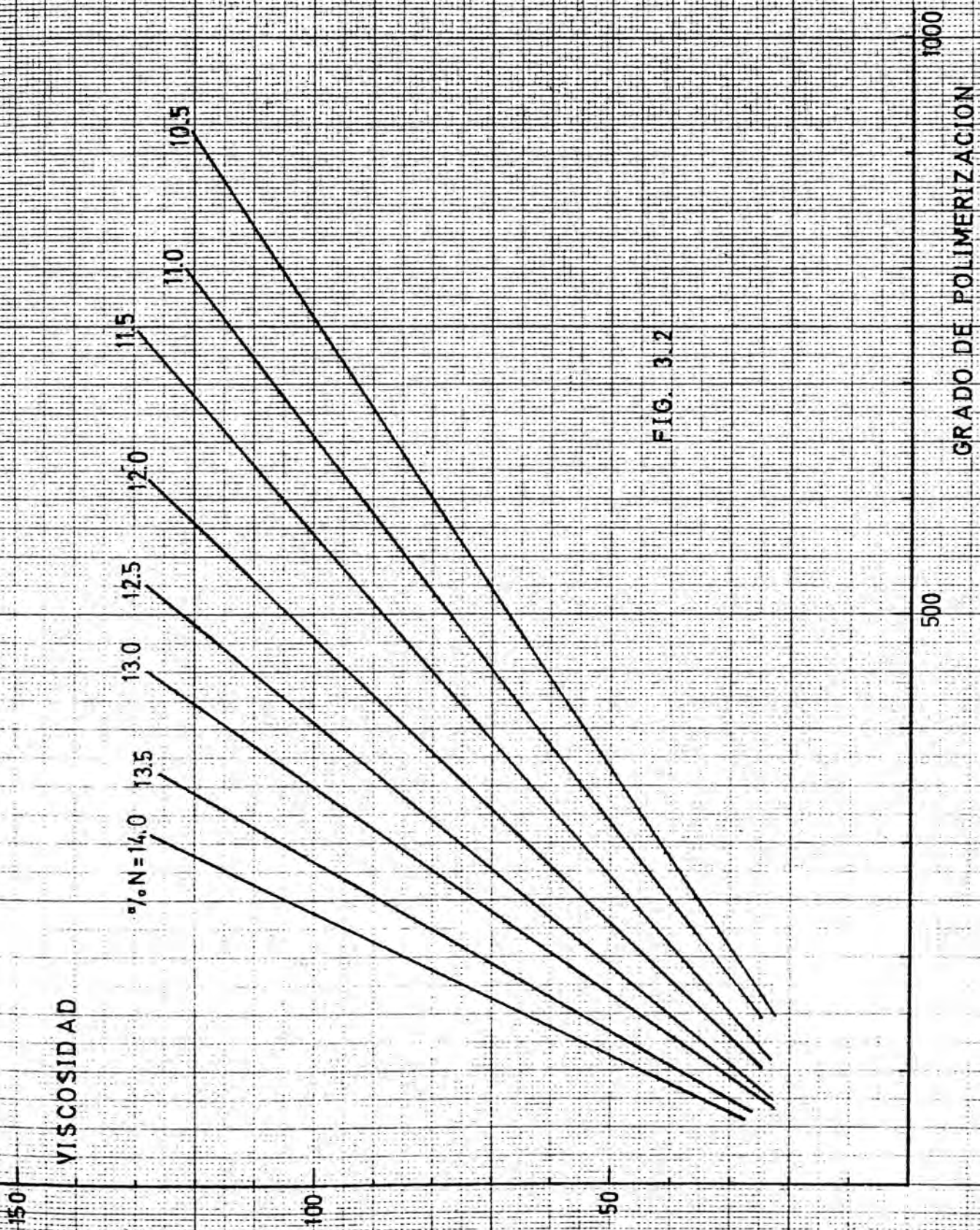


FIG. 3.2

3.1.0.0. USOS Y ESPECIFICACIONES

Las nitrocelulosas se clasifican en tipos, de acuerdo a su contenido de nitrógeno, y grados, según la viscosidad de sus soluciones, siendo ambas clasificaciones independientes entre sí.

La nitrocelulosa con alto contenido de nitrógeno (11.8% a 12.2%) es empleada principalmente en la fabricación de acabados de madera y metal, y tintas para imprenta. Los tipos de contenido de nitrógeno medio (11.3% a 11.7%) y de bajo contenido de nitrógeno (10.9% a 11.2%), debido a su termoplasticidad a bajas temperaturas, son elegidos con frecuencia para recubrimientos especiales, tales como lacas para sellado al calor, para papel y celofán, y para tintas xerográficas.

El tipo de bajo contenido de nitrógeno requiere combinaciones menos complejas de solventes y es especialmente útil cuando un solvente que contiene una cantidad sustancial de un alcohol de bajo peso molecular ayuda a controlar el olor de la laca o a asegurar la compatibilidad de los ingredientes de la laca.

Suele emplearse nitrocelulosa de alta viscosidad (5 segundos o más alta) a bajas concentraciones donde no se requiere lacas con alto contenido de sólidos. Se prefiere este grado de nitrocelulosa por su dureza, flexibilidad, y resistencia a cambios de temperatura impartidos a las lacas de recubrimiento.

TABLA 3.1.

TIPOS Y GRADOS DE NITROCELULOSA Y SUS APLICACIONES

TIPO Y GRADO	CONTENIDO DE NITROGENO	A P L I C A C I O N E S
Contenido de nitrógeno alto Viscosidad alta.	11.8 - 12.2	Materiales para explosivos, adhesivos, <u>ce</u> mentos, recubrimientos de papel y telas, cuero artificial, bronceadores, lacas en emulsión, colodión, recubrimientos de <u>-</u> cuero, lacas para recubrimientos.
Contenido de nitrógeno alto Viscosidad baja	11.8 - 12.2	Lacas para acabados de metal y madera, <u>re</u> cubrimientos de papel, lacas para pintu <u>-</u> ras por inmersión, tintas de impresión, lacas de película delgada.
Contenido de nitrógeno medio, Viscosidad alta y baja	11.3 - 11.7	Recubrimientos de celofán, y papel, <u>la</u> -cas solubles en alcohol, recubrimientos de tela.
Contenido de nitrógeno bajo	10.9 - 11.2	Recubrimientos de papel, plásticos, <u>la</u> -cas de poco olor, selladores y rellenos, tintas de impresión, lacas de película <u>-</u> delgada, adhesivos.

La nitrocelulosa de viscosidad media (0.5 segundos) es la más ampliamente usada ya que permite, en formulaciones de lacas con contenidos de sólidos razonablemente altos, características deseables de viscosidad de la solución y excelente durabilidad.

Se emplea nitrocelulosa de baja viscosidad (menor que 0.5 segundos) en lacas en las que algo de durabilidad puede ser sacrificado para ganar un máximo contenido de sólidos. Estos grados son usados principalmente para lacas de propósitos especiales y como lo permitan las características deseadas.

En la Tabla 3.1. se muestran los tipos y grados de nitrocelulosa así como sus aplicaciones más comunes.

Las características de solución de la nitrocelulosa conjuntamente con las propiedades mecánicas impartidas al recubrimiento final gobiernan en gran medida la selección del tipo y grado de nitrocelulosa a emplear en la formulación de las lacas.

3.1.1.0. CARACTERISTICAS DE RESISTENCIA

En la selección de un tipo y grado de nitrocelulosa para una aplicación específica deben tenerse en consideración los esfuerzos mecánicos a los que estará expuesta la película cubriente. Como en la mayoría de los polímeros, la rigidez y la resistencia a la tracción de las películas de nitrocelulosa

sa sin modificar aumenta con la longitud de la cadenna molecular, pero no se conoce que la rigidez varrié considerablemente con el nivel de viscosidad . Las propiedades físicas de las películas de nitrocelulosa son esencialmente independientes del conteniddo de nitrógeno; sin embargo el solvente a partir del cual se deriva la película tiene influencia específica sobre las propiedades de resistencia, y es el contenido de nitrógeno el que, en gran medida , controla la naturaleza del solvente.

las Películas de nitrocelulosa sin modificar muestran resistencia a la tracción relativamente alta y elongación a la ruptura relativamente baja. Estas son características de un polímero resistente à la abrasión que tiende a ser algo frágil. Como se muestra en la Fig. 3.3. La resistencia a la tracción de los polímeros de nitrocelulosa sin modificar es independiente de la viscosidad en un amplio rango , pero ocurre pérdida de resistencia para películas derivadas de nitrocelulosa con viscosidad menor que 0.5 segundos. Otras propiedades de resistencia de las películas de nitrocelulosa, tales como la resistencia al doblado o flexión, la resistencia al desgane, distensión y la resistencia a la dilatación térmica, muestran una correlación similar con el grado de viscosidad de la nitrocelulosa empleada .

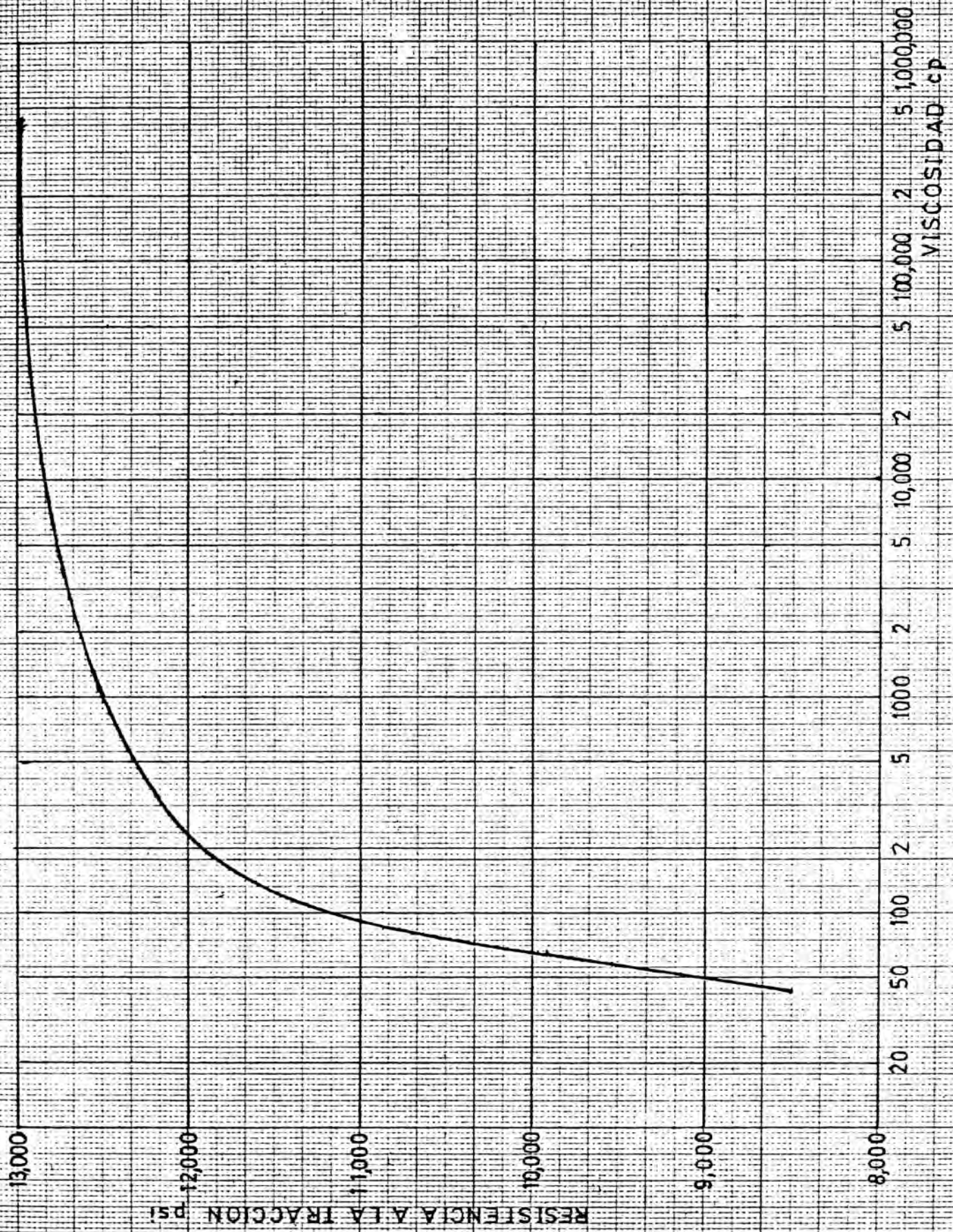


FIG. 3.3

Los valores absolutos de la Fig. 3.3. varían con el solvente a partir del cual se forman las películas, pero la forma de la curva no será significativamente diferente; mientras más rico es el solvente empleado, mas fuerte serán las películas resultantes. Altos contenidos de humedad, residuos de solvente. o la inclusión de plastificantes debilitan las películas.

3.1.2.0 SOLUBILIDAD.

El término solubilidad en su sentido usual no es aplicable estrictamente a los materiales coloidales como la nitrocelulosa. Sin embargo, en la industria de lacas se entiende que "solubilidad" se refiere a la habilidad de la nitrocelulosa a ser dispersada en forma completa y uniforme en un solvente o una mezcla solvente de modo que la solución resultante es homogénea y está libre de nieblas o geles. Con este significado del término, la solubilidad de la nitrocelulosa en un sistema dado es una función, principalmente, del contenido de nitrógeno y, en menor medida, de la viscosidad. La nitrocelulosa de alto contenido de nitrógeno (11.8% a 12.2%) es soluble en mezclas convenientemente formuladas que contienen, individualmente o en combinación, ésteres, cetonas, mezclas éter-alcohol, y ciertos glicoles y ésteres de glicos. La nitrocelulosa de contenido de nitrógeno medio (11.

3% a 11.7%) es soluble en mezclas éter-alcohol, ésteres, cetonas, o alcoholes de bajo peso molecular. La nitrocelulosa de bajo contenido de nitrógeno - (10.9% a 11.2%) puede así mismo ser disuelta en - mezclas convenientemente formuladas que contienen ésteres, cetonas, y alcoholes, sin embargo, este - tipo de nitrocelulosa es esencialmente soluble en etanol, pero el reemplazo de etanol con un solvente activo, tal como un éster o una cetona, en cantidades de hasta aproximadamente 10% del peso total de solvente mejora la homogeneidad de soluciones en etanol.

La nitrocelulosa puede ser dispersada rápidamente en un sistema solvente bajo condiciones apropiadas de mezclado para formar una solución homogénea. El tiempo requerido para la disolución depende básicamente de:

- 1.- el corte mecánico ejercido sobre la solución a mezclar.
- 2.- la concentración y grado de viscosidad de la nitrocelulosa empelada.
- 3.- la composición del sistema solvente empleado.

Los factores mecánicos significativos en el tiempo de disolución son:

- 1.- tipo de agitación (turbina, paletas, hélices, discos, molinos de bolas, etc.),

- 2.- la presencia de deflectores en los recipientes de agitación;
- 3.- la potencia suministrada al sistema.

Una alta consistencia facilita un rápido mezclado, y ésta puede por lo general lograrse incrementando la relación de sólidos a líquido. En el caso de composiciones finales sumamente fluídas, puede reducirse el tiempo de mezclado añadiendo inicialmente parte del solvente hasta que la disolución de la nitrocelulosa sea esencialmente completa, momento en el cual se añade la cantidad de solvente restante.

Para obtener un solvente de propiedades óptimas, es costumbre mezclar tres tipos de componentes, solvente activo, solvente latente, y diluyente.

3.1.2.1. SOLVENTES ACTIVOS

Se caracterizan por su habilidad para producir soluciones de baja viscosidad y alto contenido de sólidos que al secar producen películas lisas, libres de defectos superficiales, tales como cráteres, y "agujeros de alfiler". Tienen, además, una influencia específica sobre la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa, y manteniendo constantes las demás condiciones, a medida que disminuye la viscosidad de la solución aumenta el poder solvente del solvente.

Existe un gran número de solventes activos para la nitrocelulosa. pero se prefieren los compuestos orgánicos polares con átomos de oxígeno en su composición y de bajo peso molecular debido a su alto poder solvente. Dentro de esta clasificación se encuentran varias cetonas, ésteres, algunos alcoholes y glicoles, y los éteres de glicol. De éstos, las cetonas de bajo peso molecular son mejores que los ésteres correspondientes ya que permiten una mayor adición de diluyentes sin destruir el poder solvente de la mezcla, así como por su menor densidad.

Algunos solventes, aún siendo capaces de disolver a la nitrocelulosa, pueden no ser capaces de disolver algunos de los componentes modificantes, por lo que se requiere cuidado al seleccionar el sistema solvente de modo de asegurar la disolución adecuada de todos los componentes. Otro factor importante es la velocidad de evaporación del solvente, ya que una separación inadecuada de éste a partir de la película húmeda produce recubrimientos suaves de superficie irregular y no uniforme.

3.1.2.2. SOLVENTES LATENTES.

Son, en su mayoría, alcoholes (metanol, isopropanol y butanol) que, por si mismos, no son solventes

satisfactorios para la nitrocelulosa pero que, com
binados son solventes activos, aumentan el poder -
solvente del sistema y, por lo tanto, disminuyen -
la viscosidad de la solución.

3.1.2.3. DILUYENTES.

Por definición, son componentes de las mezclas sol
ventes que no disuelven ni ayudan a disolver la ni
trocelulosa, y están constituidos por hidrocarbu -
ros aromáticos o alifáticos. Además de permitir -
la reducción del costo de la mezcla solvente, los
diluyentes son útiles:

- 1.- para disolver otros ingredientes de las lacas,
tales como las resinas.
- 2.- para modificar las viscosidades de evaporación;
- 3.- para controlar la viscosidad.

Luego de un descenso inicial de la viscosidad, el
reemplazo continuo de solvente activo mediante di
luyente provoca un aumento gradual de la viscosi -
dad, que en caso extremo puede producir la precipi -
tación de la nitrocelulosa. Por este motivo debe -
mantenerse un balance definido entre solvente acti
vo y diluyente. cuya relación está gobernada prin -
cipalmente por el tipo y la cantidad de los compo -
nentes no volátiles de la laca. Salvo casos excep -
cionales, la tolerancia de hidrocarburos disminuye

al disminuir el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa empleadas, y es siempre mayor por los hidrocarburos aromáticos que por los alifáticos, cualquiera sea el contenido de nitrógeno.

3.1.2.4. SELECCION DEL SOLVENTE.

El comportamiento de los solventes se juzga en base a sus propiedades de aplicación, ya que generalmente no se desea retener los solventes en la película final. Los factores que más afectan la selección del sistema solvente son la velocidad de evaporación, resistencia al blanqueo, relación de dilución, y la contribución del solvente a la viscosidad de la solución.

La volatilidad del solvente gobierna la viscosidad de evaporación y por consiguiente el desprendimiento del solvente a partir de la película húmeda. El control de la velocidad de evaporación puede efectuarse ajustando la composición de la mezcla solvente.

El blanqueo ("blushing") una decoloración o empañamiento de una película húmeda retenida en la película seca, ocurre cuando la mezcla solvente contiene cantidades excesivas de solvente o diluyente de alta velocidad de evaporación. El efecto de enfriamiento producido por la evaporación del solvente - condensa la humedad atmosférica sobre la película

húmeda. Esta humedad es atrapada por la película y cuando se ha absorbido suficiente agua se produce un desbalance que ocasiona la precipitación de la nitrocelulosa de la solución para impartir resistencia a este blanqueo debe reducirse la velocidad de evaporación, lo cual se consigue aumentando la cantidad de solvente activo de punto de ebullición elevado en la mezcla.

La velocidad de evaporación de la mezcla solvente debe también ser regulada de modo de mantener un balance entre solvente activo y diluyente durante el ciclo de secado, ya que de romperse el balance puede producirse la precipitación ya sea de nitrocelulosa o de algún componente modificante.

3.1.3.0. VISCOSIDAD.

Soluciones que difieren ampliamente en viscosidad (consistencia) pueden ser preparadas a idénticas concentraciones de nitrocelulosa en el mismo sistema solvente variando simplemente el grado de viscosidad de las nitrocelulosas empleadas. Así mismo, la viscosidad de la solución puede ser variada ampliamente seleccionando diferentes solventes.

Sin embargo, para un sistema dado, la viscosidad de la solución está gobernada principalmente por el grado de nitrocelulosa, su concentración, y la temperatura de la solución.

La nitrocelulosa, por su naturaleza coloidal, no forma soluciones verdaderas sino más bien sales liofélicas. Teóricamente, es soluble en forma ilimitada, y, por lo tanto, debiera ser capaz de formar soluciones en todas las concentraciones entre cero e infinito, en donde cada incremento de la cantidad de nitrocelulosa disuelta sirva únicamente para aumentar la viscosidad de la solución. Sin embargo, en la práctica, las moléculas de nitrocelulosa compiten por el solvente y, como resultado, el solvente llega a inmovilizarse a una concentración finita de nitrocelulosa. En un sistema solvente dado. La formación del gel ocurre a una concentración más baja a medida que se reemplaza nitrocelulosa de baja viscosidad por otra de viscosidad más alta.

La viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa se expresa frecuentemente como los segundos de caída de una bola, aunque también se emplean viscosímetros de tipo rotacional, como el Brookfield, el cual da la viscosidad en centipoises

3.1.4.0. MODIFICACION FISICA DE LA NITROCELULOSA.

La nitrocelulosa no suele emplearse sola en los recubrimientos, y suele estar acompañada de agentes modificantes para lograr los requerimientos específicos de las diversas aplicaciones. Los mo

dificadores incluyen normalmente plastificantes, resinas y pigmentos los cuales son disueltos o dispersados con la nitrocelulosa mediante el uso de un solvente o una mezcla solvente apropiado.

La formulación de una laca y en particular la selección de solventes y modificantes depende de:

- 1.- el uso final;
- 2.- los requerimientos de comportamiento;
- 3.- el costo permisible del producto terminado.

La necesidad de buenas características de solución y la compatibilidad de todos los componentes, tanto en solución como en forma de película, hacen necesario una selección cuidadosa.

3.1.4.1. PLASTIFICANTES.

Las lacas de nitrocelulosa pueden ser modificadas - por la inclusión de plastificantes de modo de obtener extensibilidades permanentes y flexibilidad permanentes en las películas resultantes o hacerlas - más termoplásticas. El grado de consecución de esetos objetivos depende de la estructura química de - los plastificantes, la cual es muy variada. No se conoce hasta el momento ningún plastificante que posea en grado óptimo todas las propiedades deseadas. Por lo tanto, el formulador debe seleccionar un sistema plastificante que con mayor exactitud satisfaga sus requerimientos de uso final.

Fundamentalmente los plastificantes son líquidos o sólidos orgánicos de alto punto de ebullición y generalmente de peso molecular considerablemente más bajo que el de la nitrocelulosa. La mayor parte de los tipos comunes son un mayor o menor grado compatibles con la nitrocelulosa dependiendo en gran medida de su efecto solvente o no solvente sobre la nitrocelulosa. En las cantidades en las que se les emplea, los plastificantes no modifican la viscosidad de la solución.

Dentro del tipo solvente de plastificantes se encuentran el ftalato de dibutilo (DBP), el ftalato de dioctilo (DOP), el fosfato de tricresilo, el fosfato de trifenilo, y el alcanfor. Los ésteres-ftálicos son empleados con mayor frecuencia porque son también solventes de muchas resinas modificadoras. En general, los plastificantes solventes son más eficientes que los del tipo no solvente, requiriéndose de ellos menores cantidades para alcanzar la misma flexibilidad.

Entre los plastificantes no solventes se tiene el aceite de castor, el aceite de soya, y otros aceites no secantes. Estos plastificantes se caracterizan por ser ablandadores y tienen poco poder coloidal sobre la nitrocelulosa, ejerciendo unicamen

te una acción física de lubricación. Siendo su compatibilidad con la nitrocelulosa limitada, es mayor con los grados de viscosidad elevada, y es por ello que tienden a abandonar la película, en especial bajo la acción del calor si se les emplea como plastificantes únicos.

En muchas aplicaciones de las lacas es esencial que el plastificante seleccionado tenga volatilidad sumamente baja ya que para que sea efectivo, el plastificante debe permanecer en la película a lo largo de toda su vida útil. Durante la formulación debe tenerse presente que aun cuando la pérdida de plastificante por volatización es proporcional a su presión de vapor, la velocidad de pérdida puede ser alterada por el poder solvente del plastificante sobre la nitrocelulosa y la resina modificante.

Los plastificantes mejoran la resistencia de las lacas a los golpes térmicos. Cuando se someten a cambios rápidos de una temperatura alta a otra baja, las lacas aplicadas a madera o metal sufren fuertes esfuerzos debido a las diferencias en las velocidades de expansión o contracción entre la laca y el substrato. Para mantener flexibilidad y distensibilidad adecuadas, suele formularse una mezcla de plastificantes solventes y no solventes.

Los plastificantes disminuyen la temperatura de ablandamiento y aumentan la resistencia a la flexión de las películas de nitrocelulosa, así como aumentan su elongación y reducen su resistencia a la tracción. Además, tienen marcada influencia sobre propiedades no mecánicas de las películas tales como:

- 1.- el tiempo de secado de la laca;
- 2.- la adherencia;
- 3.- la inflamabilidad;
- 4.- la toxicidad;
- 5.- las resistencias químicas y al agua;
- 6.- el color y la estabilidad del color;
- 7.- la apariencia (brillo)

3.1.4.2. RESINAS.

La nitrocelulosa puede ser empleada con resinas naturales y sintéticas de muy variadas propiedades y composiciones químicas, mediante las mezclas es posible obtener beneficios, ya que generalmente la combinación de nitrocelulosa y resina presenta mejores características que los componentes individuales.

Sin embargo, la incorporación de resina a la laca permite principalmente aumentar el contenido de sólidos sin incrementar en forma apreciable la

viscosidad de la solución. El uso de resinas permite también la modificación de las cualidades de adherencia, pureza, apariencia, color, resistencia-química, de los recubrimientos de nitrocelulosa.

Las resinas de origen natural son empleadas para aumentar el contenido de sólidos a viscosidades bajas; contribuyen en gran medida a mejorar la adherencia de la laca, pero disminuyen la durabilidad global de ésta, motivo por el cual no suelen ser usadas cuando una resistencia máxima al desgaste es un requerimiento importante.

Las resinas sintéticas cubren un rango amplio de viscosidad y características de comportamiento. Se les clasifica como solventes o diluyentes de acuerdo a su comportamiento solvente frente a la nitrocelulosa.

Las resinas alquídicas, derivadas de la esterificación de alcoholes poliácidos con mezclas de ácidos-polibásicos y ácidos grasos de aceites vegetales, son las resinas sintéticas más empleadas. Las resinas alquídicas de aceites cortos son por lo general más compatibles con la nitrocelulosa, e imparten mejor adherencia y cuerpo a las lacas de nitrocelulosa. Las alquídicas de aceites medianos y cortos

pueden emplearse en lacas para interiores, en tan-
to que las de aceites largos son útiles en lacas -
para exteriores. Las alquídicas basadas en acei-
tes semisecantes y no secantes mejoran la estabili
dad del color a la luz solar y la resistencia quí-
mica. Las alquídicas de aceites no secantes, ade-
más reduce la tendencia de las películas a retener
solventes y plastificantes.

3.1.4.3.-COLORANTES.

Las lacas de nitrocelulosa pueden ser coloreadas. -
tanto por la incorporación de un tinte soluble, el
cual colorea la película transparente, así como -
por la adición de un pigmento, para producir un a
cabado opaco. Estos colorantes pueden ser emplea-
dos en forma individual o combinados para obtener-
el color deseado.

Los tintes solubles tienden a decolorarse a la ac-
ción de la luz solar, así como a exudar, ya que -
son parcialmente solubles en los solventes de las,
por lo cual la mayor parte de las lacas coloreadas,
contienen pigmentos.

Para la selección de pigmentos estos deben ser eva
luados cuidadosamente en pequeña escala con respec-
to a su estabilidad en la laca. En forma ideal ,
los pigmentos deben mostrar buena resistencia quí-

mica y al calor, baja absorción de aceite, alto poder cubriente, así como ser fácilmente dispersables y producir acabados de apariencia satisfactoria y color permanente. Además debe observarse su efecto sobre las propiedades de la película resultante.

Entre los pigmentos orgánicos los más empleados son los de ftalocianina, y de los pigmentos inorgánicos puede mencionarse los cromatos de plomo, óxidos de hierro, óxidos de cadmio, y óxidos de cromo.

3.1.5.0. EMBALAJE Y TRANSPORTE.

La nitrocelulosa se embala en cilindros cuyo peso neto y contenido de materia volátil depende del agente humectante y del grado de viscosidad del producto construidos con 55 galones de capacidad. El peso bruto no debe ser superior a 490 lbs.

El agente humectante puede ser un alcohol (etílico, isopropílico o butílico) o agua.

El cilindro sellado debe llevar rótulos de advertencia y de identificación.

En la etiqueta de advertencia deben incluirse las frases "Material Inflamable" y "Precaución": No dejar caer. Mantener apartado del calor y del fuego"

La etiqueta de identificación incluye el tipo, el grado de viscosidad, el peso neto húmedo, el peso neto seco, el agente humectante, y el contenido de volátiles.

3.1.6.0. ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION.

En el manejo de la nitrocelulosa deben tomarse precauciones para evitar la ignición de vapores de solventes de la nitrocelulosa humedecidas con alcohol, el secado total de la nitrocelulosa y el almacenamiento a temperaturas demasiadas altas ya que conduce a la descomposición térmica del producto.

La nitrocelulosa es un material inflamable que arde con rapidez a una velocidad que varía con el tipo y la cantidad del agente humectante. En el caso de las nitrocelulosa humedecidas en alcohol, otro riesgo importante es el desprendimiento de vapores, dado que pueden formarse "bolsas de vapor" en las cuales la mezcla aire-alcohol tiene una concentración explosiva, que pueden ser fácilmente encendidas por una chispa, una llama, o una descarga eléctrica.

La nitrocelulosa seca es encendida con facilidad por llamas, chispas, golpes o fricción con objetos duros, ardiendo con suma rapidez con una llama de alta temperatura que no requiere de aire para la

combustión. Cuando es encendida en espacios cerrados genera presión gaseosa con violencia explosiva.

La nitrocelulosa húmeda es química y térmicamente estable por períodos prolongados a las más variadas condiciones de almacenamiento. Sin embargo, la nitrocelulosa se descompone a velocidades que varían con la temperatura de almacenamiento; a temperaturas menores de 90°F, la velocidad de descomposición es tan baja que no se produce cambio apreciables tras almacenamientos durante varios meses, pero esta velocidad aumenta a medida que aumenta la temperatura.

La nitrocelulosa es sensible a los álcalis y otros materiales básicos, tal como las aminas, la reacción libera calor provocando el encendido del material. La nitrocelulosa es también sensible a los ácidos minerales.

3.2.0.0. DEMANDA ACTUAL

En la actualidad, en el país no se fabrican derivados celulósicos, incluida la nitrocelulosa, de modo que los datos de importación presentan un panorama completo de la demanda del producto.

En las tablas 3.2 y 3.3 se indican los volúmenes de importación de nitrocelulosa así como los valores CIF correspondientes por países de origen y globali

TABLA 3.2.

VOLUMENES DE IMPORTACION DE NITROCELULOSA POR
AÑOS Y DE ACUERDO AL PAIS DE ORIGEN.

AÑO	PAIS DE ORIGEN	CANTIDAD KB	CIF, SOLES
1967	RFA	76,670	1'857,824
	E.U.A.	55,589	1'364,959
	FRANCIA	5,442	131,133
	NORUEGA	5,400	39,540
	PAISES BAJOS	550	51,046
	REINO UNIDO	30	1,298
	SUIZA	35	2,335
	TOTAL	142,716	3'448,135
1968	RFA	216,254	6'152,329
	BELGICA-LUXEMBURGO	11,410	247,581
	E.U.A.	55,645	1'729,051
	FRANCIA	492	4,521
	PAISES BAJOS	1,135	108,498
	REINO UNIDO	69	4,462
		TOTAL	285,005
1969	RFA	143,538	4'076,617
	BELGICA-LUXEMBURGO	45,230	1'121,677
	E.U.A.	67,648	2'133,887
	PAISES BAJOS	639	25,214
		TOTAL	257,055
1970	RFA	144,669	4'825,806
	BELGICA-LUXEMBURGO	40,260	805,332
	E.U.A.	100,983	3'126,164
	FRANCIA	448	36,502
	PAISES BAJOS	1,150	107,106
	REINO UNIDO	5,640	135,558
	TOTAL	293,150	9'036,468

TABLA 3.2. (Continuación)

AÑO	PAIS DE ORIGEN	CANTIDAD	CIF, SOLES
1971	RFA	166,701	5'950,327
	BELGICA-LUXEMBURGO	22,980	682,946
	E.U.A.	128,337	3'950,280
	REINO UNIDO	11,711	282,353
	TOTAL	329,729	10'865,906
1972	RFA	166,577	6'618,598
	BELGICA-LUXEMBURGO	11,560	384,291
	E.U.A.	110,210	3'302,891
	JAPON	6,200	241,905
	PAISES BAJOS	1,310	117,585
	REINO UNIDO	19	2,832
	TOTAL	295,876	10'668.102
1973	RFA	239,366	11'480,120
	BELGICA-LUXEMBURGO	7,790	433,865
	E.U.A.	201,036	6'847,482
	PAISES BAJOS	570	70,937
	REINO UNIDO	11,340	385,877
	TOTAL	460,102	19'218,281
1974	RFA.	160,000	8'188,813
	ARGENTINA	2,270	139,274
	BELGICA-LUXEMBURGO	35,650	1'610,632
	E.U.A.	176,281	6.540,187
	FRANCIA	1,645	142,385
	HUNGRIA	9,650	265,405
	PAISES BAJOS	1,260	222,401
	TOTAL	386,756	17'109,097

TABLA 3.2. (Continuación)

AÑO	PAIS DE ORIGEN	CANTIDAD	CIF, SOLES
1975	RFA	247,538	19'289,629
	ARGENTINA	58,578	7'659,920
	BELGICA LUXEMBURGO	52,713	3'014,428
	E.U.A.	277,330	2'646,993
	ITALIA	176	27,219
	JAPON	3,600	229,878
	TOTAL	639,935	51'868,067
1976	RFA.	187,166	22'994,440
	ARGENTINA	73,781	16'391,813
	BELGICA-LUXEMBURGO	37,793	3'344,502
	E.U.A.	104,309	9'166,543
	TOTAL	403,049	51'897,298
1977	RFA.	64,445	11'371,048
	ARGENTINA	30,376	10'347,532
	BELGICA-LUXEMBURGO	58,716	10'620,347
	ITALIA	154	47,968
	E.U.A.	183,531	22'121,813
	TOTAL	337,232	54'508,708
1978	RFA	299,290	100'850,184
	ARGENTINA	16,944	7'688,954
	BELGICA-LUXEMBURGO	19,152	6'664,093
	E.U.A.	30,699	7'063,471
	FRANCIA	37,773	12'035,684
	ITALIA	226	140,573
	REINO UNIDO	4,620	1'558,298
	TOTAL	408,704	136'001,457

TABLA 3.2. (Continuación)

AÑO	PAIS DE ORIGEN	CANTIDAD KB	CIF. SOLES
1979	RFA	237,210	148'607,579
	ARGENTINA	16,720	15'516,000
	BELGICA-LUXEMBURGO	39,480	21'045,451
	E.U.A.	13,361	8'345,663
	FRANCIA	36,546	15'191,489
	ITALIA	140	120,225
	REINO UNIDO	8,436	7'605,115
	TOTAL	351,893	216'431.532

TABLA 3.3.

VOLUMENES DE IMPORTACION DE NITROCELULOSA

POR AÑO.

AÑO	CANTIDAD, KB	CIF, SOLES	FOB, DOLARES
1967	142,716	3'448,135	
1968	285,005	8'246,442	
1969	257,055	7'337,395	
1970	293,150	9'036,468	
1971	329,729	10'865,906	
1972	295,876	10'668,102	
1973	460,102	19'218,281	
1974	386,756	17'109,097	
1975	639,935	51'868,067	1'068,868
1976	403,049	51'897,298	740,661
1977	337,232	54'508,708	524,434
1978	408,704	136'001,457	729,369
1979	351,893	216'431.522	794,837
1980*	416,057	--	--

* Valor estimado a partir de los volúmenes acumulados durante el período Enero-Agosto de 1980 en la zona de Lima Metropolitana que representa aproximadamente el 90% del total en el País.

TABLA 3.4.

PRINCIPALES CONSUMIDORES DE NITROCELULOSA
EN EL PAIS

<u>COMPANIA</u>	<u>UBICACION</u>
Instituto Farmaceutico Peruano S.A.	Lima.
Cromox Peruana S.A.	Lima
Basf Peruana S.A.	Lima.
Sherwin Williams Peruana S.A.	Lima
Explosivos S.A.	Lima
Fábrica de Mechas S.A.	Lima
Compañía Químico Industrial DEKA S.A.	Lima
Laboratorio Farminindustria S.A.	Lima
Compañía Peruana de Pinturas S.A.	Lima.

zados, respectivamente. La nitrocelulosa figura con la Partida Arancelaria 39.03.03.00.00.

En la Tabla 3.4 se presenta una relación de los principales consumidores de nitrocelulosa en el país.

3.3.0.0. PROYECCION DE LA DEMANDA.

Del gráfico de la demanda podemos observar que sigue una tendencia ascendente con variaciones irregulares.

La demanda para el año 1975 fué de 640 Tn. comparada con la demanda de los demás años presenta una desviación apreciable.

Si estuvieramos analizando en períodos de tiempo cortos podríamos sospechar que se tratara de una tendencia periódica, pero observamos que este pico se presenta después de 7 años y luego la tendencia, sigue en forma regular; hemos creído conveniente despreciar este dato porque podríamos caer en un pronóstico demasiado optimista, y estaríamos sobrediseñando la capacidad de la Planta.

Este incremento de la demanda en el año 1975 podría significar un crecimiento ficticio debido a algun trabajo eventual de gran magnitud (Industria naviera), sumando a un incremento en la importación debido a cambios políticos, que no nos estaría dando una imagen real del mercado.

CONSUMO
TM

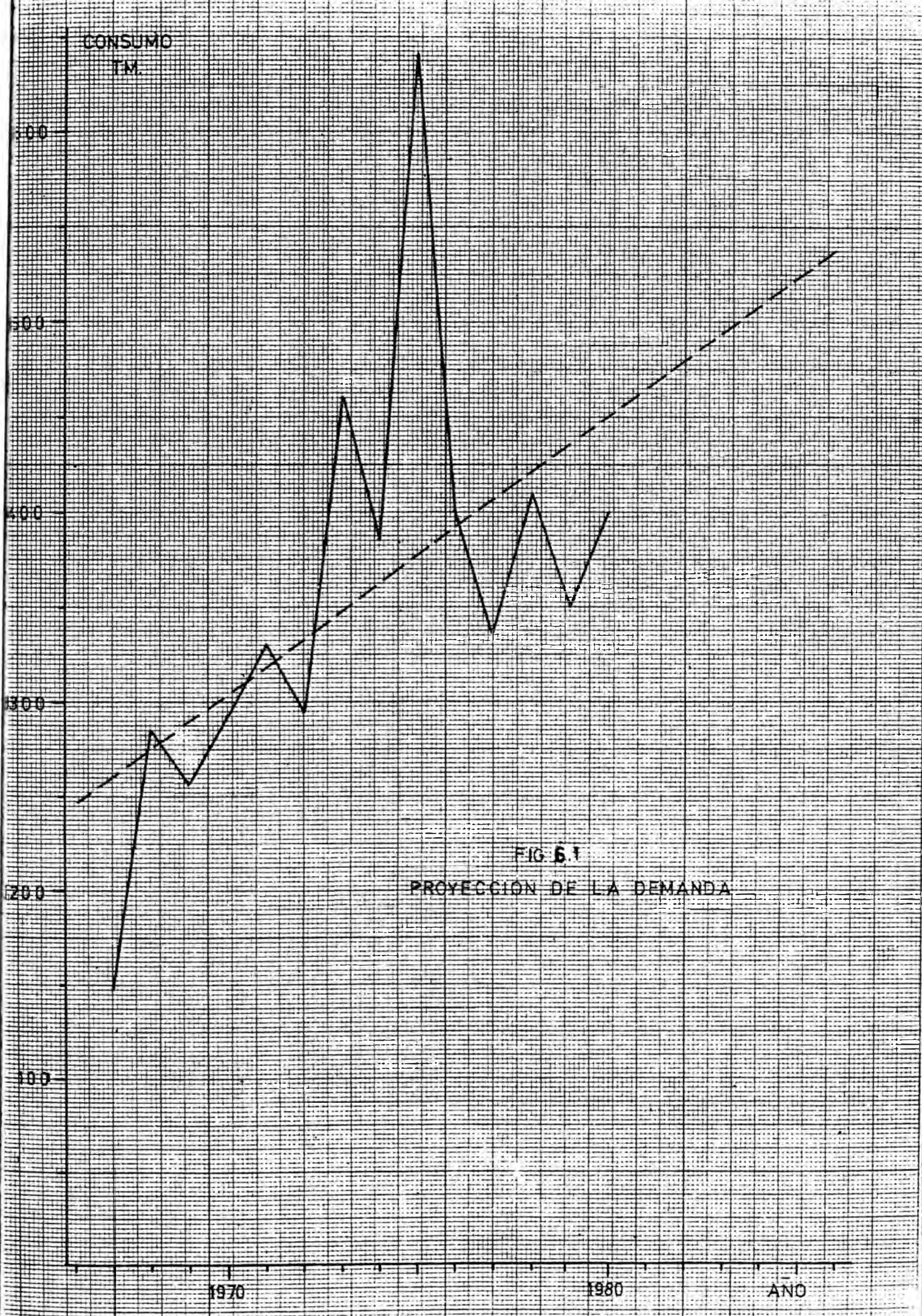


FIG. 6.1

PROYECCION DE LA DEMANDA

1970

1980

AÑO

CAPITULO 4

ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA

En el proceso de obtención de nitrocelulosa se requiere de una fuente de celulosa, ácido nítrico, y un agente deshidratante. El estudio se centrará fundamentalmente en la celulosa.

4.1.0.0. DESCRIPCION DE LA MATERIA PRIMA

4.1.1.0. CELULOSA.

En términos químicos, la celulosa es un polisacárido de cadena larga insoluble en agua o ácidos y álcalis diluïdos consistente en unidades de glucosa anhidra enlazadas entre sí, poseyendo un diagrama de rayos X típico.

4.1.1.1. CONSTITUCION Y ESTRUCTURA.

Los análisis de celulosa, independientemente de sus orïgenes muestran siempre 44% de carbono, 6.2% de hidrôgeno y 49.4% de oxïgeno. Esto corresponde a una relación de 6 átomos de carbono a 10 de hidrôgeno y a 5 de oxïgeno, y la fórmula más simple para la celulosa sería $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde el valor del factor n debe esperarse de la evidencia del tamaño molecular.

Dado que siempre que se someta la celulosa a una hi
drólisis ácida se obtiene un rendimiento cuantitativi
 vo de glucosa, se deduce que ésta deber ser la estru
 tura fundamental de las unidades que forman la ce
 lulosa.

En 1925 Harworth dió a conocer completamente la es
 tructura de la glucosa como un anillo de seis miembr
 os. De acuerdo con este concepto las dos formas-
 estereoisómeras de la glucosa serían las que se -
 muestran en la figura 4.1.

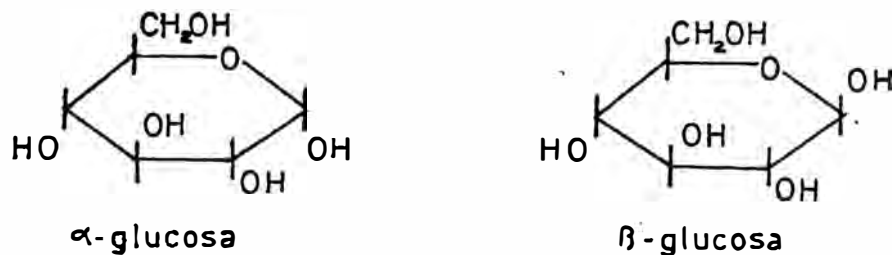


FIGURA 4-1

De los cinco grupos hidroxilo que posee la glucosa,
 por investigaciones realizadas, se ha encontrado -
 que solamente tres de ellos son capaces de reaccion
 ar en la celulosa, uno primario y dos secundarios.
 Durante la combinación de unidades de B-glucosa dentr
 o de la celulosa dos grupos hidróxilo, uno de ca
 da unidad, deben haber reaccionado para proporcion
 ar los medios de combinación. La asumción obvia -
 es que se elimina agua para formar el eslabonamiento

to. Y se ha encontrado que cuando la celulosa es tratada con una mezcla de ácido acético y ácido sulfúrico a 120°C el producto resultante de tal acetólisis es un disacárido al que se ha denominado celobiosa.

En la celobiosa, dos unidades -glucosa están unidas por enlace -glucosídico. Por lo tanto, los anillos de glucosa que forman la celulosa deben estar sujetas como se muestra en la Figura 4.2.

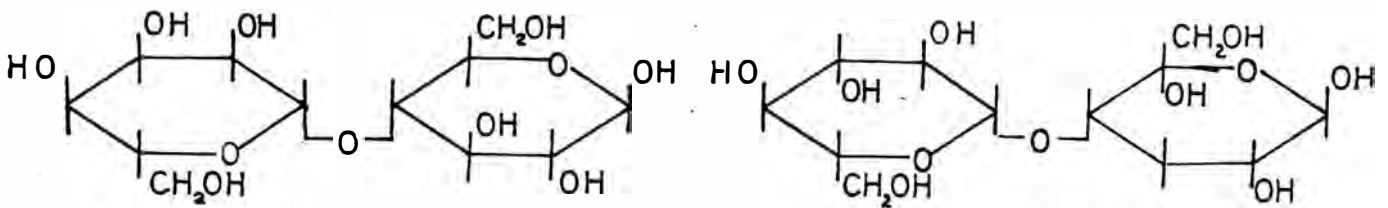


FIGURA 4-2

Los diagramas de rayos X muestran una repetición periódica de planos idénticos cada 10.3A de longitud de fibra, lo que corresponde a la longitud de la celobiosa. Además se tiene la certeza que la glucosa en la cadena está arreglada en una línea en espiral.

Por lo tanto, de todo lo anterior, se puede concluir que la celulosa como macromolécula es una cadena de unidades de glucosa anhidras que permanecen unidas por puentes de oxígeno 1.4, y cuya representación -

puede hacerse como se muestra en la Figura 4.3.

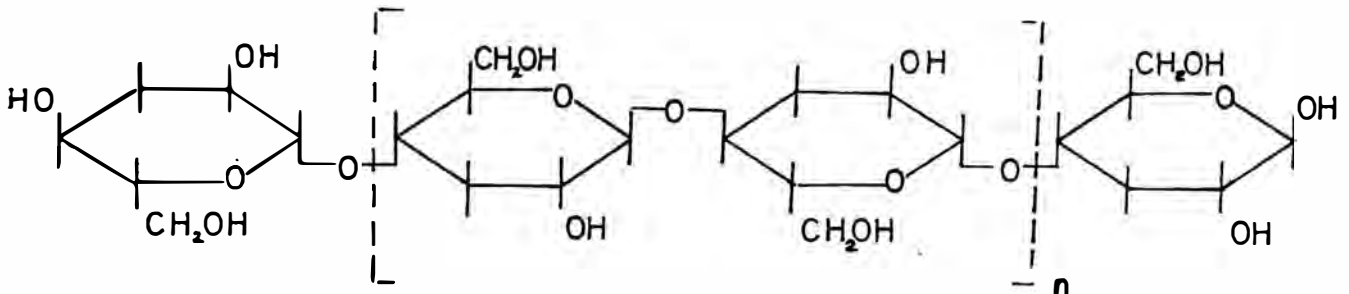


FIGURA 4-3

Como la celulosa está compuesta de un gran número de unidades, hay más de una forma en que puede ocurrir el arreglo de las cadenas.

En el primer caso, las n unidades que forman la molécula de celulosa están en la forma de una cadena de n unidades unidas a lo largo y cuando ocurre una dispersión completa las partículas coloidales son las mismas moléculas de celulosa.

En el segundo caso, es posible que la celulosa sea una cadena corta en las cuales las unidades están ligadas por valencias primarias pero las partículas dispersadas en solución son un gran número de cadenas cortas unidas por valencias secundarias.

De la evidencia experimental se deduce:

- 1.- la molécula de celulosa es una cadena de unidades de α -glucosa anhidras unidas entre sí por valencias primarias;

- 2.- las cadenas que forman la celulosa no tienen - todas la misma longitud.
- 3.- las cadenas moleculares de celulosa forman manojos a través de valencias secundarias cuando actúan entre sí los grupos hidroxilo;
- 4.- los manojos de celulosa están agregados formando fibrillas por valencias secundarias de modo que existe cierta capilaridad, la cual puede - ser penetrada por solventes puros;
- 5.- las microfibrillas forman macrofibras produciéndose una mayor capilaridad, la cual puede ser penetrada por soluciones coloidales.
- 6.- los dos sistemas capilares están interconectados formando una gran estructura compleja; la cual juega papel importante en los fenómenos - de absorción e hinchamiento.

4.1.1.2. GRADO DE POLIMERIZACION.

El valor de n resulta del análisis del tamaño molecular o lo que se conoce más comunmente como grado de polimerización, que es un número que expresa la cantidad de unidades de glucosa presentes en la molécula de celulosa.

A diferencia de los compuestos de bajo peso molecular, la celulosa, como todos los compuestos poliméricos, no consiste de moléculas idénticas, variando el número de unidades de β -glucosa anhidra denen

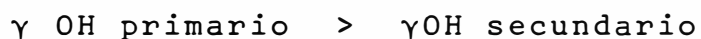
tro de un gran rango, de modo que una muestra de celulosa contendrá muchas moléculas de diferentes longitudes. El llamado grado de polimerización - representa el número promedio de unidades de glucosa en la molécula.

TABLA 4.1.

TIPO DE CELULOSA	PESO MOLECULAR	GRADO DE POLIME RIZACION
Algodón	240,000-400,000	1500 - 2,500
Linter	220,000-240,000	1400 - 1,500
Pulpa de madera	110,000-150,000	700 - 900

4.1.1.3. PROPIEDADES QUIMICAS.

Los tres grupos hidróxilo presentes en cada unidad de anhidroglucosa que forma parte de la celulosa - no tienen todos la misma reactividad. Dentro de una misma unidad se cumple que



Además, no todos los grupos oxhidrilo están dispo-nibles debido a que muchos de ellos están unidos - mediante valencias secundarias a otros grupos hi--droxilo de otras cadenas.

Cuando se pone en contacto celulosa con algún agen

te químico hay varias posibles efectos que dependen de la naturaleza del reactivo y de su grado de penetración dentro de la celulosa.

1.- El agente puede penetrar la estructura macrocapilar y romper y aflojar las fuerzas que unen las microfibrillas produciéndose una dispersión o hinchamiento limitado de la fibra.

En este caso cualquier acción estaría limitada a las cadenas que forman la superficie de las microfibrillas.

Tienen así lugar las reacciones llamadas de dispersión o turgencia donde no decrece la longitud promedio de las cadenas ni hay cambio en la naturaleza química de los grupos oxhidrilo sobre la cadena.

2.- Otros agentes pueden penetrar dentro de los espacios microcapilares (microfibrillas) y así causan la rotura de las fuerzas que mantienen unidas los manojos de cadenas, y producen una gran turgencia (hinchamiento). Si ocurre la penetración entre los manojos de cadenas el agente podría producir una reacción más completa y entonces podrían reaccionar con las cadenas, que forman la superficie de los manojos de cadenas (partículas coloidales).

Este tipo de reacciones se denomina de degradación. En este caso se produciría una disminu -

ción de la longitud promedio de las cadenas de
bido a dicha degradación.

3.- Cuando el agente químico es capaz de penetrar-
entre las cadenas mismas y romper las valencias
secundarias que unen estas cadenas ocurriría -
un hinchamiento muy marcado que podría termi-
nar en una completa dispersión. Entonces la
reacción procedería hacia una acción sobre to-
das las cadenas separadas de la fibra.

Estas son las reacciones de transformación de
grupos hidróxilo donde se produce un cambio -
completo de estos grupos en otros y donde di
cha reacción es del tipo de un oxhidrilo orgá-
nico normal.

Así se explican las reacciones de esterificaca-
ción (por ejemplo la nitración).

4.1.1.4. LINTER DE ALGODON.

En el proceso de desmotado del algodón se separa -
la fibra larga de la pepa. Esta fibra larga se u
tiliza específicamente en la industrial textil.

La pepa está formada por la semilla (la cual se -
destina en cierto porcentaje para sembríos y el ne
to es comprado por la industria aceitera) y la fi.
bra más pequeña adherida a la semilla, fibra que -
es conocida como linter.

En las deslinteradoras se logran separar la semilla en dos cortes, el primero de mayor longitud (linter de primera calidad) y el segundo de menor longitud y con mayor contenido de material sólido (linter de segunda calidad), siendo también aprovechados los residuos que quedan adheridos en las máquinas (linter de tercera calidad).

Por lo tanto, puede considerarse al linter como un subproducto en la industria del aceite. El linter representa aproximadamente de 0.5% a 1.0% de la producción de pepa de algodón.

La celulosa es el primer y principal constituyente del linter, presentándose en la forma alfa, beta y gamma.

La alfa celulosa se refiere a la porción de la pulpa de la celulosa industrial que es insoluble en solución de soda cáustica fría de fuerza regular (17.5% a 18.0%).

La beta celulosa es soluble en la solución anterior pero precipita en solución ácida, en tanto que la gamma celulosa permanece insoluble en solución ácida.

Tanto la beta celulosa como la gamma celulosa no son celulosa en el sentido que ellas no sólo con

tienen unidades de anhidroglucosa sino que pueden consistir en polímeros de otros azúcares como xilanos, productos de oxidación como oxixelulosa, o compuestos verdaderos de celulosa pero de bajo peso molecular.

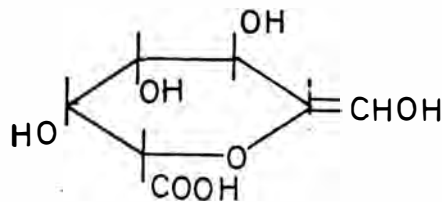
El linter contiene, además, compuestos nitrogenados, pectinas, sustancias minerales, ceras y materia colorante.

Las sustancias nitrogenadas se encuentran dentro del protoplasma dentro de la fibra, en la pared primaria y posiblemente en la secundaria de la célula. La cantidad de nitrógeno de estas sustancias está determinada por el producto del porcentaje de nitrógeno en la sustancia analizada y un factor de conversión de 6.25. Asumiendo que las sustancias nitrogenadas son proteínas, las cuales contienen, en promedio, 16% de nitrógeno en su composición.

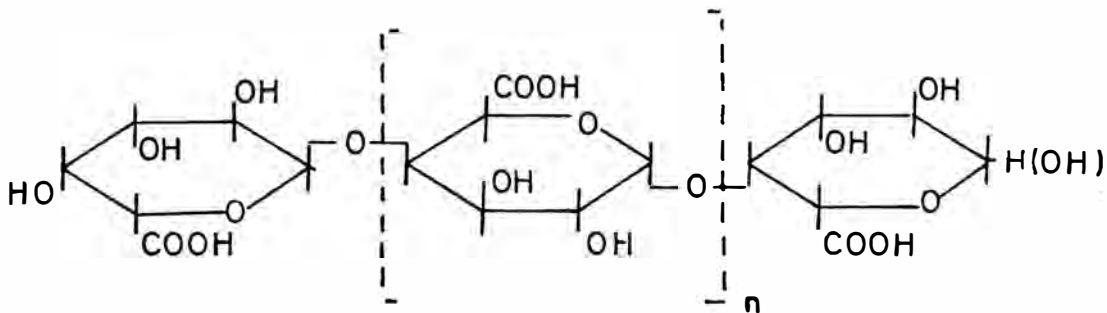
Se conoce como ceras a los componentes de fibras vegetales que son eliminados por extracción con solventes orgánicos. Estas impurezas del linter de algodón contienen alcoholes alifáticos monohídricos (alcohol gossipílico $C_{30}H_{61}OH$, alcohol montánico $C_{28}H_{57}OH$, alcohol cerílico $H_{26}H_{53}OH$, y alcohol carnambílico $C_{24}H_{49}OH$) así como ácidos palmí

tico, oleico y esteárico libres y sus ésteres. El contenido de alcohol gossípico constituye el 44% del total de ceras.

Las pectinas forman un grupo peculiar de carbohidratos de una composición muy compleja. Su componente principal y característico es el pectato de calcio-magnesio. El ácido péctico pertenece a las poliuronidos y es un ácido poligalacturónico en el cual la parte de los grupos carboxilo está esterificada por alcohol metílico. Así, el elemento estructural principal del ácido poligalacturónico es el ácido galacturónico.



de manera que la macromolécula puede representarse como



En estado natural las fibras pueden presentar diferentes colores, blanco y crema, marrón, gris verde

so, pero la estructura y la cantidad de materia colorante (pigmentos ha sido escasamente investigada.)

4.1.1.5. ESPECIFICACIONES.

El linter empleado en la preparación de nitrocelulosa, una vez purificado, debe ser homogéneo y de color blanco. Puede contener, solamente en muy pequeñas cantidades, arena y polvo, semillas, cáscaras de semillas, y otras impurezas. Debe estar libre, especialmente, de las materias empleadas para blanquearlo, tales como soda y cloruro de calcio.

4.1.2.0. ACIDO SULFURICO.

El ácido sulfúrico es el producto resultante de la combinación de anhídrido sulfúrico con agua, constituido principalmente por el compuesto químico cuya fórmula en H_2SO_4 y de peso molecular 98.082

La Norma ITINTEC 311.001 establece tres grados para el ácido sulfúrico:

- 1.- Grado A, o técnicamente puro;
- 2.- Grado B, o industrial; y
- 3.- Grado C, para batería.

En la Tabla 4.4 se establece el contenido mínimo de H_2SO_4 , la densidad, y el aspecto para los diversos grados, y en la Tabla 4.5 se especifica el máximo de impurezas tolerables para cada grado.

TABLA 4.2.

COMPOSICION PROMEDIO DEL LINTER

CONSTITUYENTE	% PESO
Celulosa	80 - 85
Compuestos nitrogenados	1.2 - 2.5
Sustancias minerales	0.8 - 1.8
Ceras	0.4 - 1.0
Pectinas	0.4 - 1.1
Humedad	6.0 - 8.0

TABLA 4.3

PRINCIPALES COMPAÑIAS ACEITERAS EN EL PERU

E M P R E S A	UBICACION DE LA FABRICA
Industrias Pacochas S.A	Huacho
Compañía Industrial Perú-Pacífico S.A	Lima
Compañía Oleaginosa del Perú S.A.	Callao
Compañía Oleaginosa del Perú S.A.	Sullana
Oleoficio Lima S.A.	Lima
Compañía Industrial La Unión S.A.	Cañete
Unión Comercial Industrial S.A.	Piura
Sindicato de Inversiones Industriales (Fábrica San Cristobal)	Piura
Calixto Romero S.A. (Fábrica San Jacinto)	Piura
Sociedad Agrícola e Industrial Majes S.A.	Arequipa
Fábrica Aceitera Central Desmotadora.	Pisco

TABLA 4.4.

REQUISITO	GRADO A	GRADO B	GRADO C
Acidez total (como H ₂ SO ₄) en porcentaje en peso <u>m</u> ínimo	95	95	93
Densidad en gr/cm ³ a 20°C. <u>m</u> ínimo.	1.834	1.834	1.828
Aspecto	ligeramen <u>t</u> e turbio	turbio	transpa <u>r</u> ente.

Los envases deben ser de un material resistente a la corrosión del ácido sulfúrico. Los cilindros, de hasta 210 litros, se construyen en acero resistente al ataque del ácido, siendo recomendable el acero - A151 316. Las damajuanas, de 20 a 50 litros, de vidrio, deben estar dentro de otro envase de protección exterior.

En todas las etiquetas o guías de entrega del producto debe indicarse lo siguiente:

- 1.- Nombre del Producto.
- 2.- Grado de calidad y su concentración;
- 3.- Peso neto en kilogramos;
- 4.- Nombre o razón social del fabricante;
- 5.- La frase: "Líquido corrosivo",

6.- Precauciones de manipulación; y

7.- Cualquier otro dato que sea requerido por las disposiciones legales vigentes.

TABLA 4.5.

	MAXIMO DE IMPUREZAS EN P.P.M.		
	GRADO A	GRADO B	GRADO C
Amonio (como NH_4^+)	-	-	10
Antimonio (como Sb)	1	-	1
Arsénico (como As)	1	30	1
Cloruros (como Cl^-)	20	20	10
Cobre (como Cu)	0.5	-	50
Hierro (como Fe)	50	150	50
Manganeso (como Mn)	0.5	-	0.2
Metales pesados (como Pb)	5	50	10
Níquel (como Ni)	0.5	-	1
Nitratos (como NO_3^-)	5	10	5
Platino (como Pt)	-	-	0.00
Selenio (como Se)	5	-	20
Zinc (como Zn)	-	-	40
Sustancias oxidantes o reductoras como SO_2 .	40	40	10
Residuos por calcinación.	100	500	300

4.2.0.0. DISPONIBILIDAD.

4.2.1.0. LINTER DE ALGODON.

En el país, el linter constituye un subproducto de la industria aceitera, siendo comercializado por estas compañías.

Los principales usos del linter son la producción de algodón quirúrgico, como material de relleno (colchones, almohadas, cojines, tapicería en general), y en la fabricación de mechas y pábilos. Según dato proporcionado por ENCI, el precio promedio de venta es de tres mil soles (\$ 3,000.00) por quintal.

La Tabla 4.6 es un resumen de los volúmenes producidos durante los años 1975 a 1979, indicándose también el valor estimado para el año 1980.

4.2.2.0. ACIDO SULFURICO.

Centromín Perú ofrece ácido sulfúrico a un precio de \$ 17.18 por kilogramo. Sus características son las que se dan en la Tabla 4.7.

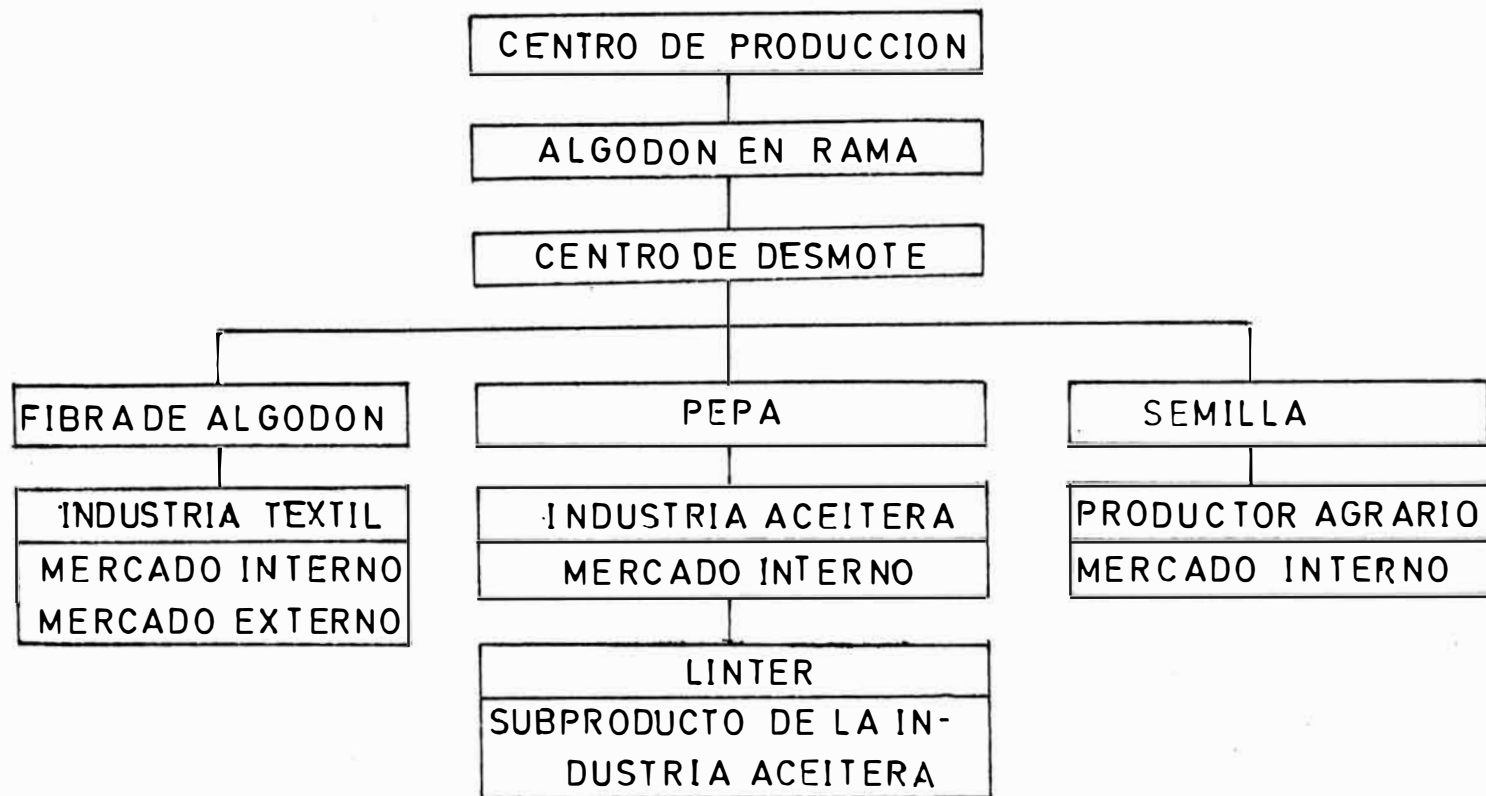


FIG. 4.4

TABLA 4.6.

VOLUMENES DE PRODUCCION DE LINTER
DE ALGODON

AÑO	CANTIDAD TM
1975	950.1
1976	742.5
1977	728.4
1978	921.9
1979	1223.8
1980*	1260.8

* Valor estimado acorde a un programa de producción.

TABLA 4.7.

ANALISIS DEL ACIDO SULFURICO.

(en partes por Millón)

Fe	28
As	0.1
Cl	0.08
Pb	1.2
Sb	0.04
Mn	0.05
Se	0.5
SO ₂	43
Ni	0.08
Zn	0.53
CO	0.20
NO ₃	0.1
Res. por calcinación	140
H ₂ SO ₄	98.5
G.E.	1.824

CAPITULO V

TAMAÑO Y LOCALIZACION

En base a los resultados obtenidos del análisis de la demanda, la capacidad de la planta será de 550 toneladas - por año.

Debido al precio competitivo del producto cubriremos el 70% de la demanda nacional, considerando que pudiera seguir importándose el 30%, la producción restante (30%) se orientaría hacia mercados del grupo andino.

Para evaluar la localización de la planta presentaremos los perfiles de los factores de mayor importancia, para diferentes zonas posibles.

(METODO PLANTEADO EN ING. INDUSTRIAL B.W. NIEBEL)

F A C T O R	CENTRO HUANCAYO	SUR AREQUIPA	NORTE	LIMA
1 Linter Algod. disponible		//////////	//////////	//////////
2 H ₂ SO ₄ disponible	//////////			//////////
3 HNO ₃ disponible				//////////
4 Cercania Mercado	//////////	//////////	//////////	//////////
5 Terreno disponible	//////////	//////////	//////////	//////////
6 Respaldo Estatal	//////////	//////////	//////////	
7 Personal Calificado				//////////
8 Escuelas Tecn. Univ.	//////////	//////////	//////////	//////////
9 Electricidad		//////////		//////////
10 Cercania: Mercado Materia Prima.				//////////

Podemos apreciar claramente que Lima presenta las mejores ventajas para la localización de la planta, el único factor negativo sería el incentivo tributario estatal.

Pero los factores más decisivos para determinar la localización radican en la disponibilidad de materia prima y la cercanía del mercado, en caso contrario tendríamos que transportar el Acido sulfúrico o el ácido nítrico que sabemos son productos con alto riesgo en su transporte.

CAPITULO 6.

INGENIERIA

El objetivo es el diseño de una planta para la producción de nitrocelulosa para lacas a la piroxilina cuyo contenido promedio de nitrógeno es de 12%. Por lo tanto, es necesario dividir el trabajo en dos partes: el estudio del comportamiento del sistema de nitración y el diseño de la planta propiamente dicho.

6.1.0.0. ESTUDIOS E INVESTIGACIONES.

En el estudio del comportamiento del sistema de nitración se requiere elegir el proceso a desarrollar y luego determinar la influencia de las variables de proceso, tales como la composición de la reacción paralela de hidrólisis, sobre el grado de conversión en la reacción principal de nitración, tanto en lo concerniente al contenido de nitrógeno como al rendimiento de nitrocelulosa.

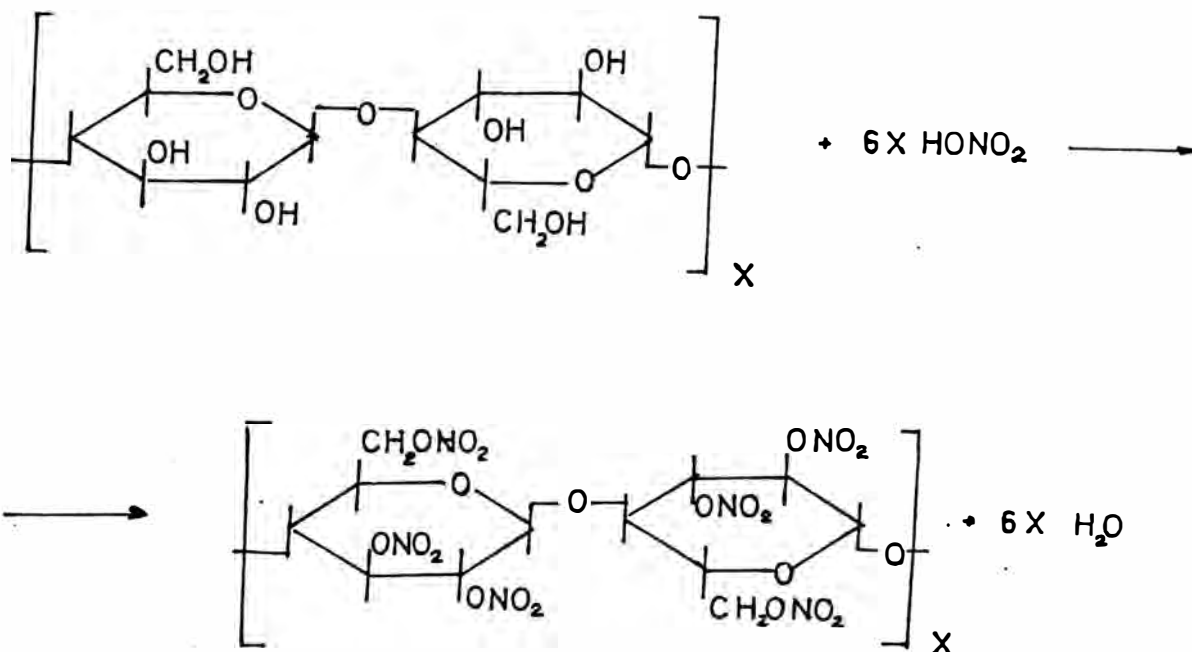
Se presenta en primer término una discusión con respecto a los procesos conocidos de producción de nitrocelulosa, concluyendo con una selección del proceso más conveniente.

A continuación se evalúa la influencia de la composición de la mezcla nitrante sobre el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa en el equilibrio.

En seguida, teniendo en consideración el nivel de nitración deseado, se eligen mezclas de diferente composición capaces de producir la nitrocelulosa deseada con la condición de tener una composición en equilibrio sólo ligeramente superior a la buscada, siendo estas las mezclas nitrantes a considerar en la determinación de las relaciones entre la temperatura y la conversión en las dos reacciones, de nitración y de hidrólisis así como del tiempo requerido para llegar al producto deseado.

6.1.1.0. ALTERNATIVAS DE PROCESO.

La nitrocelulosa, o nitrato de celulosa, es el producto de la reacción de celulosa con ácido nítrico, ilustrada por la ecuación teórica de formación del trinitrato.



Siendo ésta una reacción de esterificación (entre un triol y un ácido) resulta previsible que se trata de una reacción reversible, de modo que la obtención de un grado de sustitución elevado sólo podrá lograrse desplazando el equilibrio hacia la formación del nitrato empleando un gran exceso de ácido y retirando el agua de condensación del medio reaccionante a medida que es formada. La diferencia entre los procesos conocidos de producción de nitrocelulosa la constituye el elemento encargado de la captura del agua o agente deshidratante.

En el proceso convencional u medio de nitración es tá constituido por una mezcla de ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua. El ácido sulfúrico es el agente deshidratante y el agua presente en la mezcla tiene por finalidad la disminución al calor de hidratación.

Un proceso relativamente nuevo es el que emplea ácido nítrico, nitrato de magnesio y agua como componentes de la mezcla nitrante.

Los dos procesos mencionados anteriormente son los dos únicos empleados a nivel industrial para la nitración de celulosa, pero se conocen también otros procesos que emplean diferentes medios nitrantes , tales como óxidos de nitrógeno, puros o en mezclas,

así como mezclados con ácido nítrico; ácido nítrico puro, tanto en fase líquida como en fase vapor; mezclas de ácido nítrico y ácido fosfórico; mezclas de ácido nítrico y ácido sulfúrico en presencia de diluyentes orgánicos

La formación de nitrocelulosa empleando una mezcla de ácido nítrico, ácido fosfórico y pentóxido de fósforo presenta la característica de producir una degradación prácticamente nula de la celulosa, así como una nitración muy cercana a la máxima, todo lo cual ha conducido a su uso en el trabajo científico para la conversión de mezclas de celulosa a una forma soluble en solventes orgánicos que puede ser empleada en la determinación de pesos moleculares y sus distribuciones.

6.1.2.0. EVALUACION DE LAS ALTERNATIVAS DE PROCESO.

De los procesos empleados comercialmente para la producción de nitrocelulosa, el proceso que emplea nitrato de magnesio presenta, comparado con el proceso con ácido sulfúrico, las ventajas de no introducir en la solución un anión diferente al nitrato, lo que impide la formación de ésteres no deseados, y de producir un grado de hidrólisis menor, con lo cual se extiende el período de vida útil de una determinada carga de mezcla nitrante fresca.

Sin embargo, la hidrólisis de la celulosa con ácidos sulfúrico de prácticamente cualquier concentración a las temperaturas empleadas para la nitración se produce a una velocidad baja. Otro aspecto, y el más importante, es que el nitrato de magnesio no es producido en el Perú, lo cual significaría el empleo de un insumo importado, más aún si se tiene presente que el país tiene un gran excedente de ácido sulfúrico proveniente de la industria minera y metalúrgica disponible a un precio muy bajo, finalmente, es siempre necesaria una estabilización del producto cualquiera que sea el método de obtención.

Por lo expuesto, se elige el proceso convencional con mezcla ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua como medio de nitración.

6.1.3.0. ENSAYOS DE LABORATORIO.

Efectuada la elección del proceso a desarrollar, se procede a la determinación de las relaciones cuantitativas necesarias para el diseño de la planta.

6.1.3.1. EQUIPO Y MATERIALES.

El equipo empleado durante las pruebas de laboratorio es el siguiente:

TABLA 6.1.

EFFECTO DE LA COMPOSICION DE LA MEZCLA NITRANTE
 SOBRE EL CONTENIDO DE NITROGENO DE LA NITROCE-
 LULOSA EN EQUILIBRIO

$r = \frac{\% \text{HNO}_3}{\% \text{H}_2\text{SO}_4}$	% H ₂ O	% HNO ₃	% H ₂ SO ₄	% NITROG.
4	5.0	76.0	19.0	13.16
4	10.0	72.0	18.0	13.04
4	12.0	70.4	17.6	12.20
4	14.0	68.8	17.2	11.50
2	10.0	60.0	30.0	13.20
2	12.0	58.7	29.3	13.08
2	14.0	57.3	28.7	12.32
2	16.0	56.0	28.0	11.60
1	25.0	42.5	42.5	13.15
1	16.5	41.75	41.75	12.82
1	18.0	41.0	41.0	11.80
1	20.0	40.0	40.0	11.05
0.3	17.0	19.2	63.8	13.10
0.3	19.0	18.7	62.3	12.24
0.3	20.0	18.5	61.5	11.80
0.3	22.0	18.0	60.0	11.42

- 1.- vaso de 1,000 ml.
- 2.- plancha de calentamiento eléctrico
- 3.- unidad de refrigeración.
- 4.- equipo de agitación con velocidad rotacional - variable.

Los materiales usados comprenden:

- 1.- hidróxido de sodio comercial, 90%
- 2.- ácido nítrico, 98%
- 3.- ácido sulfúrico, 98%.

6.1.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Todas las muestras de celulosa (linter de algodón) son sometidas a un blanqueo para la eliminación de ceras y materia colorante por medio de un trata - miento con solución de hidróxidos de sodio al 3% - en peso a ebullición en un baño cuya relación de peso de solución de soda a peso de linter es de - 50:1 durante 20 minutos, tras lo cual es lavado - con agua abundante y secado en estufa a 80°C hasta peso constante.

La nitración se efectúa con muestras de celulosa - blanqueada sumergidas en la mezcla nitrante cuyo - peso se encuentra en proporción de 50:1 con respec - to al peso de celulosa, por cuanto esta relación - de líquido a sólido es la mínima que permite una a

agitación eficiente del contenido del recipiente de reacción. La celulosa debe ser previamente desmenuzada y la mezcla nitrante acondicionada a la temperatura de la reacción.

El tiempo de cada corrida depende del propósito de la prueba.

Las muestras nitradas retiradas del medio de nitración son lavadas con agua abundante y secadas en estufa a 60°C durante 60 minutos.

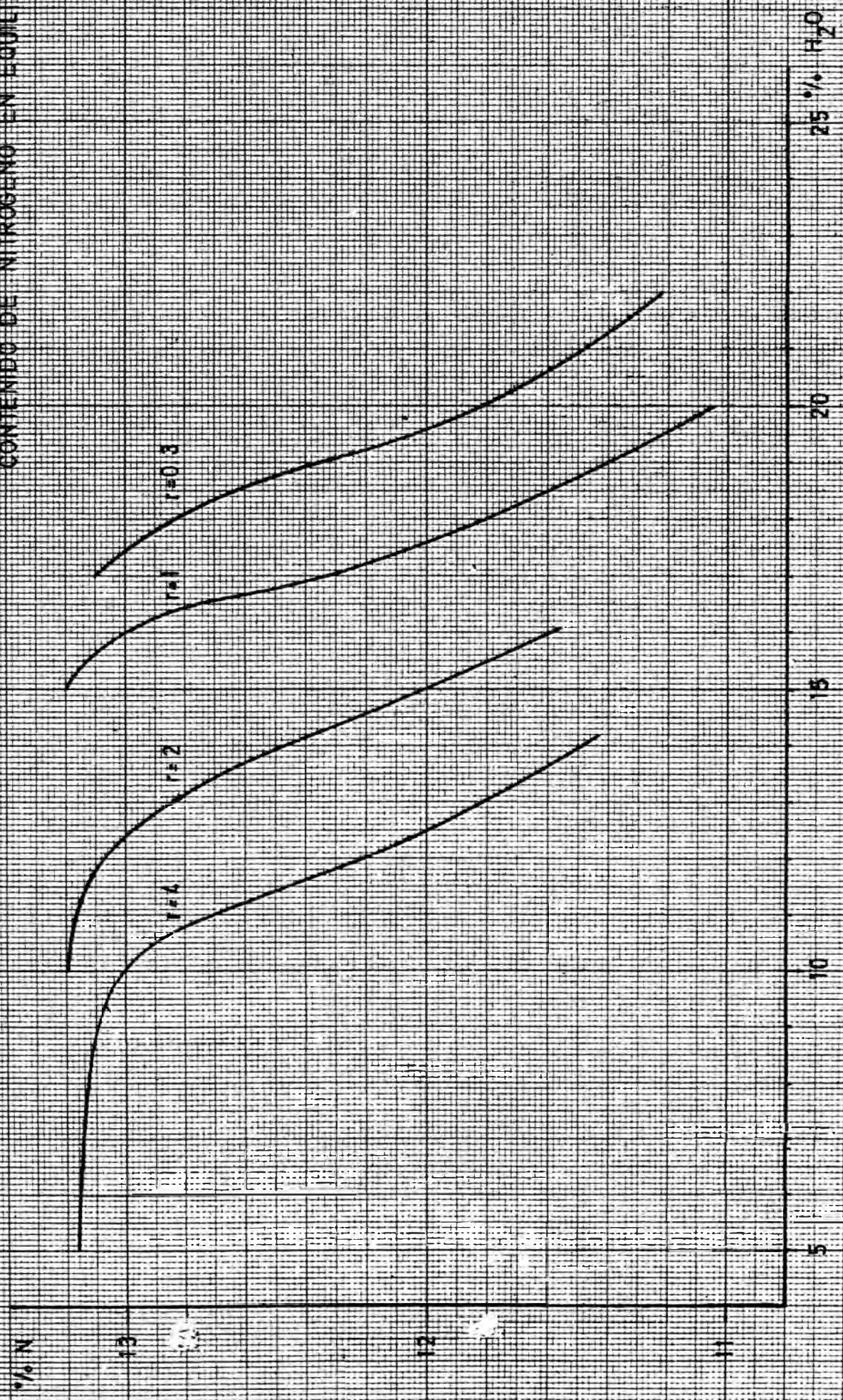
La determinación del contenido de nitrógeno se efectúa mediante el procedimiento indicado en el Apéndice 1.

6.1.3.3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE LA MEZCLA NITRANTE SOBRE EL CONTENIDO DE NITROGENO EN EL EQUILIBRIO.

Como la mezcla nitrante es una mezcla ternaria, se requiere especificar el contenido de dos de los constituyentes para determinar su composición. Siendo además necesario evaluar mezclas con proporciones relativas de ácido nítrico y ácido sulfúrico dentro de un rango amplio de composición, se define un parámetro "r" de contenido de ácido nítrico como el cociente del porcentaje en peso de ácido nítrico y el porcentaje en peso de ácido sulfúrico en la mezcla.

FIG. 61

CONTENIDO DE NITROGENO EN EQUILIBRIO



$$r = \frac{\text{HNO}_3, \% \omega}{\text{H}_2\text{SO}_4, \% \omega}$$

el cual, conjuntamente con el porcentaje en peso de agua, permite definir la composición de la mezcla nitrante.

En todos los casos la temperatura de reacción es de 40°C y el tiempo de la prueba 60 minutos, si siguiendo el procedimiento indicado en el numeral anterior.

Los resultados se muestran en la Tabla 6.1. y la Fig. 6.1.

6.1.3.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION DE NITRACION.

Los resultados obtenidos en la experiencia anterior apertura un campo sumamente vasto en lo referente a la mezcla nitrante que podría emplearse en una instalación comercial.

Sin embargo, siendo el propósito final la producción de nitrocelulosa con un contenido de nitrógeno de aproximadamente 12%, resulta conveniente limitar el rango de búsqueda a las mezclas nitrantes capaces de producir nitrocelulosa cuyo contenido de nitrógeno en el equilibrio sean lo suficientemente al

tas para alcanzar el producto en un tiempo de reacción no muy prolongado pero lo suficientemente bajos como para evitar que cualquier perturbación durante el proceso conduzca a productos con contenidos de nitrógeno demasiado elevados.

Como la nitrocelulosa para lacas a la piroxilina presentan contenidos de nitrógeno variables entre 11.8% y 12.2%, y siendo lentas las reacciones de equilibrio cuando la conversión se acerca a la de equilibrio, se eligen un contenido de nitrógeno de equilibrio de 12.3% como limitante y, por lo tanto, las mezclas nitrantes capaces de producir esta conversión.

En la Tabla 6.3. y las Fig. 6.2, 6.3, 6.4 se muestran los resultados obtenidos de las nitraciones efectuadas con las mezclas elegidas, que en lo siguiente, denominaremos M4, M2, M1 y Mo3 en donde el subíndice es el valor del parámetro "r" a tres temperaturas diferentes, 40°C, 30°C y 20°C.

TABLA 6.2.

COMPOSICIONES DE LAS MEZCLAS NITRANTES ELEGIDAS

TIPO	% HNO ₃	% H ₂ SO ₄	% · H ₂ O
M4	70.54	17.64	11.82
M2	57.10	28.55	14.35
M1	41.48	41.48	17.04
Mo3	18.68	62.25	19.07

TABLA 6.3.

TEMPERATURA.	TIEMPO	PORCENTAJE DE NITROGENO				
		M4	M2	M1	Mo3	
40 °C	1 min.	10.80	10.70	10.78	10.85	
	2	11.50	11.50	11.51	11.43	
	3	11.80	11.85	11.84	11.88	
	4	11.90	11.98	11.97	12.06	
	5	12.00	12.04	12.10	12.10	
	6	12.10	12.13	12.15	12.13	
	8	12.20	12.21	12.17	12.20	
	10	12.25	12.21	12.17	12.20	
	15	12.27	12.26	12.25	12.28	
	20	12.28	12.28	12.29	12.30	
	25	12.30	12.30	12.32	12.32	
	30	12.30	12.30	12.32	12.32	
	30 °C	1 min.	7.00	7.10	7.08	9.92
		2	10.80	10.77	10.80	10.74
		3	11.30	11.32	11.27	11.25
4		11.55	11.50	11.50	11.46	
5		11.70	11.67	11.70	11.75	
6		11.80	11.80	11.83	11.83	
8		11.90	11.85	11.90	11.92	
10		11.95	11.93	11.98	12.00	
15		12.04	12.00	12.04	12.02	
20		12.08	12.06	12.08	12.10	
25		12.10	12.10	12.12	12.15	
30		12.15	12.16	12.16	12.15	
20 °C		1 min.	4.70	4.86	4.68	4.70
		2	9.30	9.32	9.30	9.28
		3	10.50	10.52	10.55	10.53
	4	11.10	11.10	11.06	11.10	
	5	11.45	11.42	11.45	11.42	
	6	11.50	11.52	11.50	11.48	
	8	11.60	11.60	11.53	11.55	
	10	11.70	11.70	11.67	11.67	
	15	11.76	11.75	11.72	11.73	

continúa

TABLA 6.3.

(Continuación)

TEMPERATURA	TIEMPO	PORCENTAJE DE NITROGENO			
		M4	M2	M2	MO3
20°C	20 min	11.82	11.80	11.80	11.83
	25	11.95	12.01	11.94	11.96
	30	12.04	12.07	12.05	12.03

FIG. 62

T = 40°C

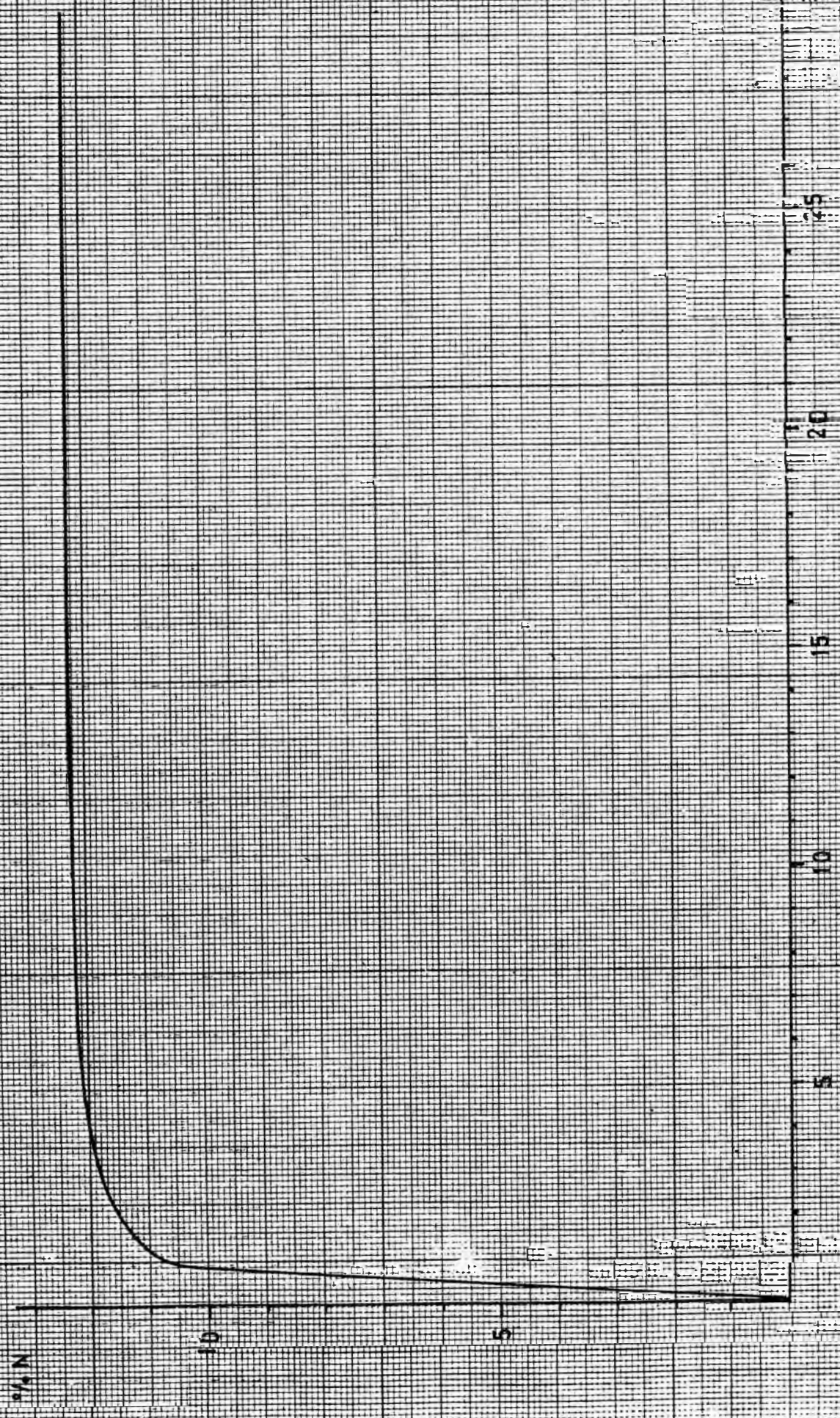


FIG 63

$\sigma/\mu N$

$T = 30^{\circ}C$

TIEMPO (MIN)

25

20

15

10

5

10

5

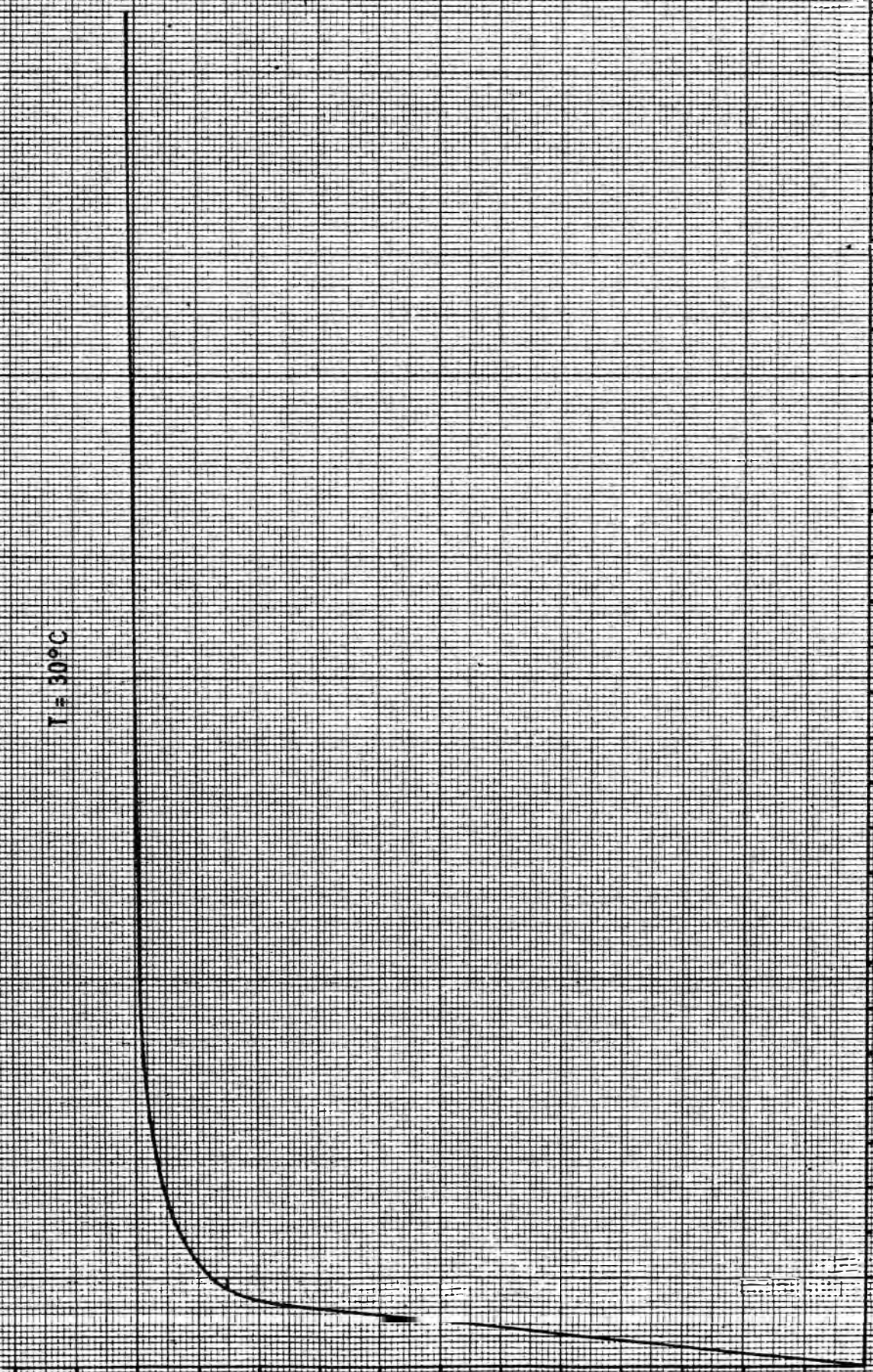
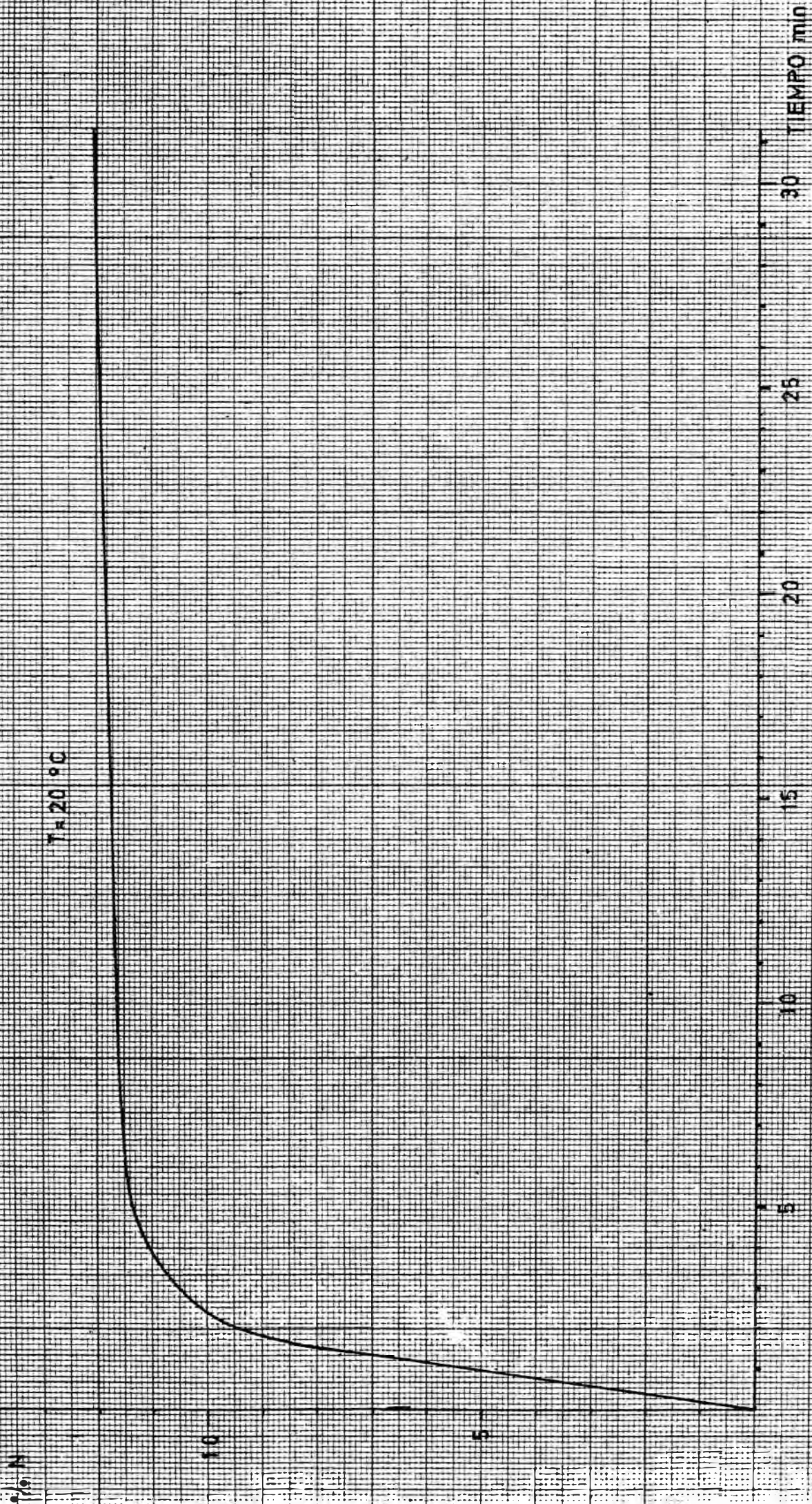


FIG 64



6.1.3.5. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCION Y LA COM- POSICION DE LA MEZCLA NITRANTE SOBRE EL GRADO DE HIDROLISIS.

Los ensayos anteriores, orientados a la determinación del comportamiento de la reacción de nitración, produjeron rendimientos variables del producto al alcanzar éste el contenido de nitrógeno deseado, presentándose una disminución con respecto del peso esperado. Este efecto se ligó con la degradación de la cadena celulósica por ruptura del enlace glucosídico en el medio ácido de nitración, haciéndose necesario el estudio de la reacción paralela de hidrólisis.

En base a los resultados de las experiencias anteriores, se prepararon muestras de nitrocelulosa empleando los mismos rangos de composición de mezcla nitrante y de temperaturas de reacción procurando alcanzar el grado de nitración buscado para el producto final, las cuales se emplearon en la determinación cuantitativa del grado de hidrólisis sufrido por la celulosa durante la nitración, reflujo tanto por el porcentaje de pérdida de celulosa como por el grado de polimerización (peso molecular) del producto resultante.

TABLA 6.3

GRADO DE HIDROLISIS DE LA NITRACION

TIPO DE MEZCLA NIT.	TEMPERATURA °C	TIEMPO DE REACCION min.	CONTENIDO NITROG. %	PERDIDA POR HIDROLIS. %	VISCOSIDAD RELATIVA n _{rl}	VISCOSIDAD INTRINSECA (n)	GRADO DE POLIMERIZAC. Gp.
M4	40	4	11.93	0.4	1.347	7.59	1154
	30	14	12.12	0.2	1.390	8.41	1200
	20	27	12.08	0	1.422	9.00	1301
M2	40	4	12.00	0.9	1.358	7.42	1100
	30	14	11.95	0.4	1.370	7.64	1150
	20	27	12.04	0.1	1.420	8.54	1250
M1	40	4	12.06	2.0	1.391	6.74	980
	30	14	11.91	1.0	1.401	6.89	1051
	20	27	11.94	0.4	1.399	7.62	1151
Mo3	40	4	11.97	4.2	1.387	2.674	400
	30	14	11.96	2.1	1.363	6.33	950
	20	27	11.98	0.9	1.432	7.34	1095

FIG. 6.5

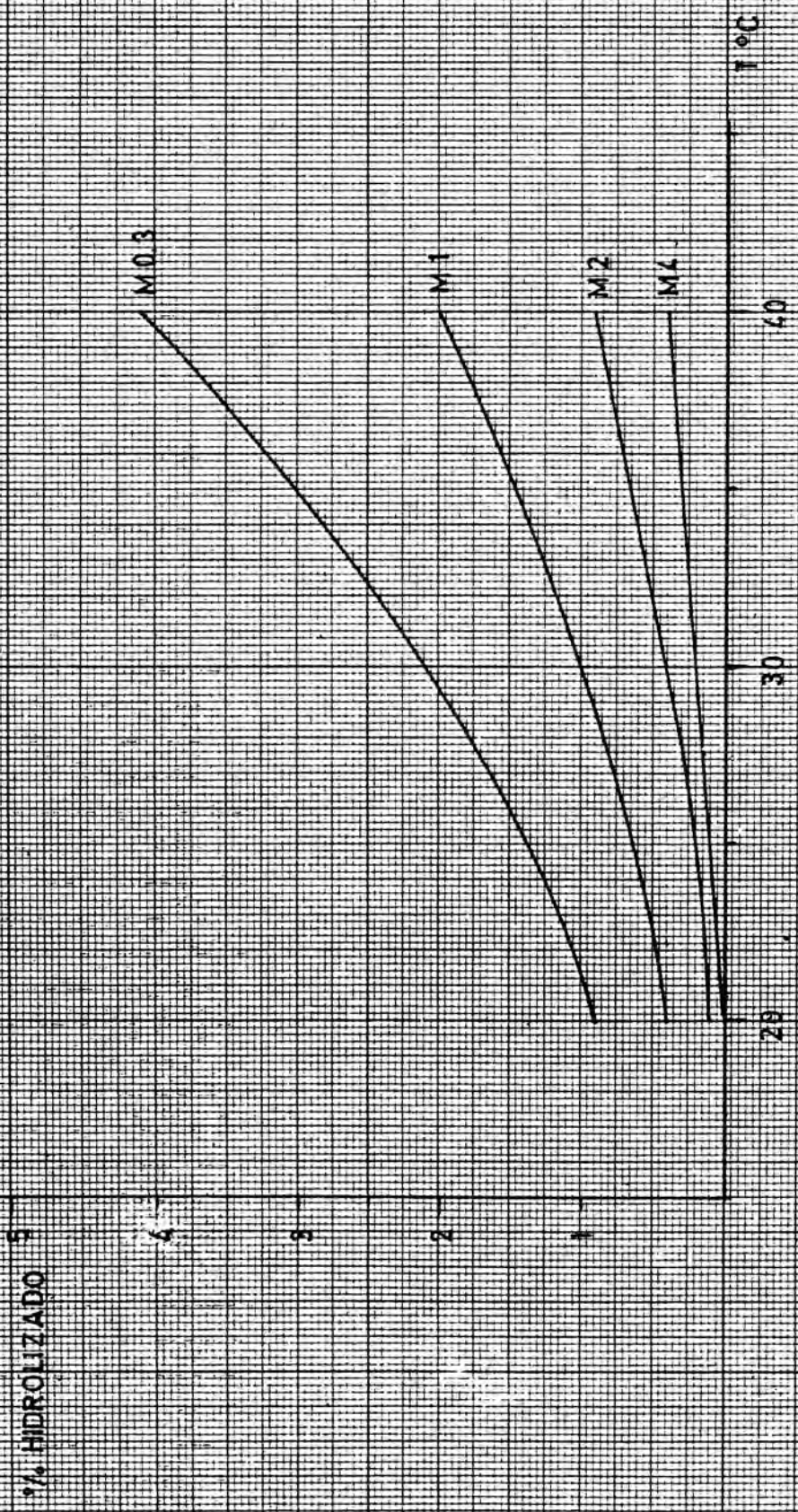
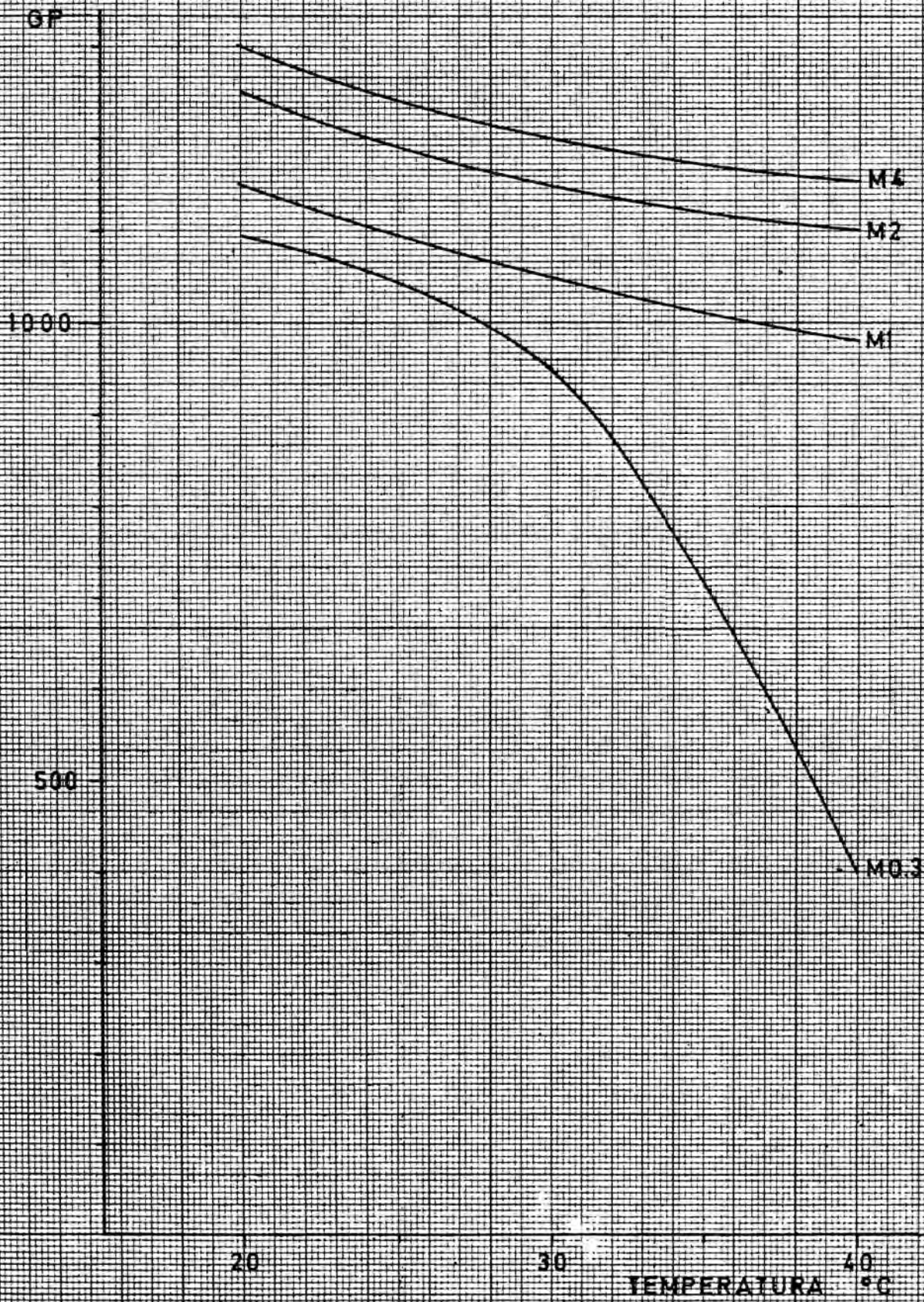


FIG. 6.6

NITRACION Y GRADO DE POLIMERIZACION



La nitraciones se efectuaron siguiendo el procedimiento establecido, y los cálculos siguen las secuencias indicadas en el Apéndice. Los resultados se muestran en la Tabla 6.3.

6.1.3.6. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE EL GRADO DE POLIMERIZACION EN LA REACCION DE DIGESTION.

La nitrocelulosa que se obtiene de la reacción de nitración presenta aún un peso molecular elevado, no siendo así apta para su comercialización, requiriendo, por el contrario, pasar por un proceso de digestión para alcanzar los grados de polimerización hallados comercialmente.

Las pruebas de digestión se efectuaron con muestras de nitrocelulosa obtenidas por reacción con la mezcla nitrante de bajo contenido de ácido nítrico (Mo3) y a temperatura elevada (40°C), ya que se determinó que éstas serían las condiciones de operación en la planta a diseñar (Ver Optimización del reactor de nitración)

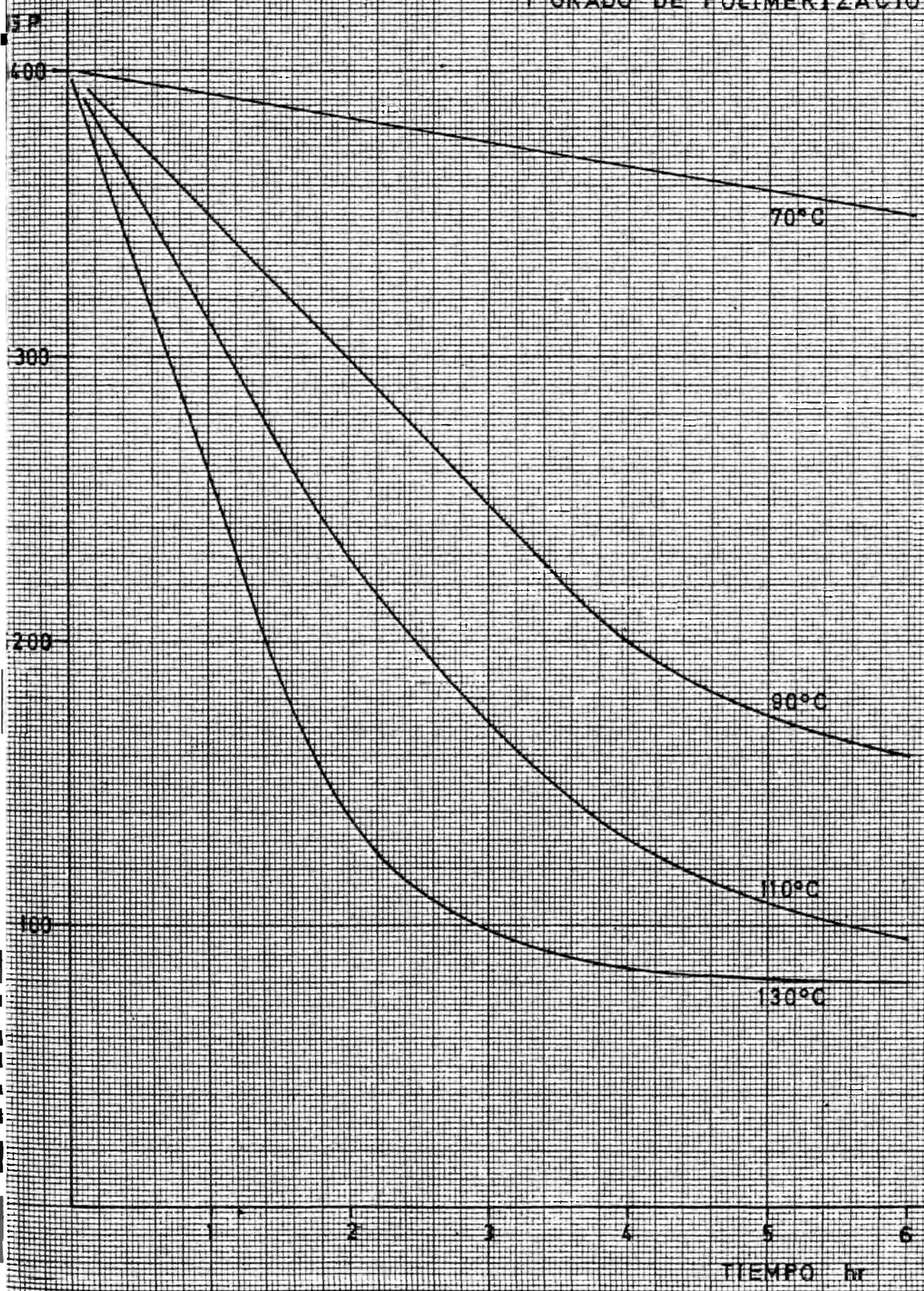
La realización de los ensayos se llevó a cabo empleando agua en una relación de baño de 30:1, siendo el medio ligeramente ácido por efecto de la pequeña cantidad de ácido residual atrapado en la nitrocelulosa después del lavado. En la Tabla 6.4 se muestran los resultados de estas pruebas.

TABLA 6.4

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE DIGESTION SOBRE EL GRADO DE POLIMERIZACION
DE LA NITROCELULOSA.

TIEMPO DE REACCION hr.	TEMPERATURA DE DIGESTION °C			
	70	90	110	130
2	385	300	215	125
4	365	200	130	85
6	350	160	95	80

FIG. 67
TEMPERATURA DE DIGESTION
Y GRADO DE POLIMERIZACION



6.1.4.0. ANALISIS DE RESULTADOS.

En esta sección se tratarán básicamente el contenido de nitrógeno en equilibrio y la velocidad de reacción de nitración, ya que las pruebas con respecto a otros parámetros muestran resultados suficientemente elocuentes como para poder ser empleados directamente en el diseño de los equipos de procesos, por lo que no requieren de análisis detallado. Además, durante el diseño se examinarán los datos y su comportamiento.

6.1.4.1. CONTENIDO DE NITROGENO EN EQUILIBRIO.

La reacción de nitración de celulosa, como se había supuesto inicialmente, es una reacción de equilibrío, y en la Fig. 6.1. puede observarse el contenido de nitrógeno máximo que puede alcanzarse con mezclas nitrantes de diferentes composiciones. En dicha figura resulta notorio el aumento en el grado de sustitución con la disminución del contenido de agua en el ácido de nitración manteniendo constante la relación de ácido nítrico a ácido sulfúrico, explicable si se tiene en cuenta que aumentando el contenido de agua se disminuye la relación de ácido sulfúrico a agua, con lo que queda una cantidad mayor de agua libre en la mezcla, provoca

cando un aumento en la velocidad de la reacción inversa y que se establezca el equilibrio a un grado menor de conversión de celulosa.

Es también importante el efecto del contenido de ácido sulfúrico. Actuando éste como agente deshidratante, ante la presencia de una cantidad mayor de ácido sulfúrico debe esperarse que se pueda alcanzar un mismo grado de nitración empleando mezclas con mayor contenido de agua, siempre y cuando el ácido nítrico se encuentre en exceso con respecto a la cantidad teóricamente necesaria, suposición que es confirmada por los resultados de las pruebas realizadas. Esto significa, además, que el contenido de ácido nítrico no puede ser reducido en forma indefinida empleando una relación de baño constante en el valor empleado, ya que una disminución aún mayor de este tipo, en la proporción de ácido nítrico a celulosa, provoca no solamente una nitración en menor extensión sino también menos homogénea y con mayor pérdida de celulosa (hidrólisis) debido a la alta concentración de ácido sulfúrico.

6.1.4.2. VELOCIDAD DE LA REACCION DE NITRACION.

Los resultados obtenidos indican una independencia

de la velocidad de nitración con respecto a la composición de las mezclas nitrantes empleadas, pero mostrando aquella una relación de dependencia directa con la temperatura a la cual se efectúa la reacción, observable en cuanto las curvas de contenido de nitrógeno (como medida del avance de la reacción) como función del tiempo son las mismas para todas las mezclas de nitración probadas (Fig. 6.2, 6.3 y 6.4.)

Las curvas de conversión en función del tiempo a diferentes temperaturas muestran todas las mismas características generales.

1. Una zona lineal, lo que indicaría un orden de reacción cero;
2. una zona intermedia de dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones de algunas de las especies químicas presentes en el sistema; y
3. una zona final lineal, con orden cero aparentes.

Si se tiene en consideración que la celulosa es un sólido, lo mismo que la nitrocelulosa, se entiende que la velocidad global de reacción depende tanto

de efectos físicos, tal como la difusión de la mez
cla nitrante dentro de la estructura fibrosa de la
celulosa, como de la cinética de reacción en si, -
con lo que el tratamiento de los datos del comporta-
tamiento cinético es diferente al caso de reaccione-
nes homogéneas.

Teniendo como meta el diseño de un reactor de ni
tración operando a las condiciones empleadas en el
laboratorio, no es propósito el hallar un mecanismo
de reacción para el sistema, reflujado en una
ecuación cinética, ya que es suficiente con dispone-
r de los datos correspondientes al avance de la
reacción como función del tiempo. Sin embargo, es
necesario determinar la influencia de algunas de
las variables de operación.

Sabemos que la velocidad global de reacción depende
de de la oportunidad de encuentro entre las especi
es reaccionantes. Como los grupos oxhidrilo se
encuentran ligados a las cadenas celulósicas sólidas
y por lo tanto prácticamente inmóviles, la vel
ocidad de difusión de las moléculas de ácido ní
trico hacia el interior de las fibrillas de la cel-
ulosa controlará la velocidad de la reacción, espe
cialmente en los primeros instantes. Siendo así,
se explica que la concentración de ácido nítrico -
en la mezcla, que en todos los casos se encuentra-

en exceso con relación a la cantidad teórica para la formación del trinitrato, no represente un factor decisivo en la velocidad de la reacción y que, por el contrario, sea la temperatura el parámetro de mayor influencia sobre la cinética del sistema.

A medida que la reacción avanza, la celulosa, cuya estructura permite una difusión relativamente-rápida de la mezcla nitrante, se va convirtiendo en nitrocelulosa, la que, a pesar de conservar la estructura de la materia de origen, posee voluminosos grupos nitrato, en reemplazo de los grupos-hidróxilo, que le confieren una mayor rigidez y -presentan en efecto impedimento estérico que restringe el movimiento de las moléculas de líquido-al aumentarse la resistencia a la difusión tanto-de ácido nítrico hacia el interior como del agua-de condensación hacía el exterior de la estructura fibrosa. Esto involucra que sea la mezcla nitrante atrapada, por ser su difusión lenta, la -única que realmente reacciona, y siendo los grupos oxhidrilo que aún no han reaccionado, por encontrarse disponibles en menor cantidad, el componente limitante, que la velocidad de reacción sea prácticamente independiente de la composición de la mezcla nitrante y lo sea de la cantidad de grupos

pos alcohólicos libres, todo lo cual se manifiesta en el diagrama de conversión contra tiempo como una curva, indicando una cinética dependiente de la concentración.

La última zona de la curva de representación de la velocidad de reacción es, aparentemente, de orden cero. Sin embargo, esta afirmación es difícil de sostener, dados los pequeños cambios de conversión se encuentra muy cercana a la correspondiente al equilibrio, el acercamiento debe ser de tipo asintótico.

En relación al contenido de nitrógeno en equilibrio que se alcanza, como el ácido nítrico se encuentra siempre en exceso, la atención debe centrarse sobre la disponibilidad de grupos oxhidrilo (celulosa) y de agua en la mezcla nitrante.

Examinando la composición de las mezclas empleadas durante las pruebas, se aprecia que la diferencia entre las fracciones molares de agua y de ácido sulfúrico iniciales permanece básicamente constante.

6.1.4.3. GRADO DE HIDROLISIS.

Se ha anotado que la función primordial del ácido sulfúrico en la mezcla nitrante es la de atra

par el agua de condensación favoreciendo de esta manera el logro de una conversión elevada en la reacción de nitración. Sin embargo, su presencia ocasiona, además, una degradación de las cadenas de celulosa.

La observación de los resultados observados en la medición tanto de la pérdida de delulos por hidrólisis como del grado de polimerización de la nitrocelulosa obtenida conduce al establecimiento de la relación existente entre el contenido de ácido sulfúrico en la mezcla y el grado de hidrólisis, que es de tipo directo, aumentando éste a medida que aumenta aquél.

Pero más importante aún es la dependencia entre la extensión del grado de hidrólisis como función de la temperatura de la reacción. Habiéndose determinado la extensión de la hidrólisis únicamente al final del tiempo requerido de nitración, no es posible indicar un mecanismo para la reacción de degradación. Sin embargo, la extensión, de por sí, indica que esta reacción tiene una velocidad mucho más influenciada por la temperatura que la reacción de nitración.

Tratando de confirmar esta observación se efectuaron pruebas adicionales de nitración a temperaturas más elevadas (55°C y 65°C) cuyos productos -

presentaron un peso molecular sumamente bajo a la vez que un peso bastante menor al teórico, indicando una pérdida por hidrólisis sumamente elevada aún cuando el tiempo de reacción fué corto (3-min.). De este modo se descarta la nitración a temperaturas superiores a 40°C.

6.1.5.0. CONCLUSIONES.

- 1.- La formación de nitrocelulosa por nitración de celulosa con una mezcla compuesta de ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua es una reacción de equilibrio.
- 2.- La conversión en el equilibrio se encuentra fijada únicamente por la composición de la mezcla nitrante.
- 3.- Es posible el logro de contenidos de nitrógeno en equilibrio iguales empleando mezclas nitrantes de composición diferente.
- 4.- La velocidad de la reacción de nitración es poco sensible a la composición de la mezcla nitrante, pero depende directamente de la temperatura a la que se lleve a cabo.

- 5.- La presencia de ácido sulfúrico en la mezcla nitrante favorece la conversión de la reacción de nitración, pero también provoca una degradación parcial de la cadena celulósica.
- 6.- La extensión de la reacción de hidrólisis depende de la composición de la mezcla nitrante, en menor medida, y de la temperatura de la reacción, en mayor medida.
- 7.- La temperatura ejerce mayor influencia sobre la velocidad de la hidrólisis que sobre la velocidad de la nitración.
- 8.- A temperaturas mayores que 40° C, la hidrólisis procede con velocidad tan elevada que su uso es inconveniente para la reacción de nitración.

6.2.0.0. DISEÑO DEL PROCESO

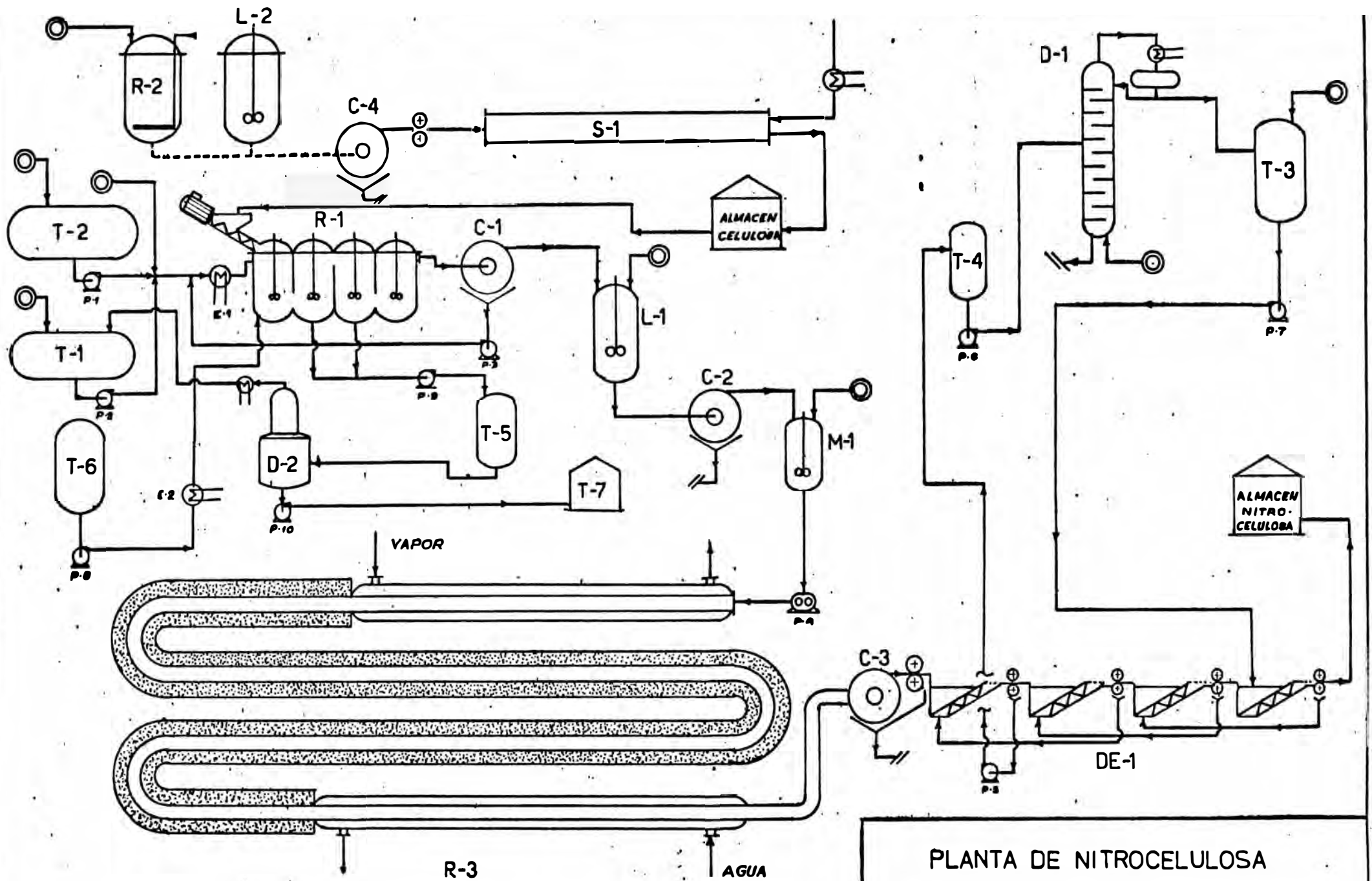
El linter de algodón libre de partículas sólidas - extrañas a él es introducido en un reactor batch - (R2) en donde se lleva a cabo la saponificación de las ceras, las cuales son eliminadas conjuntamente con otras materias orgánicas, en una solución diluída de hidróxido de sodio. Luego del tiempo de reacción requerido, la mezcla es conducida a una - centirfuga (C4) en donde se separa la celulosa blanqueada del líquido residual. Seguidamente, la celulosa es lavada con agua (L2) y nuevamente cen- trifugada (C4) para ser conducida a un secador ro tatorio (S1) y finalmente almacenada.

Concluída la etapa de acondicionamiento de la celu losa, ésta se encuentra preparada para entrar a la etapa de nitración, la que se lleva a cabo en for- ma continúa en una serie de cuatro reactores tipo tanque (R1), alimentados simultáneamente con la mezcla nitrante que se encuentra a la temperatura- de reacción luego de pasar a través del intercam - biador E1. La celulosa nitrada es separada en la centrífuga C1 de la mezcla nitrante, la cual es re ciclada (P3) y llevada a la concentración inicial- por adición de las cantidades necesarias de sus componentes.

La nitrocelulosa es lavada (L1) para eliminar los restos de mezcla nitrante, centrifugada (C2), fluidizada por adición de agua (M1) y bombeada (P4) - hacia el reactor de estabilización y digestión (R3). El producto estabilizado se centrifuga (C3) pasando luego a la unidad de deshidratación (DE1) en donde el agua es extraída por dilución en alcohol que fluye en contracorriente con la nitrocelulosa, que sale a las condiciones standard para ser envasada.

El alcohol diluído es concentrado por destilación (D1) hasta la composición que permite que al ser unido con el alcohol de reposición tenga la concentración a la cual es empleado en la unidad de deshidratación.

Sin embargo, de los resultados de las pruebas experimentales se nos presentan varias alternativas de condiciones de operación, y en todos ellos llegamos al producto final con las mismas características, esto quiere decir que podemos trabajar a diferentes temperaturas y con diferentes tipos de mezcla nitrante (diferente concentraciones), entonces para fijar las condiciones de operación nos vemos en la necesidad de hacer una optimización.



PLANTA DE NITROCELULOOSA
PARA RECUBRIMIENTOS

6.2.1.0. OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE PROCESO.

Si trabajamos a temperaturas diferentes, para un mismo tipo de mezcla nitrante, podremos alcanzar el mismo grado de conversión, pero en tiempos diferentes.

Como se vió en el estudio de los resultados experimentales, el tipo de mezcla nitrante (composiciones diferentes), no afectan la velocidad de reacción, esto se debe al gran exceso de ácido nítrico, que practicamente permanece constante.

A medida que incrementamos la cantidad de ácido sulfúrico (y agua) en la mezcla nitrante, tendremos un mayor grado de hidrólisis, incrementándose aún más para temperaturas mayores.

La mezcla nitrante separada de la nitrocelulosa (en la centrífuga, a la salida del reactor), se recirculará, y se adicionará mezcla nueva en las proporciones que sea necesario. El calor de mezcla incrementará la temperatura en la corriente de alimentación al reactor, entonces, en caso de estar trabajando a temperatura baja se requerirá, refrigerarla, en caso contrario calentarla.

Para seleccionar la mejor alternativa lo haremos-

plantenado una función objetivo en la cual estarán involucrados todos los costos de las diferentes condiciones de operación, y la optimización consistirá en encontrar la alternativa de mínimo costo unitario.

El análisis de alternativas se realizará básicamente en el reactor, puesto que las demás unidades no serán afectadas por las diferentes condiciones de operación.

$$Z = \frac{[(\text{costo del tamaño del reactor}) + (\text{Costo de materia Prima}) + (\text{Costo de energía para acondicionar la temperatura de reacción}) + (\text{Costo de celulosa pérdida por hidrólisis}) + (\text{Costo por tiempo de vida de la mezcla nitrante})]}{(\text{Cantidad de nitrocelulosa producida})}$$

El Primer término, costo del tamaño del reactor, reflejará si trabajamos a temperatura baja, necesitaremos un tiempo de residencias mayor y por lo tanto en volúmenes de reactor mayor; involucrando un mayor costo en equipo.

El segundo término; costo de materias primas incidirá en la función objetivo en la medida en que se use mayor o menor cantidad de ácido nítrico, puesto que este producto tiene un precio mucho más alto que el ácido sulfúrico.

El Tercer término representará el costo de trabajo a una temperatura determinada, debido al acondicionamiento de temperatura en la corriente de alimentación; a temperaturas bajas necesitaremos una unidad de refrigeración (de amoniaco) y a temperaturas mayores, un intercambiador de calor de doble tubo.

El Cuarto Término es el costo de celulosa pérdida debido a la hidrólisis.

El último término nos indica el costo de cambiar totalmente la mezcla nitrante; debido a la hidrólisis se forman subproductos solubles en la mezcla nitrante, y como recirculamos toda la mezcla nitrante, separada en la centrífuga luego de la reacción, se nos va a presentar una acumulación de producto hidrolizado; el límite máximo tolerable es el 3%.

6.2.1.1. DISEÑO DEL REACTOR.

Tenemos datos disponibles de porcentaje de nitrógeno alcanzado en la nitrocelulosa a diferentes tiempos de reacción y a una temperatura dada.

La conversión máxima que podemos alcanzar es cuando se alcanza un 14.14% de nitrógeno en la nitroce

lulosa, esto quiere decir que estamos nitrando los tres grupos oxidrilicos disponibles en el grupo - glucosido de la celulosa.

Entonces podemos definir la conversi3n de grupos - OH como:

$$x = \frac{\text{PORCENTAJE DE NITROGENO ALCANZADO}}{\text{PORCENTAJE DE NITROGENO MAXIMO}} = \frac{\% N}{14.14}$$

Trazando la curva x versus tiempo, podremos hallar las pendientes $[dx/dt]$; para posteriormente calcular la velocidad de reaccion.

Ecuaci3n de dise1o para el reactor batch:

$$\theta = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{r} \dots (1)$$

ademas $r = \frac{dCA}{dt}$

$$CA = C_{A0} (1-x)$$

$$r = C_{A0} \frac{dx}{dt}; \left[\frac{C_{A0}}{r} \right] = \left[\frac{dx}{dt} \right]^{-1} \dots (2)$$

La expresi3n (2) se obtiene como se indic3, hallando las pendientes del gr1fico x vs. t

Finalmente graficando C_{A0}/r vs. x hallamos el 1rea bajo la curva (graficamente), que ser1 el valor de la integral (1), o sea el tiempo de residencia para el reactor batch. Pero para nuestro proceso tenemos que usar un reactor tipo tanque continuo; es

te reactor consta de cuatro tanques de igual volúmen conectados en serie.

Graficamente hallamos el tiempo de residencias de cada tanque (que será el mismo para los cuatro) es to lo hacemos asumiendo un tiempo de residencia y chequeamos las conversiones de salida, si no llega mos a la conversión deseada en el último tanque, ten dremos que asumir otro tiempo de residencia, hasta que alcancemos la conversión deseada.

Este procedimiento lo usamos para todas las alterna tivas que se nos presentan.

TABLA 6.5.

PARA T = 40° C

$\% N$	t	x	$x' \frac{dx}{dt}$	$C\Delta_0/\gamma$
0	0	0	0.85	1.18
6	0.5	0.424	0.85	1.18
10.8	1	0.764	0.125	8.00
11.25	1.5	0.796	0.375	26.67
11.5	2.0	0.813	0.0266	37.59
11.7	2.5	0.827	0.0200	50.00
11.8	3.0	0.835	0.0128	78.13
11.9	3.5	0.842	0.004	250.00
12.0	4.0	0.849	0.004	250.00
12.05	4.5	0.852	0.004	250.00
12.1	5.0	0.856	0.004	250.00
12.13	5.5	0.858	0.004	250.00
12.15	6.0	0.859	0.004	250.00
12.16	6.5	0.860	0.004	250.00
12.19	7.0	0.862	0.004	250.00

1.5 x 10⁴ C

CONVERSION

8

7

6

5

4

3

2

FIG. 6.8

TIEMPO MIN

10

9

8

7

6

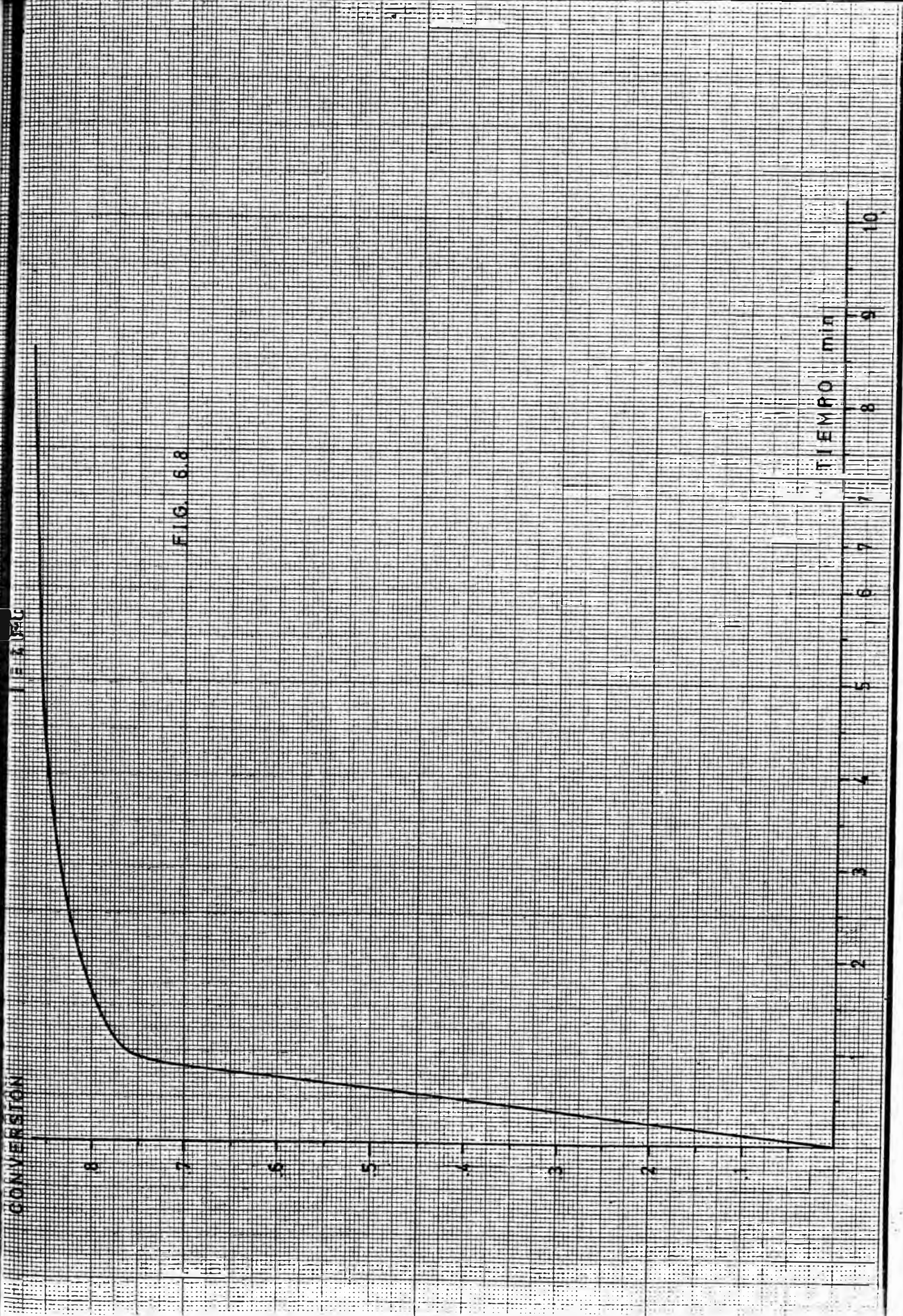
5

4

3

2

1



$\frac{C_0}{r}$ min

FIG. 6.9

r

$\frac{C_0}{r}$

31 - E_p

1 2 3 4 5 6 7 8 X

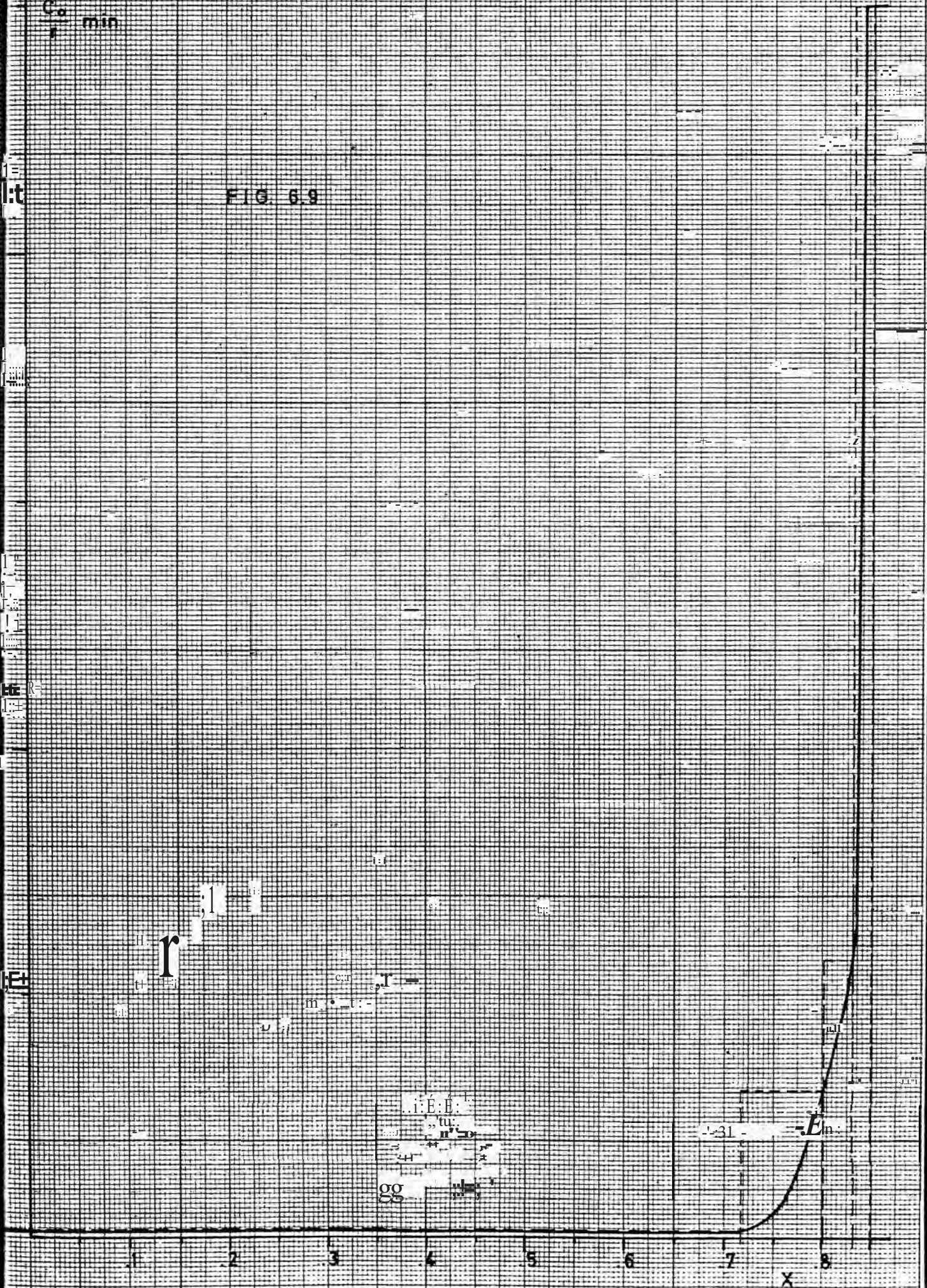


TABLA 6.6.

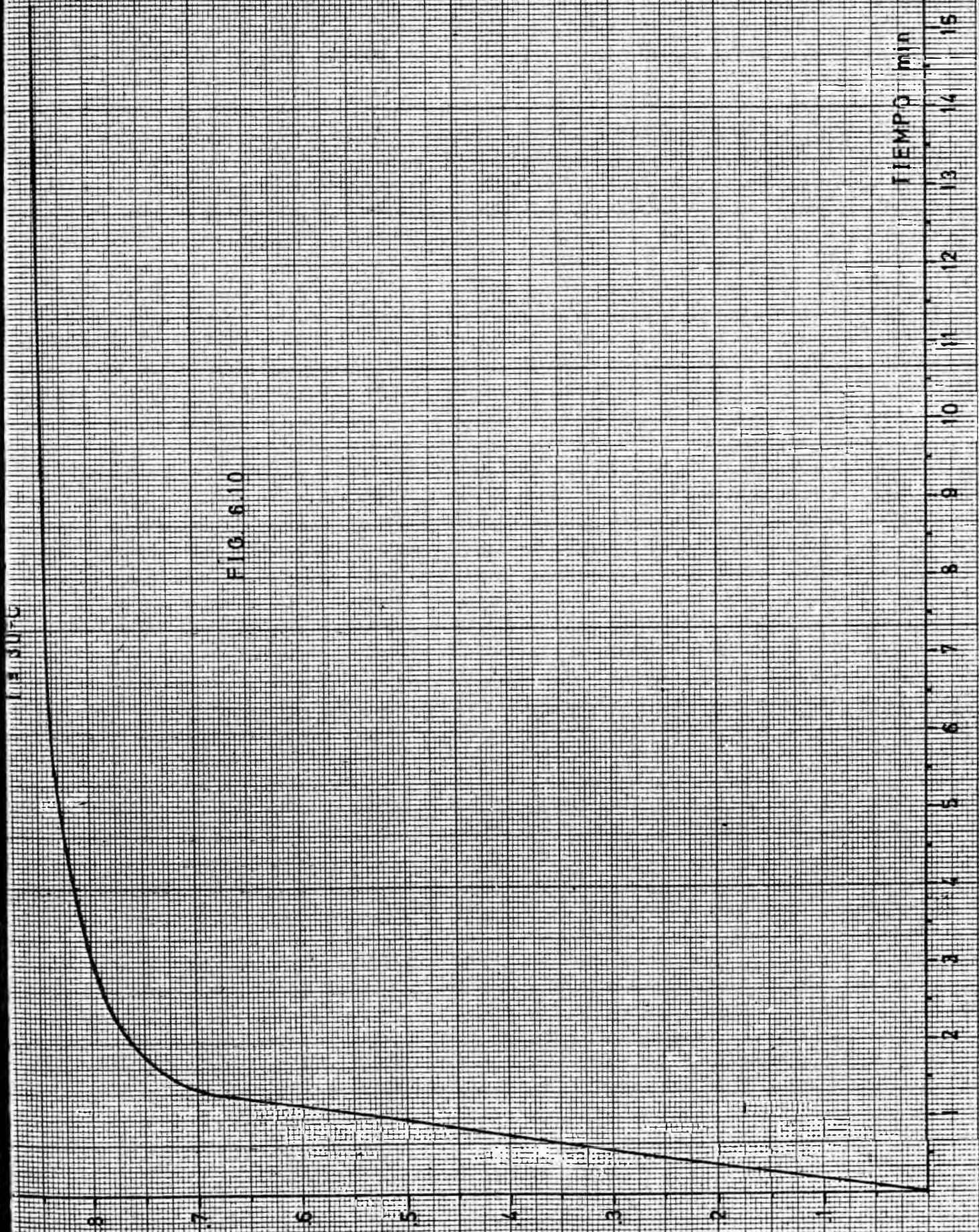
PARA T = 30°C

t	% N	X	dx/dt	CAo/r
0	0	0	0.5	2.00
0.5	3.8	0.2687	0.5	2.00
1.0	7.0	0.4950	0.5	2.00
1.5	10.2	0.7214	0.14	7.14
2.0	10.8	0.7638	0.045	22.22
2.5	11.1	0.7850	0.035	28.57
3.0	11.3	0.7992	0.0228	43.86
3.5	11.4	0.8062	0.0200	50.00
4.0	11.55	0.8133	0.0160	62.50
4.5	11.65	0.8239	0.0140	71.43
5.0	11.70	0.8274	0.0120	83.33
5.5	11.80	0.8345	0.0100	100.00
6.0	11.82	0.8359	0.0980	102.04
6.5	11.85	0.8380	0.0080	125.00
7.0	11.90	0.8416	0.0030	333.33
7.5	11.90	0.8416	0.003	333.33
8.0	11.91	0.8423	0.003	333.33
8.5	11.92	0.8430	0.003	333.33
9.0	11.925	0.8434	0.003	333.33
9.5	11.93	0.8437	0.003	333.33
10.0	11.94	0.8444	0.003	333.33
10.5	11.945	0.8448	0.003	333.33
11.0	11.95	0.8451	0.003	333.33
11.5	11.96	0.8458	0.003	333.33
12.0	11.965	0.8462	0.003	333.33
12.5	11.970	0.8465	0.003	333.33
13.0	11.98	0.8472	0.003	333.33
13.5	11.99	0.8479	0.003	333.33
14.0	12.00	0.8488	0.003	333.33
14.5	12.02	0.8501	0.003	333.33
15.0	12.04	0.8515	0.003	333.33
15.5	12.06	0.8529	0.003	333.33
16.0	12.09	0.8543	0.003	333.33

RESISTENCIA

FIG. 6.10

TIEMPO min



$\frac{G}{r} \text{ min}$

FIG. 6.11

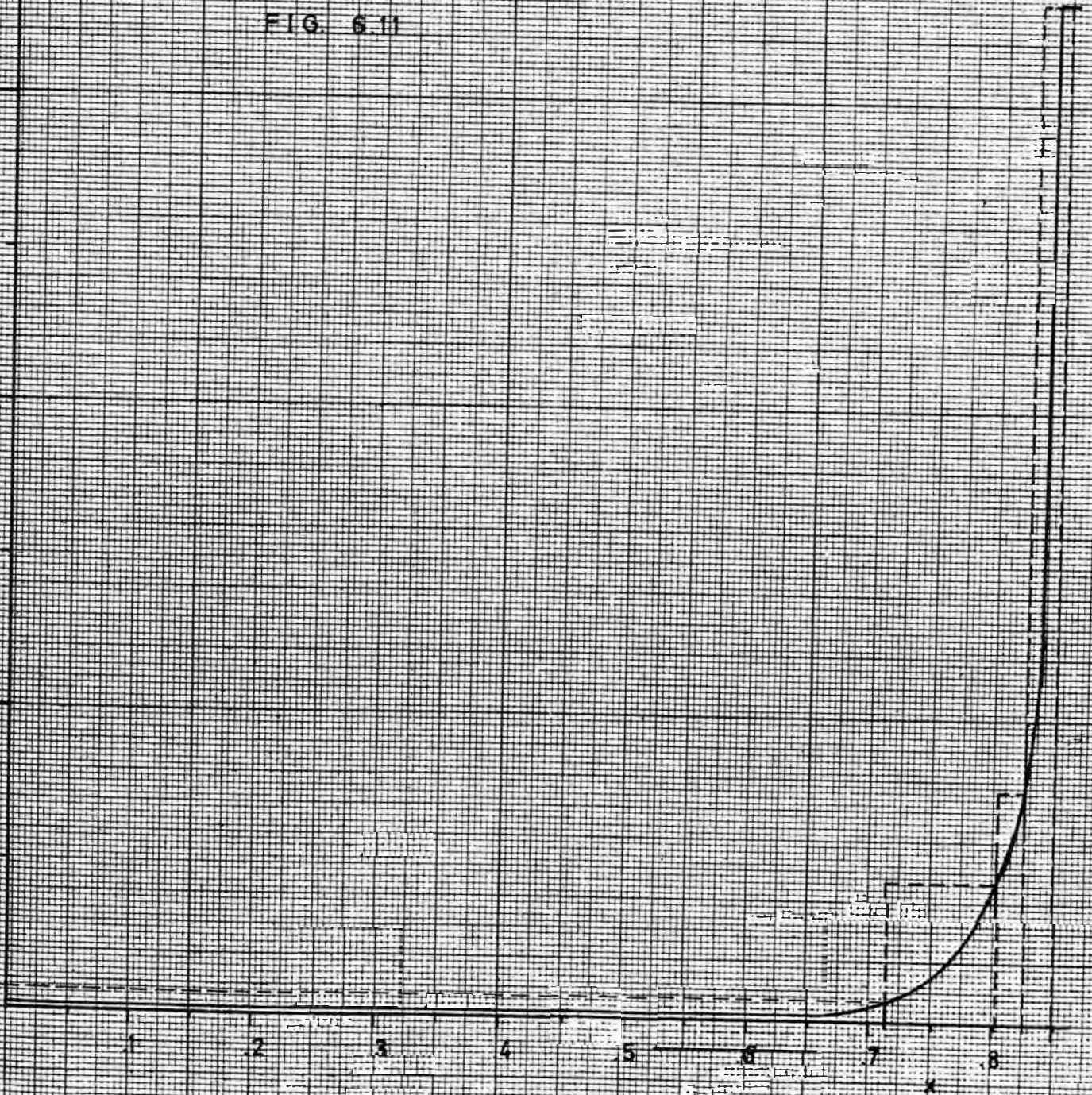


TABLA 6.7.

PARA T = 20°C

t	x	dx/dt	CAo/r
0.5	0.16	0.320	3.125
1	0.3324	0.320	3.125
1.5	0.4950	0.320	3.125
2.0	0.6577	0.320	3.125
2.5	0.7143	0.0725	13.793
3.0	0.7426	0.0560	17.857
3.5	0.7638	0.0550	18.182
4.0	0.7890	0.0206	48.544
4.5	0.7992	0.0142	70.423
5.0	0.8098	0.0083	120.482
5.5	0.8119	0.0071	140.845
6.0	0.8133	0.0068	147.059
6.5	0.8154	0.0045	222.222
7.0	0.8168	0.0023	434.783
8.0	0.8209	0.0023	434.78
9.0	0.8239	0.0023	434.78
10.0	0.8260	0.0023	434.78
14.0	0.8310	0.0023	434.78
27.0	0.84865	0.0023	434.78

T = 20°C

FIG. 6.12

TIEMPO min

30

25

20

15

10

5

8

6

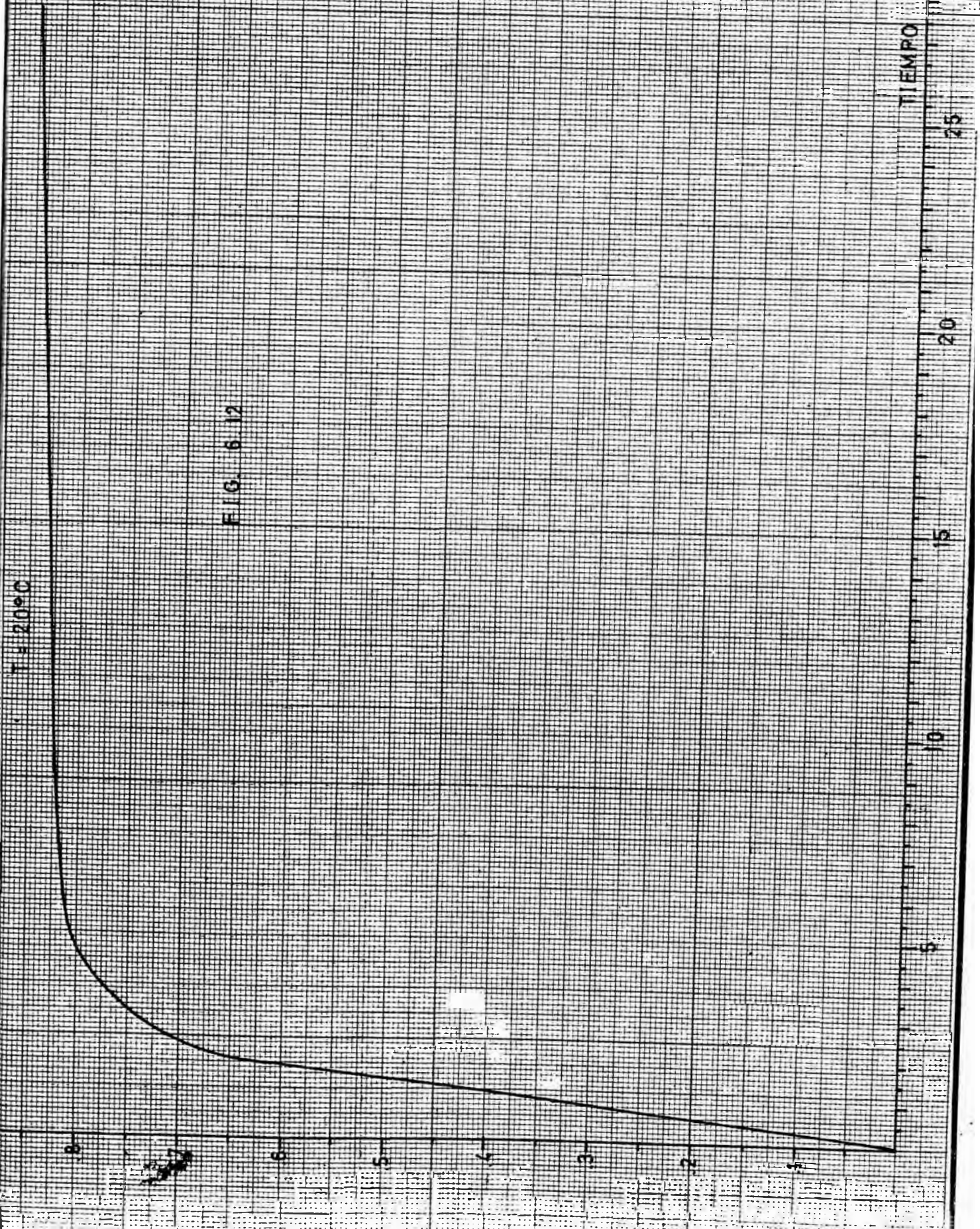
5

4

3

2

1



7.0 min

FIG. 6.13

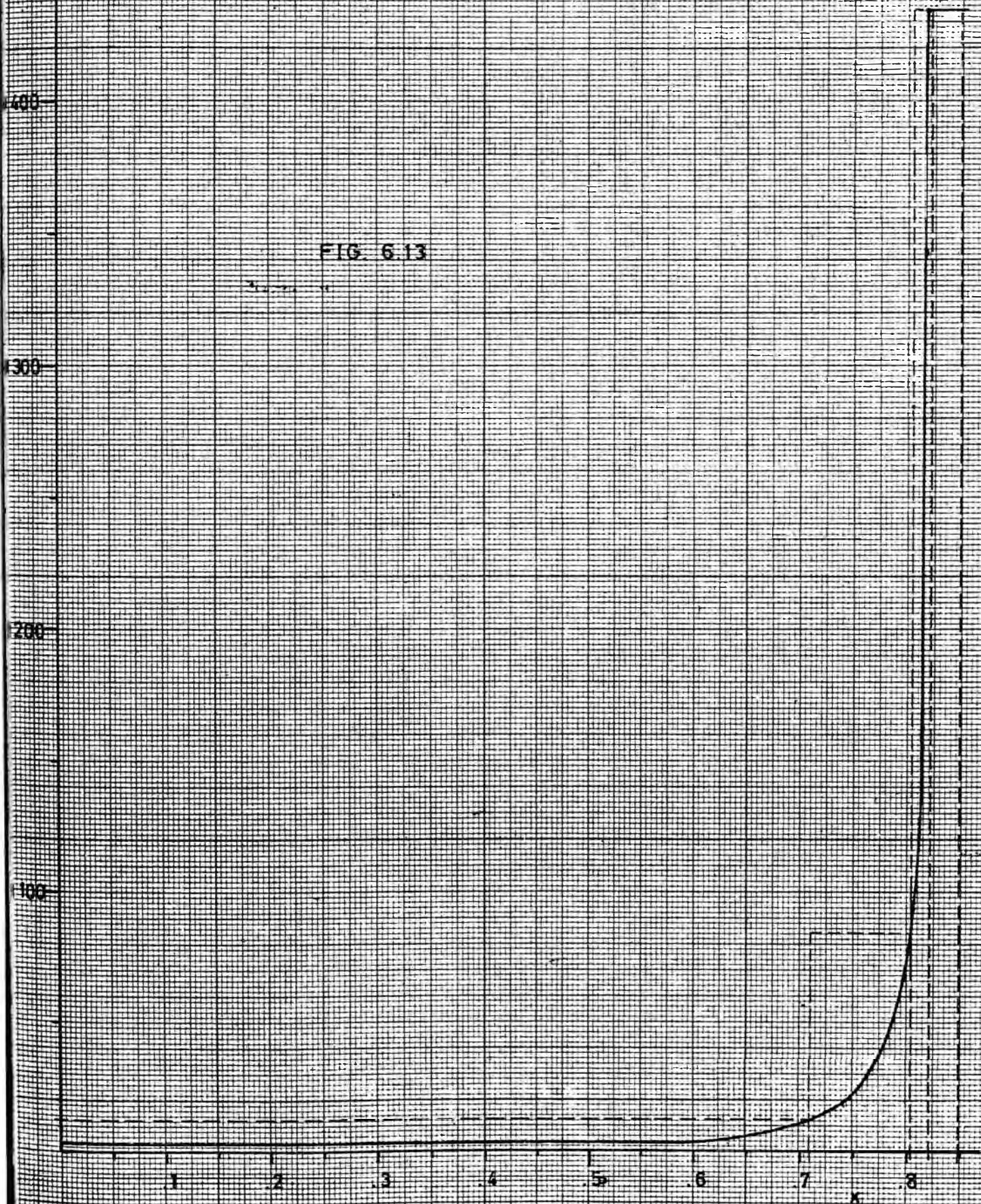


TABLA 6.8.

B- COSTO DE MATERIA PRIMA

ALTERNATIVA	TIPO DE MEZCLA NITRANTE	TEMPERATURA	ACIDO NITRICO	ACIDO SULFURICO	CELULOSA	COSTO TOTAL*
1	M4	40	22388.0	355.0	2312.8	25056.3
2	M4	30	22432.0	356.1	2312.8	25100.9
3	M4	20	22476.0	356.8	2312.8	25145.6
4	M2	40	19140.0	572.3	2312.8	22025.1
5	M2	30	19236.0	575.2	2312.8	22124.0
6	M2	20	19292.0	576.9	2312.8	22181.7
7	M1	40	15326.0	822.1	2312.8	18460.9
8	M1	30	15480.0	830.7	2312.8	18623.5
9	M1	20	15572.0	835.6	2312.8	18720.4
10	M03	40	9848.0	1205.7	2312.8	13366.5
11	M03	30	10056.0	1232.5	2312.8	13601.3
12	M03	20	10174.0	1247.8	2312.8	13734.6

* COSTO \$ / HORA.

A- COSTOS EN FUNCION AL TAMAÑO DEL REACTOR:

De los resultados obtenidos del análisis para el reactor tipo tanque tenemos:

Para $T = 40^{\circ}\text{C}$, 30°C , 20°C .

r_T = (Tiempo de resistencia en el reactor tipo tanque)

r_B = (Tiempo de residencia en el reactor tipo batch)

$$(r_T/r_B)_{40^{\circ}\text{C}} = 1.91$$

$$(r_T/r_B)_{30^{\circ}\text{C}} = 1.76$$

$$(r_T/r_B)_{20^{\circ}\text{C}} = 1.54$$

Experimentalmente obtuvimos los tiempos de reacción - para reactor Batch.

$$r_{B40} = 4 \text{ min.}$$

$$r_{B30} = 14 \text{ min.}$$

$$r_{B20} = 27 \text{ min.}$$

TABLA 6.9.

ALTERNATIVA	TIPO DE MEZCLA NITRANTE	T	TIEMPO DE RESIDENCIA	DENSIDAD	VOLUMEN 4 TANQS. GAL.	VOLUMEN C/TANQUE GAL.	COSTO POR TANQUE	TOTAL \$ *	\$ / HOR. **
1	M4	40	7.64'	1.447	52.00	13	1973	7.891	43.83
2	M4	30	24.64'	1.454	171.	43	4636	18545	103.02
3	M4	20	41.58'	1.468	286	72	6317	25266	140.35
4	M2	40	7.64	1.457	53	13	1973	7891	93.83
5	M2	30	24.64	1.464	170	43	4636	18544	103.01
6	M2	20	41.58	1.476	285	71	6264	25055	139.18
7	M1	40	7.64	1.471	53	13	1973	7891	43.83
8	M1	30	24.64	1.478	42	42	4571	18285	101.57
9	M1	20	41.58	1.489	282	71	6264	25055	139.18
10	Mo3	40	7.64	1.511	51	13	1973	7891	43.83
11	Mo3	30	24.64	1.519	164	41	4505	18022	100.11
12	Mo3	20	41.58	1.527	275	69	6157	24629	136.81

* Costo en Dólares (Enero 1981)

** Considerando depreciación en 10 años (300 días al año) Soles/hora.

C- COSTO DE ENERGIA PARA FIJAR LA TEMPERATURA DE REAC
CION.

En base al diseño de la unidad de acondicionamiento térmico de la alimentación (APENDICE N° 3) Solo se requiere de unidad de refrigeración cuando trabajamos a 20°C, en el caso de trabajar a 30°C y 40°C será necesario calcular la alimentación y para esto debemos disponer de un intercambiador de calor con vapor en la cárcaza. En este caso solo será necesario un intercambiador de doble tubo, de 1.5 mt. de longitud el costo de operación y el costo en equipo son despreciables y no tienen mayor incidencia comparado con los demas costos que tenemos en cuenta para la optimización.

Por lo tanto solo consideraremos el costo de refrigeración cuando trabajamos a 20°C).

CAPACIDAD DE LA UNIDAD DE REFRIGERACION = 2.3Ton.

$Q = 27,758 \text{ btu/h.}$

Costo Equipo = 6509 S = \$ 2'603,854.5 soles.

Costos por hora:

Costo Equipo = 36.16 \$/H

Costo Operación= 23.13 \$/H.

TOTAL = 59.29 \$/H.

TABLA 6.10.

D- COSTO DE CELULOSA PERDIDA POR HIDROLISIS:

ALTERNATIVA	CELULOSA HI DROLIZADA - POR HORA	COSTO/HORA
1	0.14	9.25
2	0.07	4.63
3	0.00	-
4	0.315	20.81
5	0.140	9.25
6	0.035	2.31
7	0.70	46.26
8	0.35	23.13
9	0.14	9.25
10	1.47	97.14
11	0.735	48.57
12	0.315	20.81

E- COSTO POR TIEMPO DE VIDA DE LA MEZCLA NITRANTE.

Una vez que la mezcla nitrante ha alcanzado el 3%, como impurezas debido a la hidrólisis de la celulosa, no podemos seguir recirculandola entonces sería botar toda la mezcla nitrante (contenido en el reactor) y la otra posibilidad sería recuperar el ácido nítrico por destilación, veremos cuál de estas dos alternativas nos resulta más económica.

TABLA 6.11.

ALTER- NATIVA	HORAS TIEMPO DE VIDA	CANTIDAD DE MEZCLA NITRANTE Kgr.	COSTO DE MEZCLA NI NITRANTE \$/Kgr.	COSTO POR HORA (CASO A) *	COSTO POR HORA (CASO b) **
1	386.6	224.12	144.1	83.5	26.1
2	773.2	737.01	144.1	137.4	43.0
3	∞	1232.6	144.1	-	-
4	171.82	228.4	108.32	144.0	58.5
5	386.8	732.7	108.32	205.7	63.3
6	1546.4	1228.35	108.32	86.0	31.4
7	77.32	228.47	90.08	266.1	118.9
8	154.6	728.39	90.08	424.3	161.5
9	386.6	1215.42	90.08	283.2	96.7
10	36.8	219.81	48.05	286.9	116.0
11	73.6	706.84	48.05	443.2	190.5
12	171.8	1185.25	48.05	331.5	161.4

- * CASO A: Se ha considerado que toda la mezcla nitrante se desecha.
- ** CASO B: Es el costo de recuperar el ácido nitrico y de la mezcla nitrante (Energía, - ácido sulfúrico que se desecha, costo - de operación y equipo):

Podemos concluir que el caso B es más económico y lo usaremos para nuestra optimización.

TABLA 6.12

CUADRO RESUMEN

ALTERNATI VA	COSTO DE MATERIA - PRIMA	COSTO POR HIDROLISIS	COSTO POR TEMPERATU- RA DE REAC CION	COSTO POR CAPACIDAD DEL REACT.	COSTO POR TIEMPO DE VIDA DE MEZCLA NIT.	TOTAL	CANTIDAD DE NITROCE LULOSA PRO DUCIDA.	COSTO UNITARIO \$/Kn.NC.
1	22056.3	9.25	-	43.83	26.1	25135.48	56.74	442.99
2	25100.9	4.63	-	103.02	43.0	25251.55	56.86	444.10
3	22145.6	-	52.29	140.35	-	25338.24	56.97	444.76
4	22025.1	20.81	-	43.83	58.5	22148.24	56.46	392.28
5	22124.0	9.25	-	103.01	63.3	22299.29	56.74	393.01
6	22181.7	2.31	52.29	139.18	31.4	22406.88	56.92	393.66
7	18460.9	42.26	-	43.83	118.9	18669.89	55.83	334.06
8	18623.5	23.13	-	101.57	161.5	18909.70	56.40	335.28
9	18720.4	9.25	52.29	139.18	96.7	19017.82	56.74	335.17
10	13366.5	97.14	-	43.83	116.0	13623.47	54.58	249.61*
11	13601.3	48.57	-	100.11	190.5	13940.48	55.78	249.92
12	13734.6	20.81	52.29	136.81	161.4	14105.91	56.46	249.84

* Alternativa optima: # 10, M03, 40°C.

6.2.2.0. DISEÑO DE LOS EQUIPOS.

6.2.2.1. DISEÑO DEL REACTOR TUBULAR.

De la optimización que se realizó en la unidad de nitración obtuvimos como condición óptima trabajar a 40°C , y con la mezcla nitrante Mo_3 ; la diferencia de costos unitarios entre las alternativas más cercanas al óptimo, no es muy grande, por lo tanto se estimó conveniente involucrar esta unidad con la finalidad de decidir sin ninguna duda las condiciones óptimas de operación.

La digestión se lleva a cabo en un reactor tubular bombeando la nitrocelulosa con agua en una relación de 1 a 30; el reactor opera a una presión de 101.5 psia, con la finalidad de poder calentar hasta 130°C sin llegar a ebullición.

El reactor consta de tres zonas, una zona enchaquetada para calentamiento con vapor de (250 psia) luego una zona aislada con lana de vidrio, y finalmente una zona enchaquetada para enfriamiento con agua a temperatura ambiente.

La digestión tiene por finalidad la reducción del grado de polimerización de la nitrocelulosa con el propósito de reducir la viscosidad como se requiere para la aplicación en recubrimientos de superficie.

Según la Tabla 6.13. que se presenta a continuación - podemos observar que en el reactor de nitración se produce hidrólisis de la nitrocelulosa, y este en función del tipo de mezcla nitrante y de la temperatura de reacción, favoreciéndose para mezclas nitrantes con alto contenido de ácido sulfúrico y a alta temperatura, esto quiere decir que si en el reactor de nitración alcanzamos reducir el grado de polimerización, se requerirá un menor tiempo de residencia en el reactor tubular de digestión, o sea un reactor más pequeño; y justamente esto se produce para el tipo de mezcla nitrante Mo3 y 40°C, que son las condiciones óptimas seleccionadas anteriormente, por lo tanto con esta ventaja adicional podremos confirmar los resultados obtenidos anteriormente.

TABLA 6.13.

ALTER-NATIVA	MEZCLA NITRANT.	T	M*	GP	% HIDROLISIS	TIEMPO CAIDA BOL.
1	M4	40	15.000	1150	0.004	50
2	M4	30	22.000	1200	0.002	70
3	M4	20	40.000	1300	0	100
4	M2	40	10.000	1100	0.009	34
5	M2	30	15.000	1150	0.004	50
6	M2	20	30.000	1250	0.001	80
7	M1	40	7.000	980	0.020	26
8	M1	30	9.800	1050	0.010	32
9	M1	20	15.000	1150	0.004	50
10	Mo3	40	5.000	400	0.042*	15
11	Mo3	30	6.800	950	0.021	24
12	Mo3	20	10.000	1100	0.009	34

* Viscosidad antes de la digestión Cp

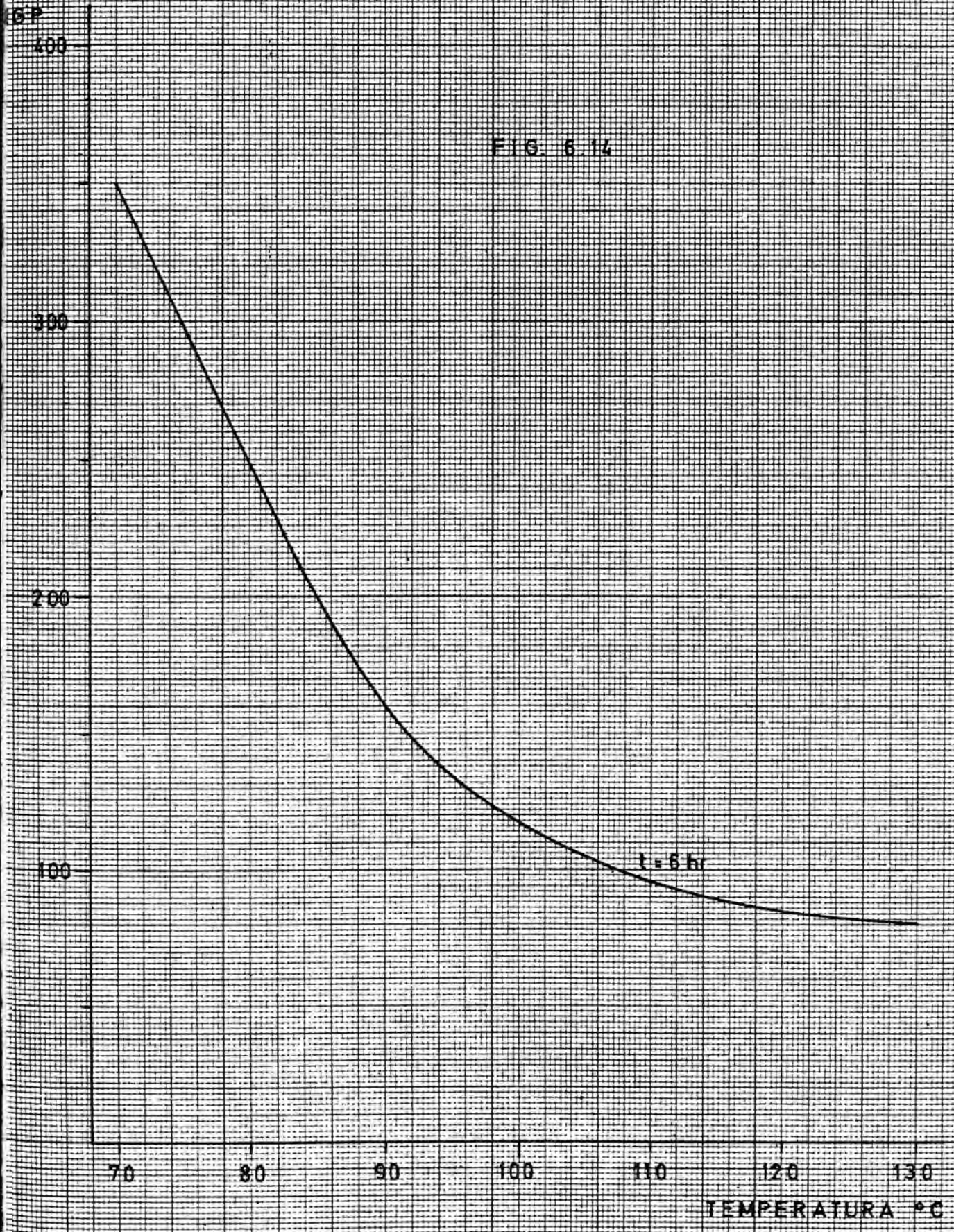


FIG. 6.14

t = 6 hr

TEMPERATURA °C

La Tabla 6.14. nos muestra la reducción de viscosidad producida en el reactor de nitración, seguidamente hallaremos el tiempo de residencia necesario en el reactor de digestión para conseguir una nitrocelulosa de 1/4 de segundo de viscosidad (usando el Gráfico 6.7)

TABLA 6.14.

ALTERNATIVA	θ HORAS
1	7.67
2	7.58
3	8.00
4	7.00
5	7.50
6	7.75
7	7.75
8	7.00
9	7.50
10	6.00 *
11	6.75
12	7.00

* Alternativa óptima menor
Tiempo de residencia.

Fijado el tiempo de residencia necesario para obtener nitrocelulosa de 1/4 seg; calcularemos el volúmen del reactor.

Tiempo de residencia : 6 horas.
 Reacción de Baño : 30:1
 Alimentación : 1692 Kgr/h.
 VOLUMEN = $\frac{6 \times 1692}{1}$ = 10.152 lt.

Este volúmen de reactor lo podemos conseguir con diferentes diámetros.

Haremos una optimización del diámetro del reactor, tomaremos como restricción inferior 3.5 pulgadas, esto debido a que un menor diámetro podría traer problemas de obstrucción.

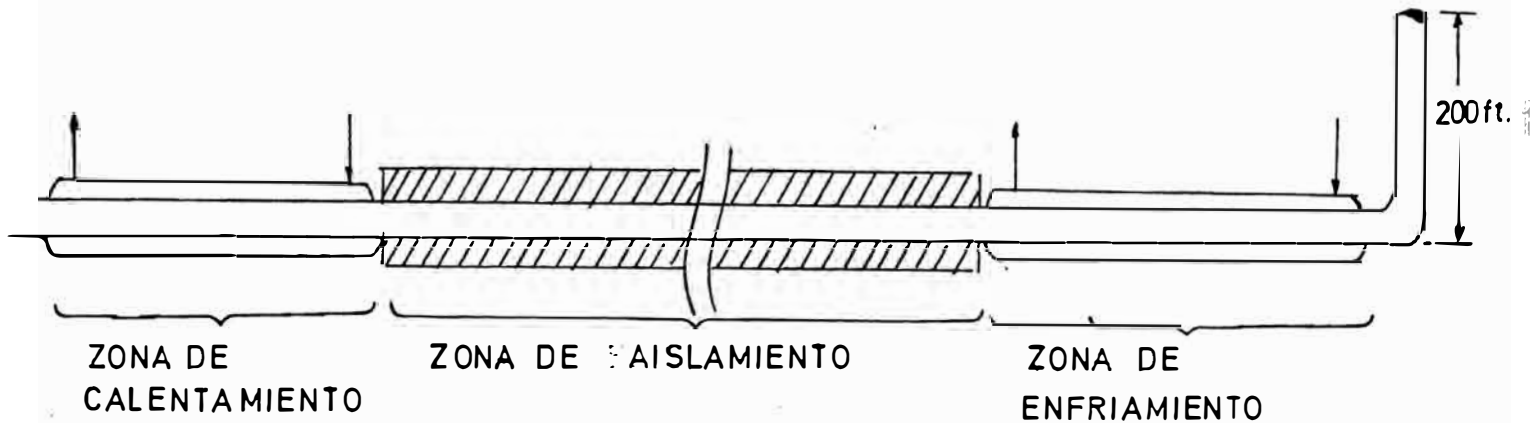
Como límite superior 8 pulg. debido a que con un diámetro de tubería mayor podría formarse zonas de estacionamiento, y un gradiente demasidado alto de temperatura.

Los costos que influenciarán en la optimización serán el costo de tubería, y el costo de aislamiento.

A - COSTO DE TUBERIA.

DIAMETRO SCH40 pulg.	LONGITUD PIES	COSTO POR PIE	COSTO TOTAL
3.5	5218.0	3.16	16488.88
4.0	4049.5	3.45	13970.78
5.0	2579.0	4.00	10316.00
6.0	1785.6	4.51	8053.06
8.0	995.1	5.46	5436.21

REACTOR



ZONA DE CALENTAMIENTO

$$F = 1692 \text{ Kw/h.}$$

$$\text{VAPOR} = 250 \text{ psia}$$

$$T_S = 401^\circ\text{F}$$

$$AH_r = 825.1 \text{ BTU/lb}$$

$$U = 50 \text{ BTU/h ft}^2\text{°F.}$$

Calor necesario para alcanzar 330°F.

$$Q = mcp\Delta T = \frac{1692}{0.454} (330 - 77) = 942899 \text{ BTU/h}$$

$$\text{LMTD} = 166.65^\circ\text{F.}$$

$$\text{AREA} = \frac{Q}{U \cdot \text{LMTD}} = \frac{942899}{50 \times 166.65} = 113.16 \text{ ft}^2$$

LONGITUD :

$$L_1 = \frac{A}{\pi D} = \frac{113.16}{\pi \cdot D} \dots (I)$$

ZONA DE ENFRIAMIENTO.

Calor retirado:

$$Q = mCp\Delta T$$

$$Q = 402502.2 \text{ BTU/h}$$

$$\text{Area: } \frac{Q}{U \text{ LMTD}} = \frac{402,502.2}{46 \times 64.36} = 135.95 \text{ ft}^2$$

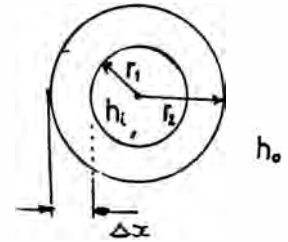
$$L_3 = \frac{A}{\pi D} = \frac{135.95}{\pi D} \dots\dots(\text{II})$$

ZONA DE AISLAMIENTO.

Calor que podemos perder

$$Q = mC_p \Delta T = \frac{1692}{0.454} (330.212)$$

$$Q = 439770.9 \text{ BTU/h.}$$



Coeficiente global de transferencia de calor.

$$L_1 = \frac{1}{\left(\frac{r_2}{r_1} + \frac{r_2 \ln r_2/r_1}{K_1} + \frac{1}{h_o} \right)}$$

$$K_1 = 0.03 \text{ BTU/hft}^\circ\text{F} \text{ para lana de vidrio}$$

$$h_o = 2 \text{ BTU/hft}^2\text{F}$$

$$h_i = 50 \text{ BTU/hft}^2\text{F}$$

$$U = \frac{1}{\frac{\Delta x + r_1}{50 r_1} + \frac{\Delta x + r_1}{0.03} \ln \frac{\Delta x + r_1}{r_1} + 1/2} \dots\dots(\text{III})$$

Δx = espesor de aislamiento

$$Q = U \pi D L_3 (T_o - T_{oo})$$

$$Q = U \pi 2 r_1 (194) = 439770.9$$

Considerando eficiencia 80%

Calor que podemos perder:

$$351,816.7 = U \pi 2 r (194) \dots\dots(\text{IV})$$

$$L_1 + L_2 + L_3 = L_T \dots\dots(\text{V})$$

PROCEDIMIENTO DE CALCULO:

Para un diámetro de tubería dado, con las ecuaciones I, II calculamos las longitudes de la zona de calentamiento y de enfriamiento, con el tiempo de residencia obtenemos la longitud total del reactor, y con la ecuación V podemos calcular la longitud de la zona aislada.

Para calcular el espesor de aislamiento usamos la ecuación III y IV, así mismo un valor de espesor de aislamiento, para un diámetro ya fijado del reactor, y comprobamos si cumple la igualdad IV, si no es así probamos otro valor hasta que cumpla con la ecuación, y finalmente para cada diámetro de reactor tenemos un espesor de aislamiento y podemos calcular su costo.

TABLA 6.15.

\emptyset SCH40	$\emptyset i$	L_T ft	L_1 ft	L_3 ft	L_2 ft	Ax pulg.	\$/ ft tubo	COSTO TOTAL.
3.5	3.548	5218.03	121.83	146.36	4949.8	4.5"	10	5248.03
4	4.026	4049.51	107.36	128.98	3813.17	4.0"	0.8	3239.60
5	5.047	2579.02	85.64	102.89	2390.5	3.5"	0.8	2063.2
6	6.065	1785.57	71.27	85.62	1628.7	3.0	0.7	1249.89
8	7.981	995.08	54.16	65.05	875.8	2.0	0.6	597.04

COSTO DEL REACTOR:

DIAMETRO	COSTO DE TU- BERIA	COSTO DE AISLAMIENTO	COSTO TO- TAL.
3.5	16488	5218	21706
4.0	13971	3239	17210
5.0	10316	2063	12379
6.0	8053	1249	9302
8.0	5436	597	*6033

* Costo mínimo

DIMENSIONES DEL REACTOR:

Longitud Total: 995 pies
 Long. de la zona de calentamiento: 54 pies.
 Long. de la zona de enfriamiento : 65 pies
 Long. de la zona aislada : 876 pies
 Aislado con lana de vidrio-Espes : 2 pulg.
 Temperatura Promedio : 130°F.

El reactor de digestión debe tener la flexibilidad para obtener diferentes grados de viscosidad; como el tiempo de residencia está fijado por el diseño, debemos trabajar a diferentes temperaturas para conseguirlo.

En el gráfico se muestra la temperatura promedio en el reactor para producir diferentes grados de viscosidad de nitrocelulosa comercial, con 6 horas de tiempo de residencia.

6.2.2.2. EQUIPO DE DESHIDRATACION.

La nitrocelulosa que se obtiene del proceso de estabilización en el reactor tubular se encuentra humedecida con agua. Como la nitrocelulosa se expende comúnmente humectada con alcohol etílico, es necesario reemplazar el agua por medio de etanol. Con esta finalidad se propone un esquema de tratamiento de la nitrocelulosa proveniente del estabilizado en contracorriente con alcohol etílico en donde se tienen flujos equimolares entre etapas.

Cada etapa está constituida de un tornillo transportador sumergido en un recipiente que contiene alcohol suficiente para efectuar una humectación homogénea, a la salida del cual la nitrocelulosa es exprimida mediante un par de rodillos pasando a la etapa siguiente por medio de una cadena de transporte. La solución de etanol, a su vez, es desfogada y conducida a la etapa anterior. El alcohol que deja la primera etapa (punto de entrada de la nitrocelulosa al sistema) es conducido a una columna de destilación en donde se le recupera llevándola a la concen

tracción requerida para su ingreso a la última etapa (punto de salida de la nitrocelulosa deshidratada).

Condiciones.

$$(N_C)_{seca} = 54.58 \text{ Kg/hr.}$$

$$\text{Humedad} = 0.30$$

$$(N_C)_{húmeda} = \frac{54.78}{0.70} = 77.97 \text{ Kg/h.}$$

$$L = 77.97 - 54.58 = 23.39 \text{ Kg/h}$$

$$W_{Máx.} = 0.04(N_C)_h = 0.04 \times 77.97 = 3.1188 \text{ Kg/Hr.}$$

$$E_{mín} = 23.39 - 3.1188 = 20.2712 \text{ Kg/h.}$$

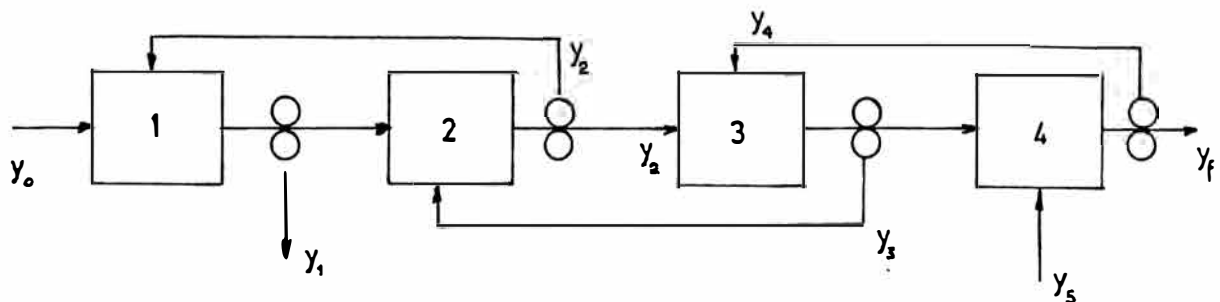
$$Y_{f_{mín}} = \frac{20.2712}{23.39} = 0.866661 \text{ w/w}$$

Esto permite fija $Y_f = 0.868 \text{ w/w}$.

Deseando una relación líquido/sólido ≈ 2

$$S = 170.0 \text{ Kg/hr.}$$

BALANCE DE MASA



Ecuación genérica para la etapa n:

$$S Y_{n+1} + L Y_{n-1} = S Y_n + L Y_n = (S+L) Y_n$$

$$\text{Etapa 1: } 110 Y_2 + 23.39 Y_0 = 133.39 Y_1$$

$$\text{Como } Y_0 = 0 : 110Y_2 = 133.39 Y_1$$

$$\text{Etapa 2: } 110Y_3 + 23.39Y_1 = 133.39Y_2$$

$$\dots 110Y_3 + 23.39Y_1 = 133.39 \left(\frac{133.39}{110} \right) Y_1$$

$$Y_3 = \frac{Y_1}{110} \left(\frac{133.39^2}{110} - 23.39 \right)$$

$$\text{Etapa 3: } 110Y_4 + 23.39Y_2 = 133.39Y_3$$

$$110 \times 0.87 + 23.39 \left(\frac{133.39}{110} \right) Y_1 = \frac{133.39}{110}$$

$$\left(\frac{133.39^2}{110} - 23.39 \right) Y_1$$

$$Y_1 = 0.6848 \text{ w/w}$$

$$Y_2 = 0.8304 \text{ w/w}$$

$$Y_3 = 0.8614 \text{ w/w}$$

$$\text{Etapa 4: } 110Y_5 + 23.39Y_4 = 133.39Y_1$$

$$Y_5 = 0.8694 \text{ w/w.}$$

Este es el número máximo de etapas que puede emplearse para cumplir con las condiciones establecidas. Por otro lado, si se emplean menos etapas, el alcohol que resulta de la deshidratación presenta una concentración (Y_1) sumamente baja, lo cual no es favorable en lo relacionado al diseño de la columna de recuperación de etanol.

6.2.2.3. COLUMNA DE DESTILACION PARA LA RECUPERACION DE ETANOL.

La columna es alimentada con la solución de alcohol

residual del tratamiento de deshidratación de la ni
trocelulosa.

Como en este proceso parte del etano es acarreado -
por la nitroceluosa, es necesario proveer una reposición
de alcohol fresco, el cual se encuentra dis
ponible con una concentración de 0.95 w/w. Con es
tos datos es posible establecer la cantidad de alco
hol de reposición y la concentración de la corrien
te de destilado en la columna de recuperación.

BALANCE DE MASA.-

En el tanque de almacenamiento se cumple:

$$D + M = S$$

$$DXD + MxM = S xS$$

Considerando una recuperación total de alcohol .

$$DXD = FZF$$

$$DXD = 110.0 \times 0.6848 = 75.328 \text{ Kg/hr.}$$

$$M = \frac{SX_S - DXD}{X_M}$$

$$M = \frac{110.0 (0.8694) - 75.328}{0.95} = 21.375 \text{ Kg/h}$$

$$D = S - M = 110.0 - 21.375 = 88.625 \text{ Kg/h}$$

$$X_D = \frac{FZF}{D} = \frac{75.328}{88.625} = 0.8450 \text{ w/w}$$

Fracción vaporizada de la alimentación

Por un balance de masa.

$$FZF = V_Y + L_X$$

y como

$$K_1 = \frac{Y}{x}$$

$$K_2 = \frac{1-Y}{1-x}$$

para una base $F = 10 \text{ Kg/hr.}$

$$V_m = \frac{Z_F \left(\frac{K_1 - K_2}{1 - K_2} \right) - 1.0}{K_1 - 1.0}$$

Del balance de energía.

$$V_{hF} = V_H + L_h$$

de donde, para $F = 1.0 \text{ Kg/hr.}$ se deduce

$$V_h = \frac{h_F - H}{H - h}$$

Ambas relaciones deben ser satisfechas simultáneamente, es decir ambos cálculos de la fracción vaporizada deben conducir al mismo resultado.

Se observa que cuando $x = 0.65 \text{ w/w}$ se tiene $T \approx 80^\circ\text{C}$, y como $T_F = 25^\circ\text{C}$, la alimentación se encuentra subenfriada. Dado que en el rango $0.65 < x < 0.73$ la temperatura permanece prácticamente constante.

$$C_{p1} = C_p \text{ etanol} = 0.68 \text{ cal/gr}^\circ\text{C}$$

$$C_{p2} = C_p \text{ agua} = 1.0 \text{ cal/gr}^\circ\text{C}$$

$$\lambda_1 = \lambda \text{ etanol} = 205 \text{ cal/gr.}$$

$$\lambda_2 = \lambda \text{ agua} = 441.51 \text{ cal/gr.}$$

y puede tomarse como base para las entalpías $T_b = 25^\circ\text{C}$.

Por tanteos se obtiene.

$$x = 0.702 \text{ w/w} \quad Y^* = 0.8231 \text{ w/w}$$

$$\begin{aligned}
 1-X &= 0.298 \text{ w/w} & 1-Y^* &= 0.1729 \text{ w/w} \\
 V_m &= 0.142 & V_h &= -0.139
 \end{aligned}$$

En donde los valores de V_m y V_h son lo suficientemente cercanos para considerarlos iguales.

Relación de Reflujo externo.

El punto (0.702,0.823,) corresponde a la intersección de la línea que con la curva de equilibrio y a través de él y del punto (0.8450,0.8450) correspondiente al destilado pasa una línea cuyo intercepto con el eje de ordenadas del diagrama y vs. x es:

$$Y_{\min} = \frac{X_D}{R_{\min}+1} = 0.71559$$

de donde

$$R_{\min} = 0.181$$

Considerando $R_{op}/R_{\min} = 1.2$ se tiene

$$R_{op} = 1.1(0.181) = 0.2172$$

Línea de Operación, Zona de rectificación.

Conocida la relación de reflujo externo

$$Y_{op} = \frac{X_D}{R_{op}+1} = \frac{0.8450}{0.2172+1} = 0.6942$$

Correspondiente al intercepto de la línea de operación de la zona de rectificación, cuya pendiente es

$$\frac{L}{G} = \frac{R}{R+1} = \frac{0.2171}{0.2172+1} = 0.1784$$

Línea de Operación, zona de despojamiento.

Habiendo sido considerado que la recuperación de etanol sería esencialmente completa, la línea de operación de la zona de despojamiento, para fi - nes prácticos, pasa por el origen de coordenadas y para conocer su pendiente sólo debe determinar se el punto de intersección de la línea de opera ción de la zona de enriquecimiento con la línea- q.

$$\text{Línea } q : y = -4.8215 + 8.0407X$$

$$\text{L.op. env ; } y = 0.6942 + 0.1784X$$

$$I = (0.70153, 0.81933)$$

$$\bar{L} = \frac{0.81933}{0.70153} = 1.1679$$

$$\bar{G} = 0.70153$$

Flujos internos.

De la definición de la relación de reflujo exter - no $L = DR = 0.2172(88.625) = 19.25 \text{ Kg/hr.}$

Además de las líneas de operación en rectifica - ción. $G = \frac{L}{0.1784} = \frac{19.25}{0.1784} = 107.90 \text{ Kg/hr.}$

De la pendiente de la línea q.

$$\frac{q}{q - 1} = 8.0407$$

$$q = \frac{8.0407}{8.0407 - 1} = 1.142$$

y como

$$q = \frac{\bar{L} - L}{F}$$

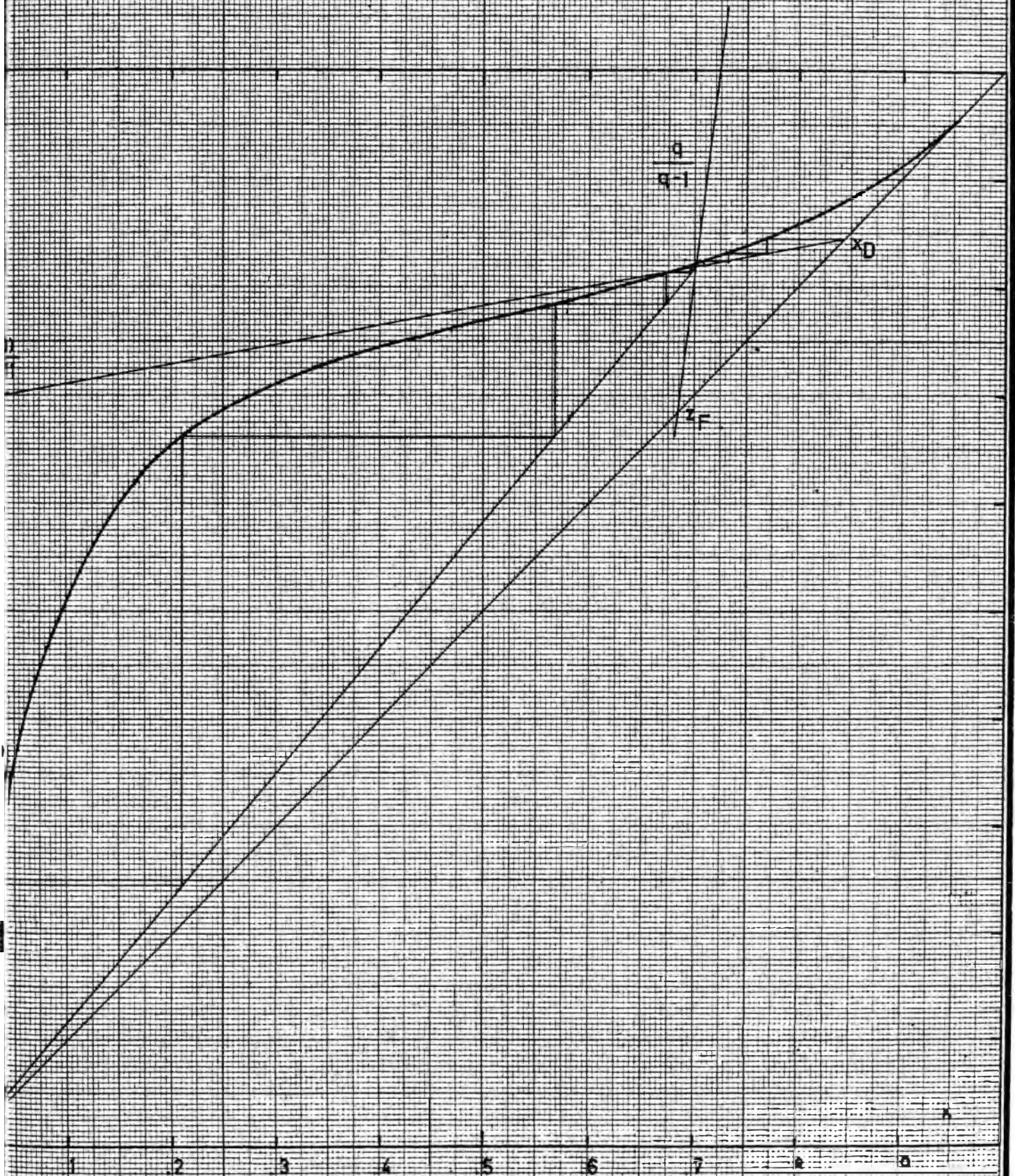


FIG. 6.15. DIAGRAMA McCABE-THIELE
CONCENTRACION DE ETANOL

se deduce.

$$\bar{L} = L + qF = 19.25 + 1.142 (110) = 144.87 \text{ Kg/hr.}$$

De la línea de operación de la zona de agotamiento

$$\bar{G} = \frac{\bar{L}}{1.1679} = \frac{144.87}{1.1679} = 124.05 \text{ Kg./hr.}$$

Vapor en Cielo Abierto.

Aún cuando el uso de vapor directo hace necesaria la instalación de un número mayor de platos en la columna, evita el uso del hervidor así como permite el uso de vapor de menor presión para el calentamiento.

Empleando vapor de agua sobrecalentado.

$$\bar{G} = V \left(1 + \frac{H_v - H}{\lambda} \right)$$

Como la columna opera a presión atmosférica.

$$H = 1150.7 \text{ BTU/lb.} \quad \lambda = 969.59 \text{ BTU/Lb.}$$

y empleando vapor de 30 psia.

$$H_v = 1164.0 \text{ BTU/lb.}$$

de modo que

$$V = \frac{124.05}{1 + \frac{1164.0 - 1150.7}{969.59}} = 122.37 \text{ Kg/hr.}$$

Del balance de masa en el fondo de la columna.

$$\bar{L} + V = \bar{G} + W$$

$$W = 144.87 + 122.37 - 124.05 = 143.19 \text{ Kg/hr.}$$

Diámetro

Para un estimado preliminar.

$$D_a = \frac{\sqrt{Q \text{ (BTU/Hr)}}}{350000} \text{ (pie)}$$

Siendo la carga térmica involucrada la correspondiente a los fondos de la columna.

$$Q = \bar{G}\lambda$$

$$= \left(\frac{124.05}{0.454}\right) 969.59 = 264,928.7 \text{ BTU/hr.}$$

$$D_a = \frac{(264,928.7)^{0.5}}{350,000} = 0.87 \text{ pie}$$

Redondeando

$$d = 1.0 \text{ pie.}$$

valor que permite fijar las características de los platos:

t	= 6 pulg.	espaciamiento entre platos
l	= 0.078 pulg	espesor del plato
d _h	= 0.125 pulg	diámetro de los agujeros
p	= 0.5 pulg.	paso triangular
w	= 0.6 pie	longitud del vertedero
Z _L	= 0.8 pie	longitud del recorrido
Z _m	= 0.8 pie	ancho promedio del recorrido
hw	= 0.75 pulg.	altura del vertedero
ha	= 0.375 pulg	profundidad de la bajante- por debajo del nivel de la pestaña del plato sigte.
a _p	= 0.1085 pulg ²	área de paso
ah	= 0.01227 pulg ²	área de una perforación.

$$\begin{aligned}
 A_t &= 0.7854 \text{ pie}^2 && \text{sección transversal de la torre} \\
 A_d &= 0.04125 \text{ pie}^2 && \text{área de la bajante} \\
 A_n &= 0.74415 \text{ pie}^2 && \text{área normal del flujo de vapor.} \\
 A_a &= 0.6A_t = 0.4712 \text{ pie}^2 && \text{área activa} \\
 \frac{a_h}{2at} &= 0.05655 && \text{fracción perforada del área activa} \\
 A_h &= \frac{a_h}{2at} A_a = 0.02664 \text{ pie}^2 && \text{área de las perforaciones}
 \end{aligned}$$

Funcionamiento de los platos.

1. Cresta líquida, h_1

$$\left(\frac{w}{w_{eff}}\right)^{2/3} = f(h_1, \frac{w}{d})$$

$$h_1 = 5.38 \left(\frac{w}{w_{eff}}\right)^{2/3} \left(\frac{q}{w}\right)^{2/3}$$

2.- Caída de presión seca, h_D

$$C_o = 1.09 \left(\frac{dh}{l}\right)^{0.25}$$

$$V_h = \frac{G_v}{A_h}$$

$$N_{Reh} = \frac{P_G d h V_h}{u_g}$$

$$h_D = 12 C_o \frac{V_h^2 P_G}{2g P_L} \left[0.40 \left(1.25 - \frac{A_h}{A_n} \right) + \frac{4f l}{dh} + \left(1 - \frac{A_h}{A_n} \right)^2 \right]$$

3.- Carga hidráulica, h_L .

$$V_a = \frac{G_v}{A_a}$$

$$h_L = 0.24 + 0.725 h_w - 0.29 h_w V_a P_G^{0.5} + 4.48 \left(\frac{q}{Z}\right)$$

4.- Caída de presión residual, h_R .

$$h_R = 0.06 \frac{r'}{P_L d h}$$

5.- Caída total de presión de gas, h_G .

$$h_G = h_D + h_L + h_e$$

6.- Caída de presión a la entrada de líquido, h_2

$$A_{da} = \left(\frac{h_w - h_a}{12}\right) w$$

$$h_2 = 0.558 \left(\frac{q}{A_{da}}\right)^2$$

7.- Presión en la bajante, h_3

$$h_3 = h_G + h_z$$

8.- Condición de inundación.

$$H = h_w + h_1 + h_3$$

$$f_c = \left(\frac{L'}{G'}\right) \left(\frac{P_G}{P_L}\right)^{0.5}$$

$$a = 0.0062t + 0.0385$$

$$b = 0.00253t + 0.05$$

$$C_F = \left(a \log \frac{1}{f_c} + b\right) \left(\frac{r'}{20}\right)^{0.2} \left[\frac{5Ah}{An} + 0.5\right]$$

$$V_F = C_F \frac{(P_L - P_G)^{0.5}}{P_G}$$

$$V = \frac{Gr}{An}$$

$$f_c = \frac{V}{V_F}$$

9.- Velocidad de goteo, Whw .

$$\frac{V_{hw} M_G}{r_{ge}} = 292 (10^{-4}) \left(\frac{M_G^2}{r_{gc} P_G d' n} \frac{P_L 10^5}{P_G} \right)^{0.379} \left(\frac{1}{dh} \right)^{0.293}$$

$$\left(\frac{2Aad'h}{\sqrt{3p'3}} \right) \frac{2.8}{(Z_L / d'h)^{0.724}} \quad f_w = \frac{V_{hw}}{V_h}$$

10.-Fracción arrastrada, E

$$E = f (f_v, f_c)$$

11.-Tiempo de residencia en la bajante, θ_d

$$v = Ad \left(\frac{t + hw}{12} \right)$$

$$\theta_d = \frac{v}{q}$$

		PLATO DE TOPE	PLATO DE FONDOS
L	kg/hr	19.25	144.87
G	kg/hr	107.90	124.05
P_L	lb/pie ³	49.64	59.88
P_G	lb/pie ³	0.09005	0.038
r'	dinas/cm	20.0	58.6
M_G	cp	0.0109	0.0125
q	pie ³ /seg	0.0002373	0.00148
G_v	pie ³ /seg	0.73313	1.99767
h_1	pulg	0.0276	0.10
h_D	pulg	0.4530	1.1727
h_L	pulg	0.6835	0.6123
h_R	pulg	0.1934	0.4778
h_G	pulg	1.3299	2.2628

h_2	pulg	0.0001	0.0035
h_3	pulg	1.3300	2.2663
H	pulg	2.1076	3.1163
f_F		0.2418	0.3849
f_w		0.0853	0.1221
E		0.0030	0.0080

Eficiencia de los Platos.

- 1.- Número de unidades de transferencia en fase gaseosa, Nt_G .

$$Nt_G = \frac{0.776 + 0.116hw - 0.290VaP_G^2 + 9.72(q/Z_L)}{NSc_G^{0.5}}$$

- 2.- Número de unidades de transferencia en fase líquida, Nt_L

$$\theta_L = \frac{2.31 (10^{-5}) h_L Z Z_L}{q}$$

$$Nt_L = 7.31(10^5) D_L^{0.5} (0.26VaP_G^{0.5} + 0.15) \theta_L$$

- 3.- Número total de unidades de transferencia basado en la fase gaseosa, Nto_G .

$$\frac{1}{Nto_G} = \frac{1}{Nt_G} + \frac{M_G}{L} \frac{1}{Nt_L}$$

- 4.- Eficiencia puntual basada en la fase gaseosa, EOG

$$EOG = 1 - e^{-Nto_G}$$

- 5.- Eficiencia Munpurce basada en la fase gaseosa ,

E_{MG} .

$$D_E = \left[0.774 + 1.026Va + 67.2 \left(\frac{q}{Z_L} \right) + 0.900hw \right]$$

$$N_{Pe} = \frac{Z_L^2}{D_E \theta_L}$$

$$\nu = \frac{N_{Pe}}{2} \left[\left(1 + \frac{4mG}{L} \frac{E_{OG}}{N_{Pe}} \right)^{0.5} - 1 \right]$$

$$\frac{EMG}{E_{OG}} = \frac{1 - e^{-(n+N_{Pe})}}{(n+N_{Pe}) \left(1 + \frac{\eta+N_{Pe}}{\eta} \right)} + \frac{e^n - 1}{n \left(1 + \frac{n}{n+N_{Pe}} \right)}$$

6.- Eficiencia Murphree basada en la fase gaseosa corregida por arrastre, $EMGE$.

$$EMGE = \frac{EMG}{1 + \frac{EMG \left(\frac{E}{1-E} \right)}$$

	PLATO DE TOPE	PLATO DE FONDO
N_{tG}	1.0764	0.6112
N_{tL}	100.44	25.098
N_{tOG}	1.0414	0.5151
E_{OG}	0.6470	0.4025
E_{MG}	0.9298	0.8855
E_{MGE}	0.9272	0.8792

Se emplearán estos valores de eficiencia como representativos de cada una de las zonas de la columna, es decir de las zonas de rectificación y de agotamiento, respectivamente.

Diagrama de McCabe-Thiele.

En la Fig.6.15. se muestra la construcción del diagrama de McCabe-Thiele con la determinación del número de platos ideales necesarios para alcanzar una composición $K=0.003w/w$ en la corriente de fondos, debido a la dificultad para continuar hacia concentraciones menores, siendo el número de platos ideales.

$$m^* = 9$$

Con la alimentación ingresando en el plato.

$$n_F^* = 4$$

El número de platos reales es, por lo tanto,

$$n = \frac{4}{0.9272} = 5$$

$$m = \frac{5}{0.8792} = 6$$

$$n + m = 11$$

siendo el ingreso de la alimentación en el plato

$$n_F = 5$$

Número óptimo de platos.

Es conocido el hecho de la disminución de la composición de la corriente de fondos, y por tanto de la pérdida de alcohol, aumentando el número de platos en la zona de agotamiento, aunque esto incrementa el costo fijo construido. Resulta, por ende,

necesario determinar el número óptimo en la columna
 Fijando una altura $h_T = 1.5$ pie por encima del plato
 de tope, $h_B = 2.5$ pie por debajo del plato de fon -
 dos, y $h_A = 0.5$ pie altura adicional en el plato de
 alimentación, la altura de la columna es.

$$H' = (11-1)(0.5) + 2.5 + 1.5 + 0.5 = 9.5 \text{ pie}$$

Considerando que la pared de la columna tenga un es
pesor $e = 3/16$ " y que los casquetes sean semiesférii
cos, el volumen de material empleado en su construcci
ón es.

$$\begin{aligned} V_0 &= (\bar{r} d^2 + x d H') e \\ &= r d e (d + H') = \frac{r}{16} \left(\frac{3}{16} \right) \left(\frac{1}{12} \right) (+) (1+9.5) = 0.5154 \\ &\text{pie}^3 \end{aligned}$$

El volúmen de material empleado en los platos es:

$$\begin{aligned} V_1 &= (m+m)(1) \frac{\pi d^2}{4} \\ &= \frac{11(0.078)}{12} \frac{\pi}{4} (1)^2 = 0.0562 \text{ pie}^3 \end{aligned}$$

Empleando acero como material de construcción.

$$\rho_m = 499.2 \text{ lb/pie}^3$$

$$w_e = (499.2)(0.5154 + 0.0562) = 285.32 \text{ lb}$$

Con este peso de material, su costo (Enero 1981)

$$\text{es } C_1 = 1561.0 \text{ soles/lb.}$$

y el costo de la columna es.

$$C_c = (285.32)(1561.0) = 445,385.00 \text{ Soles}$$

El costo de cada plato adicional es

$$\begin{aligned} C_p &= C_1 \rho_m \pi d \left(e t + \frac{d l}{4} \right) \\ &= (1561.0)(499.2) (1) \left(\frac{3}{16} \right) \left(\frac{1}{12} \right) 0.5 + \frac{(1)(0.0078)}{(4)(12)} \end{aligned}$$

= 23,104.0 soles/plato.

Por otro lado, la pérdida de alcohol es

$$w_a = (143.09)(0.003)(24)(300) = 3,090.75 \text{ kg/año}$$

a un precio

$$C_2 = 1,000 \text{ soles/kg.}$$

Con lo que el monto de la pérdida es

$$C_a = (1000)(3,090.75) = 3'090,750.0 \text{ Soles/año}$$

En esta zona de la columna

$$(N-m)^* = \frac{\log \frac{x_m}{x_w} (1-\bar{A}) + \bar{A}}{\log(1/\bar{A})}$$

Siendo m el número de platos determinados mediante el método de McCabe-Thiele, x_m la composición correspondiente y $(N-m)^*$ el número de platos ideales necesarios para conseguir la concentración x_w cuando se emplea vapor en cielo abierto.

$$\bar{A} = \frac{\bar{L}}{mG} = 0.13053; \text{ factor de disorción.}$$

$$E_o = \frac{N-m}{(N-m)^*}; \text{ eficiencia global}$$

$$E_o = \frac{\log(1 + E_{MGE} (\frac{1}{\bar{A}} - 1))}{\log(\frac{1}{\bar{A}})} = 0.9455$$

$$x_w = \frac{x_m(1-\bar{A})}{(\frac{1}{\bar{A}})^{(N-m)^*} - \bar{A}} = \frac{0.00260841}{(7.6611)^{(N-m)^*} - 0.13053}$$

Estas relaciones conducen al ahorro en alcohol por la adición de platos a la columna.

$$Ra = 1,030'248,000 (0.003-xw)$$

y al ahorro neto anual

$$AN = 1,030'248,000(0.003-xw)-(N-m)2,310.4$$

Considerando una depreciación lineal en 10 años - sin valor de rescate

Si se desea que el ahorro neto diferencial sea no menor al valor de la inversión diferencial.

$$Zd = \frac{AND}{ID} = 1$$

queda fijado el límite para determinar el número - óptimo de platos.

N-m	(N - m)*	Xw	AN	Zd
1	0.9455	3.8782×10^{-4}	2'688,886	116.38
2	1.8910	5.5641×10^{-5}	2'987,213	12.91
3	2.8365	8.0926×10^{-6}	3.075,476	3.82
4	3.7820	1.1804×10^{-6}	3'080,287	0.21

De la tabla anterior se deduce que lo más conveniente es colocar tres platos adicionales.

$$N = 11+3 = 14 \text{ platos.}$$

$$Xw = 8.0926 \times 10^{-6}$$

$$Ic = 514,697 \text{ soles}$$

Pérdida P Alcohol = 8,338 soles / año.

CONDENSADOR DE TOPE.

La finalidad de este equipo de intercambio de calor es el proporcionar el reflujo externo necesario para el funcionamiento de la columna de destilación, a la cual ingresará como líquido saturado.

Se empleará un condensador de coraza y tubos en posición horizontal con agua como medio de refrigeración, condensando el vapor el por exterior de los tubos.

Carga Térmica y flujo de refrigerante.

La carga térmica es:

$$Q_c = G\lambda$$

y teniendo en cuenta que la diferencia entre los puntos de rocío y de burbúja es muy pequeña, se considerará constante la temperatura de condensación resultando aplicable el concepto de diferencia media logarítmica de temperaturas.

$$Q_c = (107.9)(258.7) = 27,913 \text{ Kcal/hr} = 110,766 \text{ BTU/hr}$$

$$t_i = 25^\circ\text{C}; \quad t_o = 40^\circ\text{C} \quad (\text{agua de refrigeración})$$

$$t_c = 39^\circ\text{C} \quad (\text{condensación.})$$

$$\text{LMTD} = \frac{40 - 25}{m \frac{79 - 25}{79 - 40}} = 46.1^\circ\text{C} = 83^\circ\text{F}$$

$$F_w = \frac{27,913}{(1)(40-25)} = 1861 \text{ Kg/hr.}$$

Estimación del área requerida.

Consiguiendo un coeficiente global de transmisión de calor

$$U_s = 30 \text{ BTU/hr pie}^2\text{°F}$$

Se requiere

$$A = \frac{110,766}{(30)(83)} = 44.48 \text{ pie}^2$$

que con tubos 3/4" ID y 8' L representa.

$$n = \frac{44.48}{(0.1707)(8)} = 33 \text{ tubos.}$$

Elección del Intercambiador.

Tipo de flujo 1-1

$d_s = 8 \text{ pulg.}$	diámetro interno de la <u>co</u> raza
$n_t = 37 \text{ tubos}$	número de tubos.
$d_o = 0.75 \text{ pulg.}$	diámetro externo de los - tubos.
$d_i = 0.652 \text{ pulg.}$	diámetro internos de los tubos
$L = 8 \text{ pie}$	longitud de los tubos.
$A_d = 48.95 \text{ pie}^2$	área disponible para inter <u>er</u> cambio.

Funcionamiento del Intercambiador.

1.- Carga másica por tubo, G_H

$$G_H = \frac{G}{L_{nt}}$$

$$= \frac{107.9}{(0.454)(7.75)(37)} = 0.8288 \text{ lb/hr. tubo pie}$$

2.- Coeficiente pelicular de condensación, h_o.

$$h_o = 534 \left(\frac{k^3 p^2}{u G_H} \right)^{1/3}$$

$$= (534)(0.012) \left[\frac{(48.048)^2}{(0.42)(2.42)(0.8288)} \right]$$

$$= 89.67 \text{ BTU/hr pie}^2 \text{ } ^\circ\text{F.}$$

3.- Coeficiente pelicular interno, referido al área exterior, h_{io}.

$$n = \frac{F_w}{n_t C(\text{sp-gr})}$$

$$= \frac{1861}{(37)(521)(1)} \left(\frac{0.3048}{0.454} \right) = 0.0648 \text{ m/seg.}$$

$$n_i = \frac{900(1.32 + 0.02t') u^{0.8}}{d_i a^2}$$

$$= \frac{900 [1.32 + (0.02)(32.5)] (0.0648)^{0.8}}{[(0.652)(0.3048)]^{0.2}}$$

$$= 274.36 \text{ kcal/hr m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$h_i = (274.36)(0.2048) = 56.19 \text{ btu/hrpie}^2 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$h_{io} = 56.19 \left(\frac{0.652}{0.750} \right) = 48.85 \text{ BTU/hr pie}^2 \text{ } ^\circ\text{F.}$$

4.- Coeficiente de ensuciamiento, h_D

Para este tipo de servicio

$$h_D = 300 \text{ BTU/hr pie}^2 \text{ } ^\circ\text{F.}$$

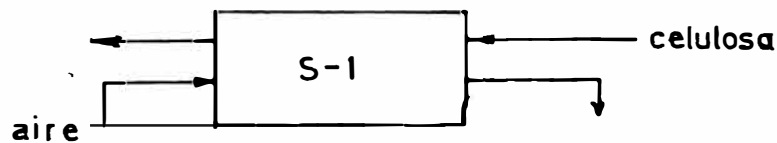
5.- Coeficiente global, Ud.

$$U_d = \left(\frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{io}} + \frac{1}{h_D} \right)^{-1}$$
$$= \left(\frac{1}{89.69} + \frac{1}{48.85} + \frac{1}{300} \right)^{-1} = 28.61 \text{ BTU/hrpie}^2\text{°F}$$

6.- Area requerida Ar.

$$A_r = \frac{Q}{U_d(\text{LMTD})}$$
$$= \frac{110,766}{(29.61)(83)} = 46.65 \text{ pie}^2$$

6.2.2.4. DISEÑO DEL SECADOR S-1



Condiciones de la celulosa.

Alimentación (30% de humedad)

$$T = 80^\circ\text{F}$$

$$C_p = 0.35 \text{ Br/lb}^\circ\text{F}$$

$$X_o = 0.428 \text{ lb agua/lb celulosa}$$

Descarga: = 158 lb/h de celulosa.

$$X_F = 0.1 \text{ lb H}_2\text{O/Lb. celulosa.}$$

$$T = 150^\circ\text{F.}$$

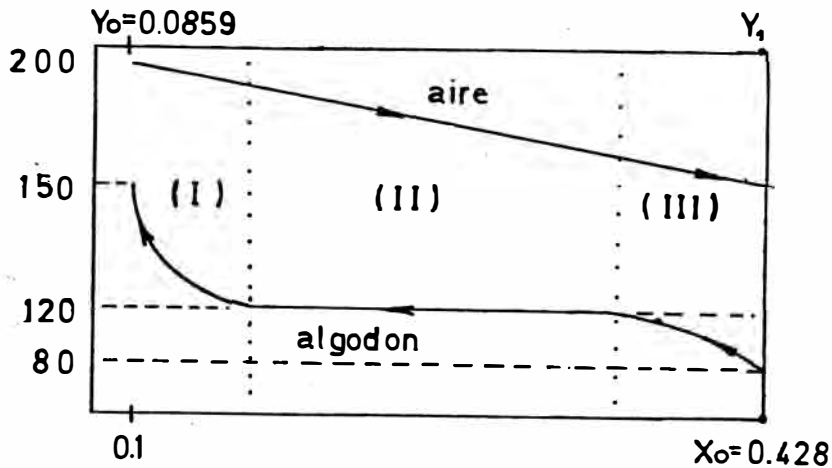
Condiciones del aire.

Alimentación 500 lb/h ft²

120 lb aire/lb sólido seco.

T = 200°F.

Temperatura de bulbo húmedo : 120°F.



Balance de Masa para calcular Y_1 ,

Agua en el sólido (entra - sale) = Agua en el aire
(entra-sale)

$$250 [0.428 - 0.1] = 250 \times 120(0.0589 - y_1)$$

$$Y_1 = \underline{0.0561 \text{ lb agua/lb aire seco.}}$$

Balance de Calor en la Zona I (Calentamiento de celulosa seca)

$Q = m_i C_p \Delta T =$ Calor perdido por el aire.

$$(m_{\text{Agua}} \times C_p + m_{\text{algodon}} C_p)(\Delta T) =$$

$$AH_{\text{aire}} \times (\text{Flujo aire seco})$$

$$(0.1 \times m_t \times 1 + m_t \times 0.35)(150 - 120) =$$

$$- AH_{\text{aire}} (120 \times \text{nit})$$

$$AH = 0.112 \text{ BTU/lb aire seco}$$

$$AH = -3.24 \text{ BTU/mol. aire seco.}$$

Para $T_1 = 200^\circ\text{F} \rightarrow H_1 = 32.40 \text{ BTU/lbmol aire seco}$

$$H_2 = 3240 - 3.24 = \underline{3236.7} \text{ BTU/lb mol aire seco}$$

En la zona (II) se produce la evaporación a H cte.

$$H_2 = 3236.7 \text{ BTU/lb mol aire seco.}$$

ZONA (III) (Calentamiento de la celulosa humeda)

Balance de Calor.

Calor ganado por la celulosa = calor perdido -
por el aire.

$$(mt \times 0.35 + mt \times 1 \times 0.48)(120-80) = AH_3 \times 120 \times mt$$

$$0.159 \frac{\text{BTU}}{\text{lb.}} = AH_3$$

$$AH_3 = 0.259 \times 28.96 = 7.5 \text{ BTU/lb.mol aire seco.}$$

Entalpía del aire a la salida : $H_4 = 3236.7 - 7.5 =$
 $3229.2 \text{ BTU/lb. mol aire seco.}$

$$H_4 = 3229.2 \text{ BTU/lb. mol de aire seco.}$$

Cálculo del Coeficiente de transferencia de calor .

Ecuación empírica para secado:

$$U = 0.0128 (Gv)^{0.2}$$

$$U = 0.0128 \times (500)^{0.8} = 1.846 \text{ BTU/h ft}^2 \text{ } ^\circ\text{F.}$$

Base: 1 pie^2 de área

Espesor de la Cama = $1/2$ pulg.

Sólidos.

$$\text{En } 1 \text{ ft}^2 = 0.7 \times 62.4 \times 1 \times \frac{0.5}{12} = 1.82 \text{ lb. de}$$

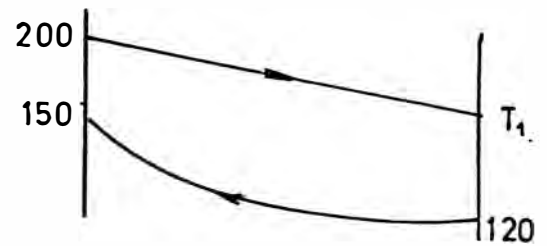
algodón seco.

* Tiempo requerido para el calentamiento de los Sólidos secos (ZONA I)

$$AH_I = 0.112 \text{ BTU/lb.}$$

$$\frac{0.112}{0.24} = 200 - T_v$$

$$T_v = 199.53^\circ\text{F.}$$



$$\text{LMTD} = \frac{(199.53 - 120) - (200 - 150)}{\ln \left(\frac{199.53 - 120}{200 - 150} \right)}$$

$$= 63.62^\circ\text{F.}$$

Calor ganado por los 1.82 lb. de algodón.

$$q = mC_p\Delta T = 1.82 (1 \times 0.75 \times 30 + 0.1 \times 1 \times 30)$$

$$q = 23.6 \text{ BTU}$$

$$(q/\theta) = UALMTD$$

$$\theta = \frac{q}{UALMTD} = \frac{23.6 \text{ BTU}}{1.864 \times 63.62}$$

$$\theta = \underline{0.199 \text{ horas.}}$$

Tiempo requerido para la zona de Evaporación (II)

$$q = (\text{Agua evaporada}) \lambda$$

$$q = 1.82 [0.428 - 0.1] \times \frac{17,100}{18} = 567.1 \text{ BTU}$$

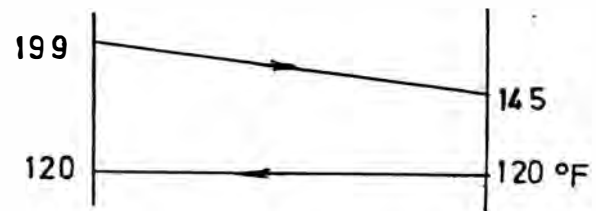
$$\text{LMTD} = \frac{(199.5 - 120) - (145 - 120)}{\ln \frac{199.5 - 120}{145 - 120}}$$

$$\text{LMTD} = 47.10$$

$$q/\theta = UALMTD$$

$$\theta_{II} = \frac{q}{UALMTD \times A} =$$

$$= \frac{567.1}{1.864 \times 47.10 \times 1} = 6.45 \text{ horas.}$$



Para 1 hora:

$$\begin{aligned} \text{libras de aire} &= 120 \text{ lb aire/lb s\u00f3lido seco} \times \\ & 79.24 \text{ lb s\u00f3lido seco/hora} \\ &= 9508.8 \text{ lb/h.} \end{aligned}$$

$$Y_D = 0.0859 \text{ lb agua/lb. aire seco.}$$

$$\text{libras de aire seco/ hora} = 8692 \text{ lb/h.}$$

$$\begin{aligned} \text{Energ\u00eda total/hora} &= 0.259 \text{ BTU/lb aire seco} \times \\ & 8692 \text{ lb. aire seco/hora} + \\ & \frac{567.7 \text{ BTU}}{1.82 \text{ lb.algodon seco}} \times \\ & 75.24 \times \text{ lb.algodon seco/hr} \\ & + 0.112 \text{ BTU/lb. aire seco} \times \\ & 86.92 \text{ lb aire seco/hor.} \end{aligned}$$

$$\text{Energ\u00eda total/hora} = 27941.5 \text{ BTU/hora.}$$

6.2.2.5. SECCION DE ACONDICIONAMIENTO DE LA CELULOSA PARA LA NITRACION.

La celulosa es tratada a 100°C con una soluci\u00f3n de HIDILOXIDO DE SODIO al 3%, para eliminarle las ce-
ras y otras impurezas org\u00e1nicas antes de ser nitra-
das.

Todas las unidades trabajan por lotes, haci\u00e9ndo -
una optimizaci\u00f3n para evitar los tiempos muertos ;
tenemos los siguientes tiempos de operaci\u00f3n en ca-
da unidad.

R-2 50 min.

S-1 50 min.

C-4 10 min.

L-2 20 min.

La producción de celulosa tratada es de 36 Kgr/hora.

a.- REACTOR R-2

Capacidad para tratar 30 Kgr. de celulosa por -
lote de 50 min.

Relación de Baño 50:1

Volúmen = 1500 lt.

Volúmen del reactor = 400 galones.

Material :ASI 304

b.- TANQUE DE LAVADO L-2

Tiempo de residencia : 20 min.

Relación de Baño 50:1

Volúmen : 1500 lt.

Volúmen : 400 galones.

Material : Acero

c.- CENTRIFUGA C-4

Flujo : 150 lt/min.

Diámetro : 20 pulgadas.

Material : ASI 304

d.- SECADOR S-1

Area = 320 pies²

6.2.2.6. OTROS EQUIPOS.

TANQUE DE LAVADO (L-1)

Tiempo de residencia	: 10 min.
Relación de Baño	: 50:1
Agua de Lavado	: 2730 Kgr/h.
Nitrocelulosa	: 54.6 Kgr/h.
Flujo Total	= 2784.6 lt/h.
Volúmen de trabajo	= 464.1 lt.
Volúmen del Tanque	= 150 Galones.
Material	= Acero.

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE ACIDO NITRICO (T-1)

Acido nítrico consumido	= 49.53 kgr/h.
Para una reserva de 30 días	
necesitamos	= 35661.6 Kgr.
Capacidad del Tanque de al	
macenamiento	= 50 Toneladas.
Volúmen del Tanque	= 8000 Galones.
Material	: ASI 304

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE ACIDO SULFURICO (T-2)

Acido sulfúrico consumido	= 75Kgr/h.
Para una reserva de 30 días	= 54,000 Kgr.
Volúmen del Tanque	: 10,000 Galones.
Material	: ACERO.

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE ALCOHOL (T-3)

Alcohol consumido : 21.37 kgr/h
Para una reserva de 30 días: 30772 kgr.
Volúmen del Tanque : 6000 galones.
Material : acero.

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE ALCOHOL DILUIDO (T-4)

Volúmen : 1000 Galones
Material : Acero

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE MEZCLA NITRANTE PARA
SER DESTILADO (T-5)

Volúmen necesario = 285.8 litros
Volúmen del Tanque = 300 Galones.
Material

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE MEZCLA NITRANTE FRESCA
(T-6)

Volúmen = 100 galones.
Material = ASI 304

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE ACIDO SULFURICO RESI -
DUAL (T-7)

Volúmen = 1000 Galones.
Material = Acero.

TANQUE DE MEZCLA DE NITROCELULOSA CON AGUA (M-1)

Tiempo de residencia : 5 min.

Relación de Baño : 50:1
Flujo : 2784.6 Kgr/h.
Volúmen del Tanque : 100 galones.
Material : Acero.

BOMBAS.

BOMBA PARA ACIDO NITRICO (P-1) (CENTRIFUGA)

Flujo = 8.12 galones /hora.
Q Diseño = 10 GPM
Head = 15 pies
Material = ASI 304

BOMBA PARA ACIDO SULFURICO (P-2) (CENTRIFUGA)

Flujo = 11.57 Galones /hora.
Q Diseño = 10 GPM.
Head = 15 pies.
Material - Acero.

BOMBA PARA MEZCLA NITRANTE (P-3) (CENTRIFUGA)

Flujo = 1750 kgr/hora.
Q Diseño = 10 GPM
Head = 15 pies.
Material = ASI 304

BOMBAS (P-5)(P-6)(P-7)

Head = 15 pies.
Q diseño = 10 GPM
Material = Acero

BOMBAS (P-8)(P-9)(P-10)

Head = 15 pies.
Q Diseño = 15 GPM
Material = ASI 340

BOMBA DE ALIMENTACION AL REACTOR TUBULAR (ROTATORIO)

Flujo = 1750 lt/h.
Q Diseño = 10 GPM
Material = Acero.

CENTRIFUGAS. (C-1)(C-2)(C-3)

Flujo = 150 litros/minutos.
Diámetro = 20 pulgadas.
Material = ASI 304.

6.2.2.7. ESPECIFICACIONES GENERALES DE LOS EQUIPOS MAYORES

REACTOR TUBULAR: R-3

Volúmen =
Diámetro =
Longitud: = 995 pies.

Zona de calenta-
miento (con va -
por en la chaque-
ta = 54 pies.

Zona de enfria -
miento(con agua-
en la chaqueta) = 65 pies

Zona aislada = 876 pies

- Lana de vidrio

- Espesor de 2"

Presión de trabajo: = 10/psia
Flujo másico = 1692 Kgr/hr.
Temperatura = (330°F a °F)
Material = Acero al carbono

UNIDAD DE DESHIDRATACION: DE-1

Sistema de cuatro tanques.

Volumen de cada tanque = 10 galones
Flujo de Alcohol = 110 Kgr/hora
Gusano sin fin para el transporte de sólidos
Material = Acero al Carbono.

COLUMNA DE DESTILACION PARA ALCOHOL: D-1

Número de Platos = 14
Diámetro = 1 pies
Altura = 10 pies
Material = Acero al carbono.

SECADOR : S-1

Longitud = 160 pies
Energía consumida = 27940 BTU/hr.
Ancho de la bandeja = 2 pies
Area = 320 pies²
Material = Acero al carbono.

6.3.0.0. ASPECTOS COMPLEMENTARIOS DE INGENIERIA.

Hemos considerados resaltar la importancia del sistema de control en el reactor de nitración esto es debido a que cada 36 horas debemos realizar el cambio total de mezcla nitrante debido a que se producen una acumulación de residuos orgánicos producto de la hidrólisis de la celulosa; este cambio de mezcla nitrante debe realizarse en el menor tiempo posible y en forma automática, para evitar desestabilizar la continuidad del proceso.

El sistema de control funciona de la siguiente manera:

- 1°- Un reloj que registra el tiempo transcurrido - en el reactor de nitración enviará una señal eléctrica al cumplirse el ciclo del tiempo de vida de la mezcla nitrante, esta señal eléctrica desconectará la alimentación de celulosa al reactor R-1.
- 2°- El reflujo y la alimentación de mezcla nitrante meva al reactor, continua por 12 minutos - que es el tiempo necesario para que la celulosa que se encuentra en el reactor alcance el grado de nitración deseado, y abandone al reactor.
- 3°- Transcurrido los 12 min. se enviará una señal eléctrica a la válvula solenoide V-1 (abriéndola) y accionará la bomba P-9 descargando la --

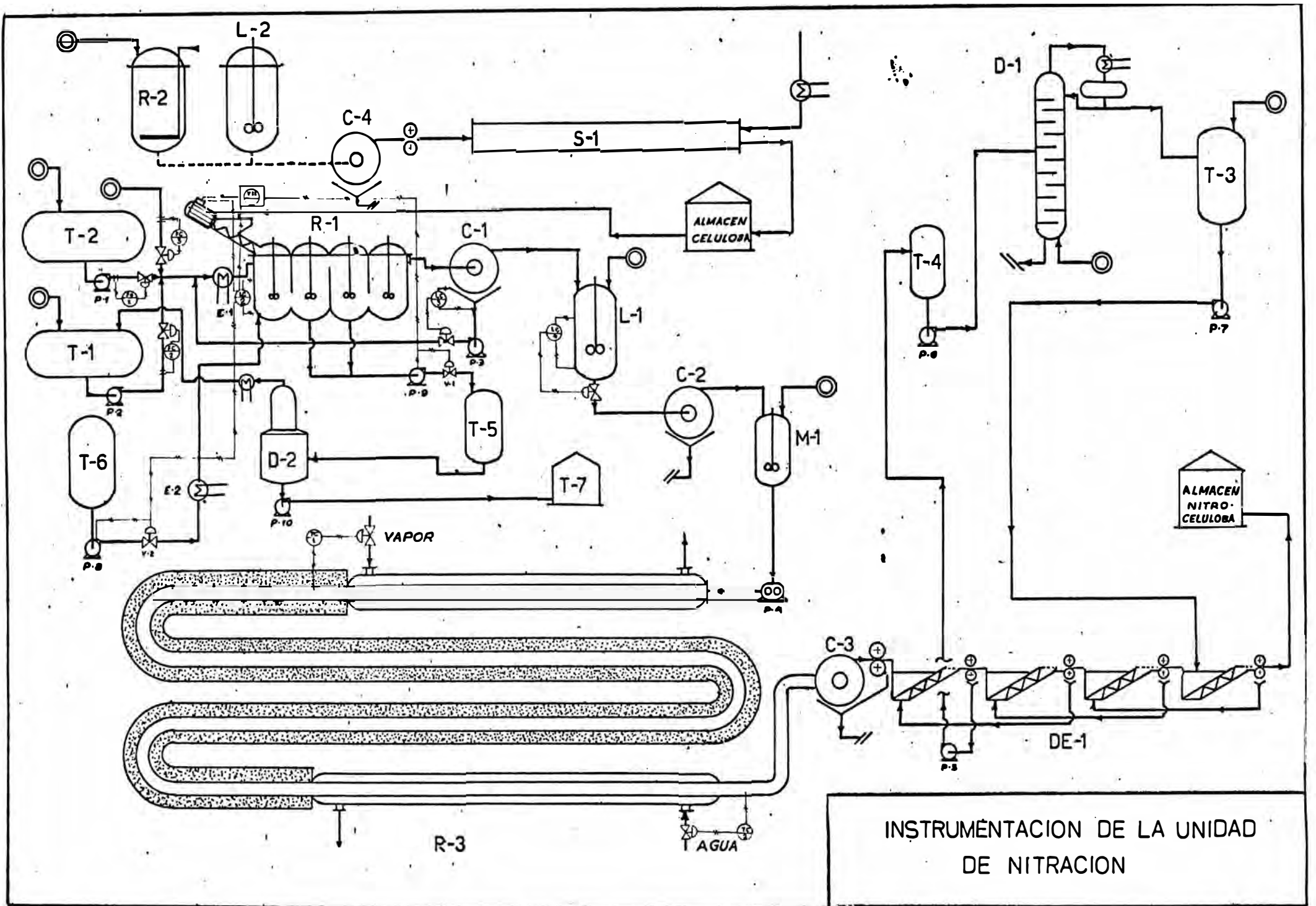
mezcla nitrante al tanque T-5 cuando se llegue a un nivel bajo en Reactor, se desconectará la bomba P-9 y cerrará la válvula V-1, la descarga se realiza en 3 minutos.

4°- En el instante en que se alcanza el nivel inferior del reactor mediante el control de nivel Lc-2 accionará la bomba P-8 y abrirá la válvula V-2 y se produce la carga de mezcla nitrante nueva hasta que se alcance el nivel superior, que desconectará la bomba P-8, cerrará la válvula V-2 y accionará la alimentación de celulosa, estando nuevamente en funcionamiento continuo.

Cuando se produce la descarga de la mezcla nitrante el nivel de líquido en la centrífuga disminuirá, haciendo que cierre la válvula del reflujó para evitar que cavite la bomba P-3.

Cuando se produce el cambio de mezcla nitrante dejará de trabajar el tanque de lavado L-1 y la centrífuga C-2, el Reactor Tubular continúa trabajando con agua pura, para evitar que la temperatura disminuya, y luego tener que esperar que transcurra un lapso de tiempo para recuperar el estado estacionario, o de otra manera se puede aprovechar esta interrupción para cambiar de temperatura en el reactión

tor de digestión con la finalidad de producir otro grado de nitrocelulosa.



INSTRUMENTACION DE LA UNIDAD DE NITRACION

CAPITULO VII
DETERMINACION DE LA INVERSION

7.1.0.0. ESTIMACION DE COSTOS DE EQUIPOS.

ITEM	DESCRIPCION	CAPACIDAD	COSTO
R-1	Reactor de nitración	53.8 GAL	7564
R-2	Reactor Batch	400 GAL	10867
R-3	Reactor Tubular	2770 GAL	14480
L-1	Tanque de Lavado	150 GAL	2556
L-2	Tanque de Lavado	400 GAL	4830
C-1	Centrífuga	20 PULG	4830
C-2	Centrífuga	20 PULG	4830
C-3	Centrífuga	20 PULG	4830
C-4	Centrífuga	20 PULG	4830
T-1	Tanque Ac. Nítrico	8000 GAL	3623
T-2	Tanque Ac. Sulfúrico	10000 GAL	10868
T-3	Tanque para Alcohol	6000 GAL	5555
T-4	Tanque para Alcohol	1000 GAL	2657
T-5	Tanque para mezcla nitrante	300 GAL	5602
T-6	Tanque mezcla nitrante	100 GAL	2898
T-7	Tanque para ac. residual	1000 GAL	2657
M-1	Tanque para mezcla	100 GAL	667
D-1	Columna de Destilación	330 libras	1200
E-2	Intercambiador de calor	50 pies ²	725
DE-1	Unidad de deshidratación	(4x10) GAL	1835

continúa.

ESTIMACION DE COSTOS DE EQUIPOS. (continuación)

S-1	Secador	320 pies ² .	9660
P-1	Bomba centrífuga	10GPM/15pies	761
P-2	Bomba centrífuga	10GPM/15pies	507
P-3	Bomba centrífuga	10GPM/15pies	761
P-5	Bomba centrífuga	10GPM/15pies	507
P-6	Bomba centrífuga	10GPM/15pies	507
P-7	Bomba centrífuga	10GPM/15pies	507
P-4	Bomba rotatoria	10GPM	841
P-8	Bomba centrífuga	15GPM/15pies	761
P-9	Bomba centrífuga	15GPM/15pies	761
P-10	Bomba centrífuga	15GPM/15pies	761
T O T A L			114,337

COSTOS DE INSTALACION

	<u>FACTOR</u>		
Tuberia	0.1		
Instrumentación	0.1		
Edificio	0.15		
Servicios	<u>0.25</u>		
	fi = 0.6		
Costo Físico Total = (1+0.6)I _E		= Dol	182,934

COSTOS INDIRECTOS

	<u>FACTOR</u>		
Ingeniería y Const.	0.3		
Factor tamaño	0.05		
Contingencias	<u>0.10</u>		
	fi = 0.45		
Costo Total Indirecto = 0.45I _E			82,320
* Costo Total de la Planta		= Dol.	265,254
Costo (400\$/dol.) En soles		= \$	<u>106'101,840</u>
Materia Prima en Almacen		=	20'000,000

7.1.1.0. ESTIMACION DEL COSTO DE FABRICACION

COSTOS DIRECTOS:

Materia Prima

Celulosa	17'127,936	\$	
Acido sulfúrico	12'340,717	\$	
Acido nítrico	541'641,600	\$	
Alcohol	<u>48'600,000</u>	\$	619'710,253

Vapor		
R-2	8'227.940 lb	
R-3	2'005,394 lb	
D-1	<u>1'940,640 lb.</u>	
	12'174,004 lb ----	5'880,425
Energía Eléctrica		558,303
Agua	35'247,976 Gal	1'702,588
Mantenimiento	3%	3'183,060
Mano de Obra		<u>25'000,000</u>
		\$ 656'034,629

CARGAS FIJAS:

Depreciación (10%)		12'610,184
Impuestos (otros) (10%)		12'610,184
Seguros (2%)		<u>2'522,036</u>
		27'742,404.8

Precio de venta = 2000Dol/kilo.

$$\text{Ventas: } 2000 \times \left(\frac{54.58 \times 24 \times 300}{0.7} \right) = 1122'788.571 (+)$$

Costos Directos	=	656'034,629 (-)
UTILIDAD BRUTA	=	466'753,942 (+)
Depreciación	=	<u>12'610,184 (-)</u>
Monto Imponible	=	454'148,758 (+)
Impuestos (60%)		272'486,255 (-)
UTILIDAD		<u>181'462,503</u>
Impuestos		181'657,503 (+)
Depreciación		<u>12'610,184 (+)</u>
UTILIDAD NETA		194'267,687 (+)

Costo de Financiamiento

(25% anual en 10 años)
Interés Compuesto.

35'317,666 (-)

U = 158'950,021

Taza Interna de Retorno = $\frac{\text{Utilidad}}{\text{Monto de la Inversión}} \times 100$

TIR = $\frac{158'950,021}{126'101.840} \times 100$

= 126.05%

APENDICE 1.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE NITROGENO EN LA NITROCELULOSA.

La nitrocelulosa (0.5 GR) se disuelve en 20.0 ml. de acetona y después se precipita por adición gota a gota de 20.0 ml. de agua con agitación vigorosa. La mezcla a continuación se evapora a menos de 4 ml, se le añade 100 ml. de ácido sulfúrico concentrado con sacudidas frecuentes y se enfría con hielo. Los primeros 10ml. de ácido deberán añadirse gota a gota lentamente en el curso de 1 min. La solución clara se valora con sulfato ferroso a una velocidad no mayor de 2 ml./min.

La solución de sulfato ferroso se prepara disolviendo 176 gr. de sulfato ferroso, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en 400 ml. de agua y 500 ml. de ácido sulfúrico al 60% y se completa hasta 2000ml. con agua.

$$\%N = 1.4 \frac{N_S V_S}{w_m} \quad (A1-1)$$

%N contenido de nitrógeno, porcentaje en peso.

N_S normalidad de la solución de sulfato ferroso

V_S volúmen de la solución de sulfato ferros empleado en la titulación, ml.

w_m peso de la muestra de nitrocelulosa, gr.

REFERENCIA -KRAUS, Y LANGE "Introducción al análisis químico de los plásticos", pag.160, ED.BLUME-MADRID 1970

APENDICE 2.

DETERMINACION DE LA PERDIDA POR HIDROLISIS

Por definición el contenido de nitrógeno es:

$$N = \frac{w \text{ nitrógeno}}{w \text{ nitrocelulosa}} \times 100$$

y se encuentra ligado al grado de sustitución de acuerdo con

$$N = 100 \times \frac{145}{162 + 455} \quad (\text{A2-1})$$

$$\delta \quad S = \frac{162N}{1400 - 45N} \quad (\text{A2-2})$$

de donde se puede deducir que la cantidad de nitrocelulosa que puede producirse a partir de una cantidad de celulosa es.

$$(NC) = (CE) \left(1 + \frac{45}{162} S \right) \quad (\text{A2-3})$$

Definiendo la pérdida por hidrólisis como la fracción de celulosa que se disuelve en la mezcla nitrante y por lo tanto no produce nitrocelulosa se obtiene

$$(NC)_r = (CE)_o (1 - fh)(162 + 453) \quad (\text{A2-4})$$

Despejando.

$$fh = 1 - \frac{(NC)_r}{(CE)_o \left(1 + \frac{45}{162} S \right)} \quad (\text{A2-5})$$

Reemplazando (A2-2) en (A2-5)

$$fh = 1 - \frac{(NC)_r}{(CE)_o} \left(1 - \frac{9N}{280} \right) \quad (\text{A2-6})$$

- fh fracción de celulosa pérdida por hidrólisis,
w/w
- (NC)_r peso de nitrocelulosa obtenida, gr.
- (CE)_o peso de celulosa inicial, gr.
- N contenido de nitrógeno, porcentaje en peso.

APENDICE 3.

DETERMINACION DEL GRADO DE POLIMERIZACION DE LA NITRO- CELULOSA.

El grado de polimerización de un compuesto macromolecu-
lar puede ser determinado a partir de mediciones de la
viscosidad de sus soluciones. La ecuación propuesta -
por Standinger es

$$[\eta] = k_m (GP) \quad (A3-1)$$

Sin embargo, en el caso de la nitrocelulosa el grado -
de nitración es un factor que influencia el valor de
la viscosidad intrínseca. Para evitar este inconveniente
es necesario evaluar la viscosidad intrínseca de una
nitrocelulosa con el contenido teórico máximo en nitrógeno
correspondiente al trinitrato con el mismo peso molecular
o grado de polimerización empleando la corrección de
Lindsley y Frank.

$$[\eta]_r = [\eta] R(N) \quad (A3-2)$$

$$R(N) = \text{antilog} [\log f(N) + 0.114(14.1414 - n)] \quad (A3-3)$$

siendo $f(N)$ la relación entre el peso molecular del
trinitrato y el peso molecular de la muestra

$$f(N) = \frac{297}{162 + 455} \quad (A3-4)$$

El grado de polimerización se determina empleando la
ecuación

$$(GP)_r = k [\eta]_r \quad (A3-5)$$

con valor de $k = 75$, y la viscosidad intrínseca de la muestra se obtiene mediante la ecuación de Baken-Philippoff.

$$[\eta] = \frac{8}{C} (n_e^{1/8} - 1) \quad (A3-6)$$

en donde

$$n_r = \frac{n \text{ muestra}}{n \text{ solvente}} = \frac{t \text{ muestra}}{t \text{ solvente}} \quad (A3-7)$$

La concentración de la solución debe ser tal que se cumpla

$$c(GP) = 50,$$

para lo cual se debe hacerse una estimación previa del grado de polimerización. No es necesaria una segunda medida con una concentración corregida si la diferencia entre los valores estimado y calculado de grado de polimerización es menor al 10%.

Como el tiempo de caída debe ser de aproximadamente 100 seg/ml. es adecuado el uso de un viscosímetro capilar Cannon-Jenske número 50 cuando el solvente es acetato de etilo.

GP grado de polimerización.

$[\eta]$ viscosidad intrínseca de la muestra de 1 gr.

$[\eta]_r$ viscosidad intrínseca correspondiente al tratamiento de 1 gr.

n_r viscosidad relativa.

- n viscosidad, de / gr.
 t tiempo de caída, seg.
 c concentración de la solución, gr/dl
 k_m, K constantes.
 N contenido de nitrógeno, porcentaje en peso.

TABLA A3-1

N	f(N)	R(N)
11.0	0.073762	2.703731
11.5	0.062828	2.311795
12.0	0.051612	1.975755
12.5	0.040098	1.687405
13.0	0.028271	1.440099
13.5	0.016113	1.228100
14.0	0.0036041	1.046467
14.14.14	0	1

REFERENCIAS

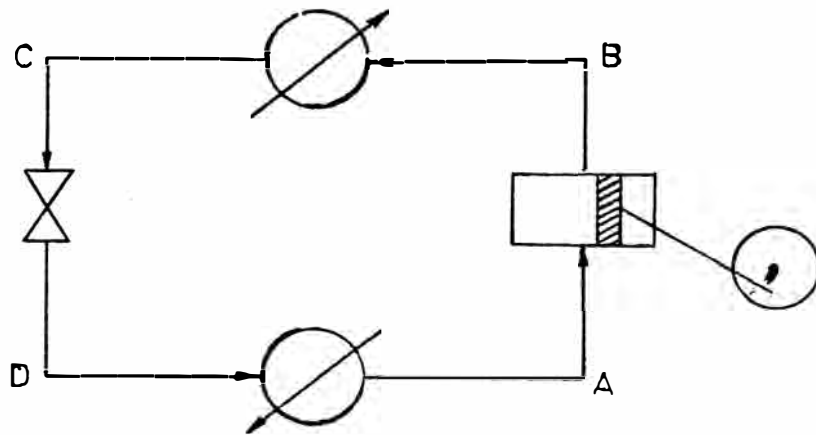
- LINDSLEY, Ch.H., y FRANK; M.R., "Intrinsic Viscosity of nitrocelulosa related to degree of nitration", Ind. Eng Chem., 45 (11), 2491-97(1953)
- ASTM Standard DI716-62

APENDICE 4.

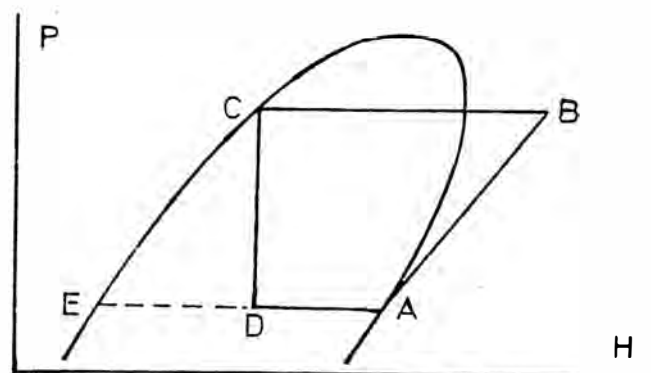
DISEÑO DE LA UNIDAD DE REFRIGERACION.

Esta unidad tiene por objeto condicionar la mezcla nitrante a la temperatura de la reacción de nitración - cuando ésta se lleva a cabo a 20°C .

Un sistema de refrigeración puede ser esquematizada como sigue:



Considerando compresión isoentrópica y expansión isoentálpica, el ciclo puede ser representado en una carta de presión-entalpía.



Los datos disponibles son:

1.- Fluido a refrigerar: mezcla nitrante

$$F = 1750 \text{ Kg/hr.}$$

$$t_{in} = 28^{\circ}\text{C} = 82.4^{\circ}\text{F.}$$

$$t_{out} = 20^{\circ}\text{C} = 68^{\circ}\text{F.}$$

$$C_{PF} = 0.5 \text{ BTU/lb}^{\circ}\text{F.}$$

2.- Medio de enfriamiento: agua

$$t_{in} = 25^{\circ}\text{C} = 77^{\circ}\text{F.}$$

$$t_{out} = 40^{\circ}\text{C} = 104^{\circ}\text{F.}$$

Si se desea disponer de diferencias de temperaturas ra
zonables en la operación de los intercambiadores de ca
lor, para el fluido refrigerante.

$$t_{\text{vaporización}} = 0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$$

$$t_{\text{condensación}} = 45^{\circ}\text{C} = 113^{\circ}\text{F}$$

Eligiendo amoníaco como fluido refrigerante pueden ha
llarse las siguientes propiedades termodinámicas:

PUNTO	TEMPERATURA °F.	PRESION PSIA	ENTROPIA BTU/lb°R	ENTALPIA BTU/lb.
A	32	62.29	1.2755	621.0
B	213	257.9	1.2755	712.0
C	113	257.9	0.3433	170.6
D	32	62.29	0.3594	170.6
E	32	62.29	0.1708	77.9

En el punto D (salida de la válvula) la calidad del vapor es

$$y = \frac{170.6 - 77.9}{621.0 - 77.9} = 0.1707 \text{ lb vapor/lb.total}$$

Refrigerador

La carga térmica es

$$\begin{aligned} Q_v &= FC_p \Delta T_F \\ &= \left(\frac{1750}{0.454} \right) (0.5)(82.4 - 68) = 27,753.30 \frac{\text{BTU}}{\text{hr.}} \end{aligned}$$

y el flujo necesario de refrigerante.

$$\begin{aligned} \dot{m}_R &= \frac{Q_v}{H_A - H_D} \\ &= \frac{27,753.30}{621.0 - 179.6} = 61.62 \text{ lb/hr} \end{aligned}$$

Condensador.

La carga térmica es.

$$\begin{aligned} Q_c &= \dot{m}_R (H_B - H_C) \\ &= (61.62)(712.0 - 170.6) = 33,361.07 \frac{\text{BTU}}{\text{hr.}} \end{aligned}$$

y el flujo de agua.

$$\begin{aligned} \dot{m}_W &= \frac{Q_c}{C_{pW} \Delta T_w} \\ &= \frac{33,361.07}{(1)(104 - 77)} = 1,235.60 \text{ lb/hr.} \end{aligned}$$

Compresor.

La potencia necesaria es

$$w = \dot{m}_R (H_B - H_A)$$

$$= \frac{61.62(712.0 - 621.0)}{60} \left(\frac{1.34102}{56.8699} \right) = 2.19 \text{ hp}$$

con una relación de compresión.

$$r = \frac{257.9}{62.29} = 4.14$$

Capacidad de refrigeración.

Esta se expresa en forma standard como toneladas de refri
geración.

$$R = \frac{27,753.30}{12,000} = 2.31 \text{ Ton.}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- OTT, E.; "Cellulose and Cellulose Derivatives", Interscience, NEW YORK, 1955
- 2.- E.I. DUPONT DE NEMOURS; "Nitrocellulose", Boletín.
- 3.- HERCULES POWDER; "Nitrocellulose", Boletín.
- 4.- BERGERAC; "Nitrocellulose" Boletín.
- 5.- WORBLA; "Nitrocellulose", Boletín
- 6.- IMMERGUT, E.H.; RANBY, B.G.; MARK, H.F.; "Recent Work on Molecular Weight of Cellulose", Ind. Eng. Chem. , 45(11), 2483-2490, 1953.
- 7.- LINDSLEY, Ch.H.; FRANK, M.B.; "Intrinsic Viscosity - of Nitrocellulose, Related to Degree of Nitration" , Ind. Eng. Chem., 45(11), 2491-2497, 1953
- 8.- IMMERGUT, E.H.; EIRICH, F.R.; "Intrinsic Viscosities and Molecular Weights of Cellulose and Cellulose Derivatives", Ind. Eng. Chem. 45(11) 2500-2511, 1953.
- 9.- ELIAS, W.E.; HAYWARD, L.D.; "The Nitration of Wood - and Related Substances with Gaseous Dinitrogen Pentoxide", TAPPI, 41 (5), 246-250, 1958.
- 10.- MAJOR, W.D.; "The Degradation of Cellulose in Oxygen and Nitrogen at High Temperatures", TAPPI, 41 (9) , 530 - 537, 1958.
- 11.- HIRT, R.P.; "Preparation and Perfomance of Nitrocellulose Lacquer Emulsions", TAPPI, 41 (11), 710-716, 1958.

- 12.- KAST, H.; METZ, L.; "Materias Explosivas", Ed. Aguilar, Madrid, 1959.
- 13.- WINNACKER, K.; "Tecnología de la Industria Química", Ed. Gili, Barcelona.
- 14.- KRAUSE; LANGE; "Introducción al Análisis Químico de los Plásticos", Ed. Blume, Madrid, 1970.

-*-