

ESTUDIO CINÉTICO Y EVALUACIÓN TÉRMICA DE UN REACTOR PARA PRODUCCION DE POLIÉSTER

KINETIC STUDY AND THERMAL EVALUATION OF A REACTOR FOR PRODUCTION OF POLYESTER

Zulay Niño-Ruiz ^(1,2), Sergio Pérez ^(1,2), Vicente Domínguez-Narváez ⁽²⁾, Marco Lara ⁽²⁾,
y Juan Gaibor-Chávez ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela (e mail: znino@uc.edu.ve, sperez@uc.edu.ve).

⁽²⁾ Departamento de investigación, Universidad Estatal de Bolívar, Matriz Guaranda, Guaranda, Ecuador (e mail: vdominguez@ueb.edu.ec; mlara@ueb.edu.ec; jgaibor@ueb.edu.ec)

Resumen: Se estudió la cinética de la reacción de esterificación que ocurre en un reactor por carga, empleado en la producción de poliéster, instalado en una planta química en la zona industrial Valencia de Venezuela. Con esta información, y la de un conjunto de variables influyentes al proceso como: temperatura, índice de acidez, viscosidad; se realizó la evaluación térmica del reactor. Se hizo un seguimiento a distintos lotes elaborados en el reactor estudiado, donde se tomaron datos de temperaturas del sistema de calentamiento, de los condensadores, del sistema de enfriamiento y de la mezcla de reacción, durante todas las etapas del proceso. Paralelamente se midió la variación en las propiedades de la resina durante el proceso, tomando muestras de producto en cada etapa del mismo, determinándose: índice de acidez, viscosidad y gravedad específica. Se realizó un estudio a nivel de laboratorio con equipos y condiciones semejantes al proceso en planta, modificando la relación molar original de los reactantes y la temperatura de proceso, para estudiar su influencia en la cinética, mediante mediciones consecutivas del índice de acidez de la mezcla en el reactor experimental a lo largo del proceso. A las condiciones de proceso, la reacción de síntesis de la resina de poliéster presenta una constante de velocidad de $0,00031461 \text{ kg}^2/\text{eq}^2 \cdot \text{s}$, los calores intercambiados están comprendidos entre: 17000-7000 J/s etapa de calentamiento, entre 7000-5000 J/s etapa de calentamiento con reacción, entre 5400-4500 J/s etapa de esterificación atmosférica y entre 4500-2200 J/s etapa de esterificación al vacío.

Palabras clave: Evaluación térmica, reactor por carga, modelo matemático, poliéster, estudio cinético.

Abstract: The kinetics of the esterification reaction that occurs in a batch reactor used in the production of polyester installed in a chemical plant in an industrial area of Venezuela, Valencia was studied. By using this information and a set of other influential variables to the process such as temperature, acid number and viscosity a thermal evaluation of the reactor was carried out. A Monitoring of different lots made in the reactor under study were made, and data of the heating temperature of the condensers, cooling system and of the reaction mixture was taken during all stages of the process. Simultaneously the variations in the properties of the resin during the process were measured by sampling the product at each stage determining: acidity index, viscosity and specific gravity. A study was performed at laboratory level with equipment and conditions similar to the plant's process, by modifying the original molar ratio of reactants and the process temperature to study their influence on the kinetics by continual measurements of the acidity index of the mixture in the reactor throughout the process. To standard process conditions, the synthesis reaction of the polyester resin has a constant kinetic rate of $0.00031461 \text{ kg}^2/\text{eq}^2 \cdot \text{s}$ heat exchanged are between: 17000-7000 J/s heating stage, between 7000- 5000 J/s heating step reaction, between 5400 to 4500 J/s atmospheric esterification stage and between 4500-2200 J/s vacuum esterification stage.

Keywords: Thermal evaluation, batch reactor, mathematical model, polyester, kinetic study.

Recibido: 07 abril 2014

Aceptado: 15 junio de 2014

Publicado como artículo científico en Revista de Investigación Talentos II. (1) 13-19

I. INTRODUCCIÓN

Las resinas sintéticas son sustancias fabricadas por el hombre que presentan propiedades similares a las resinas naturales de las plantas (Panda, 2010). Las resinas sintéticas de tipo poliéster son materiales viscosos, de color ligeramente amarillento y de bajo grado de polimerización; producidas por la polimerización de ácidos polibásicos de cadena larga, con alcoholes polihídricos, como el glicol o la glicerina, con o sin polimerización simultánea con un compuesto mezclado de tipo vinílico, tal como el estireno (Husbans et al., 1987; Indur, 2005). El reactor estudiado se encuentra operativo en una empresa ubicada en Valencia, Estado Carabobo, Venezuela y se emplea para la producción de resinas sintéticas del tipo poliéster. El proceso de producción de esta resina, consta de cuatro etapas principales: carga de materia prima, reacción, reducción o dilución y envasado (Panda, 2010; Niño et al, 2007;). El sistema de reacción es por lotes o intermitente siendo importante el control de temperatura, ya que el sistema es sometido a calentamientos y/o enfriamiento constante, para ello se utilizan chaquetas a través de las cuales circula el fluido calefactor (Pérez et al, 2007).

Existe una interrelación entre los requerimientos energéticos involucrados en la fabricación de la resina, los cuales son sensibles a cambios en las condiciones de operación del sistema y la calidad del producto la cual depende en parte del buen funcionamiento del sistema energético. La empresa actualmente sólo cuenta con información cualitativa acerca del consumo de energía durante la operación del reactor. Teniendo en cuenta esta situación y en la búsqueda de controlar las pérdidas de energía, se plantea realizar la evaluación térmica de cada una de las etapas del proceso en los reactores, para lo cual es necesario realizar un estudio cinético previo que permita la estimación de los parámetros cinéticos de la reacción de esterificación.

II. METODOLOGÍA

A. Determinación de los datos cinéticos

Se utilizó un reactor de vidrio de 3 litros, con agitación entre 300 y 500 RPM. Se calentó a través de

una manta eléctrica que opera con 550 Watts y una columna de vidrio empacada (Fig. 1) que contiene en su interior pequeños cilindros de vidrio, seguida de un condensador horizontal total a contraflujo, cuyo fluido de enfriamiento es agua. El sistema posee además una termocupla dentro del reactor, en contacto con la mezcla, para medir su temperatura y una delgada tubería de metal por donde se alimenta una corriente de nitrógeno gaseoso para mantener una atmósfera inerte libre de oxígeno dentro del reactor.



Fig.1. Equipo de laboratorio utilizado para el estudio experimental de las resinas de poliéster.

B. Procedimiento experimental.

El experimento se realizó para las condiciones indicadas en la TABLA I, por triplicado y se consideraron resultados promedio. El primer paso fue cargar el reactor con un tamaño de lote total de 3 kg y cerrarlo herméticamente. Se suministró calor hasta la fusión de los materiales, sólidos en su mayoría, se encendió el agitador a la velocidad de 500 RPM. Se continuó el calentamiento alimentando al mismo tiempo nitrógeno gaseoso en la superficie de la mezcla. Cuando el reactor alcanzó una temperatura entre los 170 y 175°C, fue necesario controlar la temperatura de la torre empacada, la cual aumenta violentamente, para ello se aumentó el flujo de agua de enfriamiento, para que dicha temperatura no exceda los 100°C evitando la vaporización de los glicoles de la mezcla. Cuando

la temperatura de la mezcla en el reactor empieza nuevamente a aumentar, comienzan a salir las primeras gotas de agua, producto de la reacción, indicando el punto experimental de inicio de la etapa de esterificación. A partir del momento que la temperatura alcanza los 180 °C se tomaron las muestras a intervalos variables de 30 a 120 minutos. La temperatura de reacción se mantiene mediante el calentamiento con la manta. Se procedió también al muestreo para el seguimiento del avance de la reacción, tomando muestras de 3 a 5 g en cada intervalo de tiempo. Esto se realizó extrayendo la varilla de nitrógeno y succionando para tomar una pequeña cantidad de mezcla. Se determinó índice de acidez por titulación con KOH, se midió también la temperatura del reactor, la temperatura de la columna empacada, y la cantidad de agua retirada hasta el momento de la toma de la muestra. El proceso finalizó una vez que el índice de acidez se estabilizó. En este momento se retiró la manta y se enfrió la mezcla hasta una temperatura menor a 90°C, para luego reducir el producto con una solución de estireno inhibido.

También se midió durante la etapa de reacción la viscosidad del polímero formado. Para ello se tomaron muestras de 8 a 10 gramos en intervalos de tiempo de 1 a 2 horas, iniciando el muestreo luego de aproximadamente 2 horas de haber alcanzado la temperatura de esterificación (210 ó 220°C). La muestra inicial se lleva a un porcentaje de dilución de 60% con estireno, se agrega a un tubo Gardner y se sumerge en baño de agua a 25°C para realizar la medición.

TABLA I
DISEÑO EXPERIMENTAL EMPLEADO PARA EL ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DE POLIÉSTER

Nº	Relación molar entre la concentración inicial de glicoles y de anhídridos (rm)	Temperatura (°C)
1	1,05	220
2	1,05	210
3	1,1	220
4	1,1	210

C. Estimación de las pérdidas de glicoles y anhídridos en el sistema.

Para determinar las pérdidas de glicoles en el sistema estudiado, se midió, mediante un refractómetro, el índice de refracción a una muestra del agua total recolectada de la reacción. Empleando una curva de calibración teórica de las mezclas dietilenglicol y propilenglicol en agua. Las pérdidas de anhídridos se determinaron tomando una muestra del agua retirada en la reacción, a la cual se le midió el índice de acidez expresado como mg KOH/g de agua.

D. Estimación del rendimiento de la reacción.

El rendimiento de la reacción se estimó midiendo la cantidad total de agua retirada al finalizar la reacción. Se determinó mediante un cilindro graduado al final de todas las corridas, es decir, cuando el producto alcanzaba las especificaciones requeridas.

E. Caracterización de las resinas de poliéster producidas en la planta.

La medición de la variación en las propiedades de la resina durante el proceso se llevó a cabo mediante trabajo de campo realizado directamente en la planta de producción, para los diez lotes estudiados. Se tomaron muestras en intervalos de tiempo de aproximadamente 1 hora, en todas las etapas del proceso. Se le midió el índice de acidez, la densidad, y la viscosidad Gardner. La densidad se determinó para la muestra sin diluir y en caliente, utilizando un picnómetro.

Además de estas propiedades, para este estudio fue necesario el conocimiento de la capacidad calorífica y la conductividad térmica de la mezcla durante todas las etapas del proceso, estas fueron estimadas mediante el uso de la herramienta Solver del programa Microsoft Excel, el cual para cada etapa de los procesos ajusta las propiedades según los perfiles térmicos recolectados en planta.

F. Caracterización del reactor de producción de poliéster.

La recolección de los datos térmicos del proceso se realizó de dos maneras: A partir de datos primarios recolectados directamente en planta y mediante los registros históricos existentes en la empresa.

En primer lugar, se realizó un seguimiento a distintos lotes elaborados en el reactor estudiado, se tomaron datos de temperaturas del aceite térmico, temperaturas de entrada y/o salida de los condensadores y temperaturas de la mezcla de reacción en intervalos de tiempos que varían de 30 minutos a 2 horas, en cada una de las etapas del proceso. Se evaluó un total de 10 lotes, con iguales cantidades de carga. De esta forma se obtuvo el perfil de temperatura en el reactor, en los condensadores y en la chaqueta, como una función del tiempo para las distintas etapas. En segundo lugar, se utilizaron los datos registrados por el sistema de control de temperaturas de los reactores en lotes elaborados anteriormente, el cual consiste en un gráfico que presenta las variaciones de temperaturas de la mezcla, el aceite térmico y los condensadores a lo largo de todo el proceso, para intervalos de tiempos de 15 minutos. Estos datos fueron tomados para 10 lotes distintos.

G. Determinación de los calores involucrados en cada etapa del proceso.

Se dividió el proceso que ocurre en el reactor, en diversas etapas según se requiera calentamiento o enfriamiento o se libere o requiera energía a causa de la reacción (Tabla II). Para cada una de estas etapas se plantearon modelos matemáticos que representen lo más fielmente posible el comportamiento del proceso que ocurre (Pérez et al, 2007)

TABLA II
ETAPAS DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE POLIÉSTER CON LOS DIFERENTES COMPONENTES DE CALOR TRANSFERIDO

Etapas	Condiciones de temperatura	Componentes del flujo total de calor intercambiado	Modelo matemático
Calentamiento sin reacción	Ocurre entre 30 y 180°C.	Calentamiento, Agitación, Vaporización y Fusión	$N_T C_{pm} \frac{dT}{dt} = Q_{cal} + W_s - m_{TP} \Delta H_f - m_{TP} h_{fg}$
Calentamiento con reacción	Va desde 180°C hasta 225°C.	Calentamiento, Agitación, Vaporización y Calor de reacción.	$N_T C_{pm} \frac{dT}{dt} = Q_{cal} + W_s - m_{TP} h_{fg} + (-\Delta H_R) r_{COOH} V$
Esterificación atmosférica	En esta etapa no hay variación de temperatura.	Calentamiento, Agitación, Vaporización y Calor de reacción.	$0 = Q_{cal} + W_s - m_{TP} h_{fg} + (-\Delta H_R) r_{COOH} V$
Esterificación al vacío	En esta etapa no hay variación de temperatura.	Igual al anterior, per con presión de 18 pul de Hg	$0 = Q_{cal} + W_s - m_{TP} h_{fg} + (-\Delta H_R) r_{COOH} V$
Enfriamiento	La mezcla enfria hasta 175°C	Enfriamiento y Agitación	$N_T C_{pm} \frac{dT}{dt} = W_s - U_{enf} A_{enf} (T - T_{enf})$

Donde: m_{TP} es la masa total que funde (Kg/s), ΔH_f la entalpía de fusión (J/Kg), N_T los moles totales de mezcla en el reactor (mol), C_{pm} la capacidad calorífica de la mezcla (J/mol.K), m_{TP} es la masa total que vaporiza (kg/s), h_{fg} es la entalpía de vaporización (J/kg), Q_{cal} la energía recibida por intercambio de calor por el reactor (J/s), y W_s la energía transmitida al reactor por medio del agitador mecánico (J/s). ΔH_R es el calor de reacción de la mezcla (J/kg), r_{COOH} la velocidad de desaparición de los grupos carboxilos y V el volumen de reacción (m³).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El avance de la reacción en el tiempo se siguió mediante la medición del índice de acidez de la mezcla, lo cual permitió obtener la conversión de la reacción (x) en el tiempo, mediante la ecuación (1), basada en la variación del índice de acidez al inicio (IA_0) y al final de un cierto tiempo t (IA_t).

$$x = \frac{IA_0 - IA_t}{IA_0} \quad (1)$$

Las Figuras 2 a 5 muestran la conversión de la reacción durante la obtención experimental de poliéster para los cuatro tratamientos estudiados. Se observa en dichas figuras que para ambas relaciones molares la disminución de la temperatura de reacción origina una conversión experimental menor (Fogler, 2001). La tendencia mostrada por los casos 1 y 2 en las Figuras 2 y 3, tal como se observa en la correlación obtenida como la más cercana a los datos experimentales, indica una pendiente tangente muy inclinada, en comparación con los casos 3 y 4, representados en las Figuras 4 y 5. Es estos últimos se aprecian curvas de menor inclinación con respecto al eje horizontal. Los tiempos de proceso para que el

producto alcance los valores de especificación establecidos son mayores para la relación molar mayor, es decir, son proporcionales, y a la menor relación molar se logran conversiones más altas para ambas temperaturas, es decir, la relación es inversa, debido al alto porcentaje de glicoles en exceso que existe en la mezcla cuando se tiene una relación molar mayor, el cual no puede continuar reaccionando una vez que se ha consumido todo el anhídrido presente.

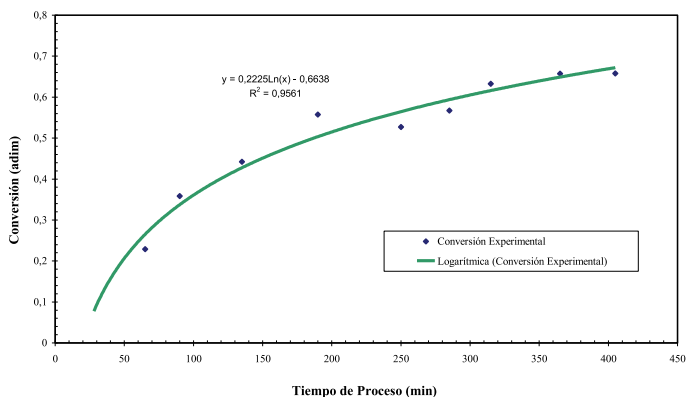


Fig. 2. Conversión de la reacción en la elaboración del poliéster para el tratamiento 1

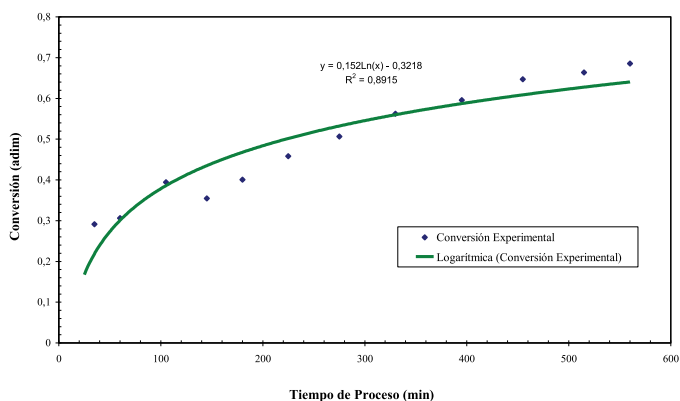


Fig. 3. Conversión de la reacción en la elaboración del poliéster para el tratamiento 2.

El cálculo del parámetro cinético k_d se realizó a partir de la ecuación propuesta por Fradet y Maréchal (1982) expresada en función de la concentración inicial en eq/L de grupos COOH (C_{COOH_0}) y la relación molar de las concentraciones iniciales de los grupos oxidrilos y los grupos carboxilos (r_m) (Ecuación 2), mientras que la dependencia de la constante de velocidad, con respecto a la temperatura se puede obtener mediante la ecuación clásica de Arrhenius.

Los resultados se ilustran en la TABLA III.

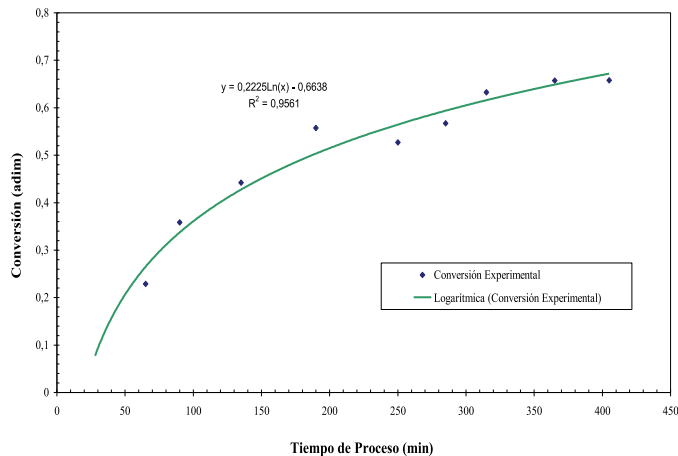


Fig. 4. Conversión de la reacción en la elaboración del poliéster para el tratamiento 3.

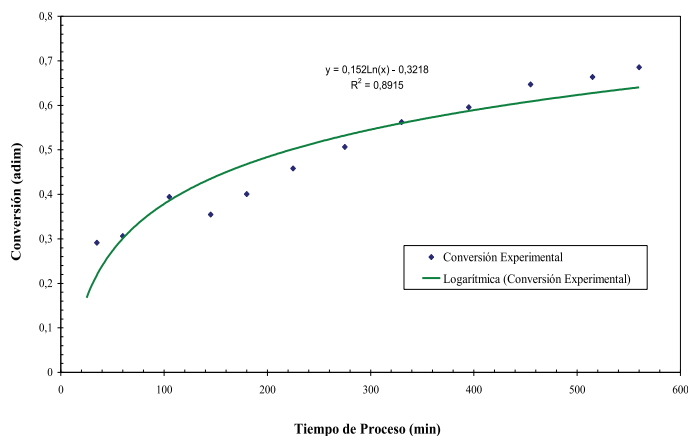


Fig. 5. Conversión de la reacción en la elaboración del poliéster para el tratamiento 4.

$$\frac{dx}{dt} = k_d C_{COOH_0}^2 (1-x)^2 \left\{ C_{COOH_0} (1-x) + (r_m - 1) \left[\frac{1 - 0,009 C_{COOH_0} (1-x)}{1 - 0,009 C_{COOH_0}} \right] \right\} \quad (2)$$

Las constantes de velocidades obtenidas para la reacción de síntesis de la resina son mayores para la relación molar menor a las dos temperaturas, indicando que, bajo las condiciones experimentales en las cuales se trabajó, cuando existe menor cantidad de glicoles en exceso, la constante de velocidad de reacción aumenta su valor. Por su parte, la temperatura también constituye un factor influyente en el valor de esta constante (Fogler, 2001). En la misma tabla se observa que para cualquiera de las dos relaciones molares, la constante de velocidad es mayor a la

temperatura más elevada, manteniendo una relación proporcional que corrobora las aseveraciones teóricas al respecto (Fogler, 2001; Levenspiel, 1999), ya que al incrementar la temperatura aumenta la fracción de moléculas capaces de tener una energía suficiente para colisionar efectivamente y reaccionar, aumentando la rapidez de avance de la reacción. La constante A de la ecuación de Arrhenius presenta, según la Tabla III, un valor mucho mayor para la mayor relación molar e igualmente la energía de activación de la reacción (Ea). El valor de A aumenta por ser un término representativo del número de colisiones entre partículas presentes en el medio, las cuales serán mayores al existir mayor concentración de un compuesto, en este caso, los glicoles.

TABLA III
PARAMETROS CINETICOS OBTENIDOS
El calor intercambiado durante todas las etapas del

Relación molar	Temperatura (°C)	Kd (kg ² /eq ² .s)	A (kg ² /eq ² .s)	Ea (cal/gmol)
1,05	220	0,0003146	3,32E+05	20360,789
	210	0,0002047		
1,1	220	0,0002414	7,00E+17	48425,177
	210	8,679E-05		

proceso de producción del poliéster, calculado según los modelos indicados en la Tabla II, se muestra en la Fig. 6.

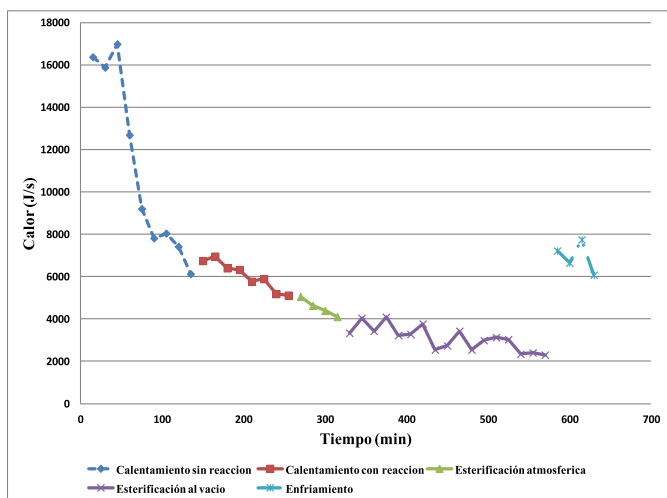


Fig. 6. Flujo de calor intercambiado durante todas las etapas del proceso de producción de poliéster.

Analizando la Fig.6, se evidencian varios aspectos importantes. En primer lugar, se observa que la etapa de mayor carga energética durante el proceso de obtención de la resina de poliéster es la etapa de calentamiento, lo cual es completamente lógico, ya que la diferencia de temperatura que la mezcla experimenta es bastante grande (desde 30°C hasta 225°C aproximadamente), por lo que debe consumir mucha energía. Sin embargo, la curva presenta un perfil descendente en el tiempo. La razón de ello es que en la medida que el sistema incrementa su temperatura, la fuerza impulsora de la transferencia de calor que es el delta de temperatura, se hace cada vez menor, lo que causa que el flujo energético requerido por la mezcla para aumentar su temperatura sea cada vez más pequeño (Incropera et al, 2006). Esto va ocurriendo hasta que el sistema logra alcanzar la temperatura de reacción, es decir, cuando llega a la etapa de esterificación.

Cuando los primeros materiales comienzan a reaccionar, el sistema consume una cantidad de energía mayor, puesto que ahora parte del calor está siendo utilizado para la reacción, además de seguir incrementando la temperatura total de la mezcla. Esto es lo que produce una caída brusca de la curva en la Fig. 6, al llegar a la etapa de calentamiento con reacción, que luego vuelve a estabilizarse. Luego se observa que al alcanzar la etapa de esterificación, el flujo de calor se mantiene dentro de un rango pequeño, debido a que en ésta el calentamiento está siendo controlado automáticamente.

IV. CONCLUSION

El proceso de elaboración de poliéster amerita un control riguroso de las variables de mayor influencia en el mismo, como lo son: la temperatura del proceso, el índice de acidez de la resina y la viscosidad del producto, entre otras.

La evaluación experimental realizada permitió la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción obteniéndose la constante de velocidad aparente para la reacción de síntesis de la resina de poliéster a 220°C, la cual tiene un valor de 0,00031461

$\text{Kg}^2/\text{eq}^2 \cdot \text{s}$, calculada mediante el modelo de Fradet y Maréchal.

La evaluación permitió el cálculo de los flujos de calor intercambiados durante el proceso de producción de la resina de poliéster, los cuales están comprendidos entre: 17000-7000 J/s para la etapa de calentamiento, entre 7000-5000 J/s para la etapa de calentamiento con reacción, entre 5400-4500 J/s para la etapa de esterificación atmosférica y entre 4500-2200 J/s para la etapa de esterificación al vacío.

V. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Senescyt, mediante el programa Prometeo, por el apoyo brindado a la realización de este trabajo.

VI. REFERENCIAS

Fogler, H. S. (2001): "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". Prentice Hall. Tercera Edición.

Fradet, A. and E. Maréchal (1982): "Kinetics and mechanisms of polyesterifications". *Advances in Polymer Science*. Volume 43, 1982, pp 51-142.

Husbands G. M. J., C. J. Standen and G. Hayward (1987): "A Manual of Resins for Surfaces Coatings". Volumen III. Londres. Inglaterra.

Incropera F., D. P. DeWitt, T. L. Bergman and A. S. Lavine (2006): "Introduction to Heat Transfer". Jhon Wiley and Sons .

Indur, Resinas Sintéticas. (2005): "Formulación de Resinas Epoxi". [Documento en línea]. Disponible:<http://www.indur.com/datos/pdf/Formulacion%20de%20Sistemas%20Epoxi.pdf> [Consulta: 2006, Marzo 07].

Levenspiel O. (1999): "Chemical Reaction Engineering". Jhon Wiley and Sons. Third edition.

Niño, Z., S. Pérez, A. Herrera y R. Gómez (2007): "Modelaje y Simulación del Sistema Energético De un Reactor Para la Producción de Resinas Alquídicas". *Proceeding of 8vo congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos CAIP 2007*, Paraguay, Pp 177-180.

Panda, H. (2010): "Alkyd Resins Technology Handbook". *Asia Pacific Business Press Inc*, 1, New Delhi, India.

Pérez, S., Z. Niño, A. Herrera y R. Gómez. (2007): "Modelaje y Simulación del Sistema Energético de un Reactor Para la Producción de Resinas Tipo Poliéster". *Proceeding of 8vo congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos CAIP 2007*, Paraguay, Pp 181-184.