

Universidad Autónoma de Guadalajara

INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



TESIS CON
FALLA DE COPIA

ESTUDIO DE LOS PARAMETROS QUE CONTROLAN LA
CALIDAD DEL POLIADIPATO DE BUTILENO EN LA INDUSTRIA
DE POLIURETANOS

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

VICTOR HUGO MEDINA ZAVALZA

Asesor I.Q. TITO ENRIQUE HERRERA LARRASILLA

GUADALAJARA, JALISCO, ENERO DE 1988



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E .

Introducción.....	1
Capítulo I. Generalidades.....	2
1.- Medición de la Velocidad de la reacción.	
2.- Factor dependiente de la temperatura en la Ecuación Cinética.	
Capítulo II. Parte experimental.....	10
1.- Reacciones de Policondensación.	
2.- Desarrollo experimental en la reacción de Policondensación.	
3.- Reacciones de Hidrólisis del Poliéster.	
4.- Desarrollo experimental en la reacción de Hidrólisis.	
Capítulo III. Resultados obtenidos.....	18
1.- Gráficas de la reacción de Policondensación.	
2.- Gráficas de la reacción de Hidrólisis del Poliéster.	
Capítulo IV. Discusión de resultados.....	29
Resumen.....	33
Conclusiones.....	36
Apéndice 1 : Determinación del Número de Acido.....	39
Apéndice 2 : Resultados de las corridas de Policondensación.....	43
Apéndice 3 : Resultados de las corridas para la reacción de Hidrólisis.....	49
Bibliografía.....	52

Introducción...

INTRODUCCION

El presente trabajo surge de un problema práctico de una industria del ramo de pieles sintéticas, en donde una de las materias primas fundamentales es una resina poliéster de bajo peso molecular, dicha resina, al ser suministrada por diferentes proveedores, no siempre cumple con las especificaciones requeridas por la planta para su posterior proceso. La alternativa que el autor del presente trabajo sugiere, es la fabricación en la propia planta de dicha resina poliéster, consiguiendo con esto la minimización de algunos problemas como el costo de la misma, costo del embalaje y principalmente el control de calidad, lo cual resulta ser uno de los principales problemas de la planta.

El objetivo de este trabajo es proponer las condiciones de proceso más adecuadas para la fabricación de la resina poliéster de bajo peso molecular, bajo el estudio cinético en el laboratorio de las reacciones de policondensación y reacciones de hidrólisis, las cuales determinarán las condiciones de proceso para las pruebas en un reactor tipo piloto, modificándolas si es necesario. Posteriormente a las pruebas tipo piloto se propondrán las condiciones más adecuadas para el reactor principal ya existente en la planta.

C A P I T U L O I.
Generalidades.

En base a lo anterior, los poliuretanos utilizados en la fabricación de pieles sintéticas, dependen en gran parte de las características del poliéster de bajo peso molecular, como son el número de terminales carboxílicas (relacionadas directamente con el número de ácido), el cual es un parámetro de referencia del peso molecular del poliéster. Por lo tanto, cuando el poliéster con terminales hidroxilo está fuera de especificación (número de ácido > 8), su peso molecular saldrá del rango de 2000 g/mol, lo cual resulta ser un problema en la reacción posterior con el diisocianato para formar la resina de poliuretano; de aquí la importancia de mantener las terminales carboxílicas del poliéster menores que ocho.

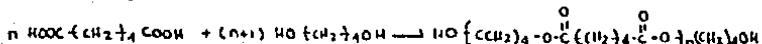
Las resinas poliéster son preparadas esencialmente por procedimientos típicos como la esterificación y presentan grupos carboxílicos repetitivos en la cadena polimérica.

El uso de cantidades estequiométricas en la reacción favorece la formación de polímeros de alto peso molecular mientras que el exceso de uno de los reactivos favorece la formación de polímeros de bajo peso molecular; en ambos casos se utilizan catalizadores en el fin de incrementar la velocidad de esterificación.

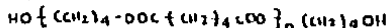
Como se mencionó anteriormente, si la resina poliéster es obtenida a partir de la reacción de un diácido y un exceso de diol, se produce un polímero de bajo peso molecular con ambas terminales hidroxilo útiles en la preparación de poliuretanos para pieles sintéticas o de

resinas poliéster de alto peso molecular por reacción -- posterior bajo presión reducida para eliminar el exceso de diol.

Las reacciones de condensación para la resina poliéster (poliadipato de butileno) obtenida a partir de ácido adípico y 1-4 butanodiol, son las siguientes:



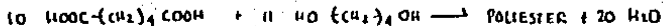
A partir de esta reacción se encuentra la relación de reactivos a utilizarse durante la policondensación; - esto es, encontrando el peso fórmula del poliéster e --- igualándolo al peso molecular deseado:



$$17 + [56 + 44 + 56 + 44]_n + 56 + 17 = 2000$$

$$200n + 17 + 56 + 17 = 2000$$

Resultando $n=10$, por lo que la reacción entre el - ácido adípico y el 1-4 butanodiol queda como sigue:



Con el fin de incrementar la velocidad de reacción se utilizan agentes catalizadores, los cuales son ácidos generalmente. En las pruebas de laboratorio se utilizó como catalizador ácido fosfórico en la policondensación sin efecto de vacío y ácido p-toluensulfónico en las --- pruebas con vacío, ya que el ácido fosfórico se arrastra por dicho efecto y por el nitrógeno a temperaturas altas.

1.- Medición de la velocidad de reacción.

Los estudios cinéticos se llevan a cabo a temperatura constante. Se prepara la mezcla de reacción de -- composición conocida y se termostatiza, midiéndose la -- disminución de concentración de los reactivos y/o apari- ción de productos en función del tiempo, mediante un -- procedimiento adecuado.

La dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura se obtiene al repetir este procedimiento en un cierto número adecuado de temperaturas.

La forma más conveniente de seguir los cambios de concentración que tienen lugar en una reacción, es re- mover muestras del sistema reaccionante en distintos in- tervalos de tiempo, detener la reacción y analizar las muestras para determinar la concentración del reactivo o el producto.

La velocidad de una reacción química es aquella a la que las concentraciones de las sustancias reaccionan- tes varían con el tiempo, es decir, $-dC/dt$, donde C es la concentración del reactivo y t el tiempo. El signo - menos usado indica que la concentración disminuye con el tiempo; esta dependencia de las sustancias que reaccio- nan viene dada por la ley de acción de masas que expresa lo siguiente: " La velocidad de una reacción química en cada instante es proporcional a la concentración de los reactivos, con cada concentración elevada a una potencia igual al número de moléculas de cada especie participan-

te en el proceso ".

Según la ley de acción de masas, la velocidad de cualquier reacción monomolecular: $A \rightarrow \text{Productos}$, debe de ser en cualquier instante de tiempo " t " proporcional a la concentración de A, $C(A)$, presente en ese momento, es decir: $-dC(A)/dt = kC(A)$. El factor de proporcionalidad k se denomina constante de velocidad específica o constante de reacción de primer orden. Por integración de la ecuación anterior se deduce que mediante una gráfica de $\ln C(A)$ versus tiempo, puede observarse un ajuste satisfactorio o no a primer orden.

La ley de acción de masas puede aplicarse a una reacción bimolecular cualquiera, que en general es representada de la forma:

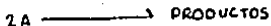


donde la velocidad de reacción es proporcional en cualquier instante de tiempo " t " a las concentraciones de $C(A)$ y $C(B)$ respectivamente, esto es: $-dC/dt = k C(A) C(B)$, en este caso la constante de proporcionalidad k la denominamos constante de velocidad específica de segundo orden.

La integración de la ecuación anterior, teniendo en cuenta que la concentración $C(A)=C(A)_0$ y $C(B)=C(B)_0$ en $t=0$, nos da:

$$k = \frac{2.303}{t(C(A)_0 - C(B)_0)} \log_{10} \frac{C(B)_0 C(A)}{C(A)_0 C(B)}$$

Esta ecuación debe de ser obedecida si la reacción estudiada es de segundo orden y que se simplifica si A y B se encuentran en igual concentración o cuando A y B son iguales, como es el caso:



en que la velocidad de reacción esta dada por $-dC/dt = kC(A)^2$, la cual por integración se transforma en:

$$\frac{1}{C(A)} = kt + \frac{1}{C(A)_0}$$

Como puede observarse, mediante una gráfica de $1/C(A)$ versus tiempo se obtiene una recta con pendiente igual a k e intersección $1/C(A)_0$.

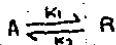
2.- Factor dependiente de la temperatura en la ecuación cinética. Para muchas reacciones y en particular para reacciones elementales, la expresión de la velocidad puede escribirse como producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición.

Para la mayoría de las reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E(A)/RT}$$

en la que k se denomina factor de frecuencia y $E(A)$ es la energía de activación de la reacción. Esta expresión se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio intervalo de temperaturas y, desde diferentes puntos de vista, se considera como una primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

La influencia de las temperaturas sobre la constante de equilibrio en reacciones elementales reversibles, tales como:



viene dada por la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Como para esta reacción $K = K_c = k_1/k_2$, podemos escribir la relación de Van't Hoff de la siguiente manera:

$$\frac{d(\ln K_1)}{dT} - \frac{d(\ln K_2)}{dT} = \frac{\Delta H_e}{RT^2} \quad K: \text{Constante de equilibrio}$$

Aunque no sea necesariamente cierto, el hecho de que las diferencias de las derivadas sean igual a $\Delta H_e/RT^2$ sugiere la posibilidad de que cada una de las derivadas pueda igualarse de la siguiente forma:

$$\frac{d(\ln K_1)}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{y} \quad \frac{d(\ln K_2)}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$$

De lo anterior podemos obtener el calor de la reacción como la diferencia entre las energías de activación en un sentido y otro de la reacción que se está considerando.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción viene dada por la energía de activación y por el nivel de temperatura. Algunas deducciones importantes pueden obtenerse a partir de esta doble dependencia:

- 1.- Si se cumple la ecuación Arrhenius. Representando $\ln K$ frente al inverso de la temperatura absoluta $1/T$ se obtiene una recta de pendiente grande si la energía de activación es grande o una recta de pendiente pequeña si la energía es pequeña.

- 2.- Se deduce de la ecuación de Arrhenius, que el factor de frecuencia k no afecta a la influencia de la temperatura sobre la reacción. En una reacción real puede haber una pequeña influencia de la temperatura sobre el factor; -- sin embargo, es muy pequeña y puede despreciarse.

C A P I T U L O I I .

Parte experimental.

1) REACCIONES DE POLICONDENSACION

Los polímeros de condensación son aquellos en los cuales la unidad repetitiva, carece de una porción de los átomos presentes en los monómeros. Los poliésteres son polímeros de condensación muy útiles y se preparan comercialmente; dicha utilidad comercial es función tanto de su composición como de su peso molecular.

En la polimerización por condensación, el peso molecular del polímero puede regularse por adición de una concentración fija y baja del reactivo de terminación de la cadena. La polimerización por condensación tiene lugar propiamente por una policondensación, donde subproductos de pesos moleculares más bajos son formados junto con el polímero.

La primera parte de este trabajo consiste en preparar el poliéster a diversas temperaturas y tiempos de reacción, manteniendo constantes las concentraciones de ácido adípico, 1-4 butanodiol y de ácido fosfórico, -- que es el catalizador a usar en estas pruebas.

La cinética de la reacción se estudiará mediante la variación del número de ácido (determinado con el método de la ASTM y descrito con detalle en el Apéndice I), el cual es un parámetro representativo de la disminución en concentración de ácido adípico con respecto del tiempo. Los resultados proporcionan los datos básicos de la cinética de policondensación necesarios para el estudio posterior del proceso.

Para las pruebas de policondensación se utilizan los siguientes reactivos: Acido adípico (grado técnico) suministrado por Dupont de México, S.A., 1-4 butanodiol (grado técnico) de BASF de México S.A. y ácido fosfórico de Aldrich Chemical Company. El equipo utilizado se describe en la figura II-1.

2) DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LA REACCION DE POLICONDENSACION.

La medición de la velocidad de reacción de policondensación se lleva a cabo a temperatura constante, esto es, preparando una mezcla de composición conocida y se termostatiza a la temperatura deseada.

La rutina de trabajo llevada a cabo puede describirse de la siguiente manera:

- 1.- Calentamiento del baño de aceite de alto punto de ebullición a la temperatura deseada.
- 2.- Pesada de los reactivos ácido adípico y ácido p-toluensulfónico al centígrado en una balanza de tres brazos.
- 3.- Medición con material volumétrico de la cantidad requerida de 1-4 butanodiol.
- 4.- Se enciende el agitador mecánico para mezclar reactivos, se da un tiempo de cinco minutos para alcanzar en los reactivos la temperatura del baño.
- 5.- Se contabiliza el tiempo de reacción transcurridos los cinco minutos de calentamiento para la homogeneización de reactivos.

- 6.- A intervalos previamente definidos se toman -- muestras del sistema reaccionante y se anali-- zan inmediatamente siguiendo el método de la - ASTM designación D - 1638-61 T para mate-- riales uretánicos y poliuretánicos llamado co-- mumente número de ácido (descrito con deta-- lle en el apéndice 1.

- 7.- Se considera que la reacción ha llegado al --- equilibrio cuando no hay diferencia significa-- tiva entre números de ácido de dos muestras -- consecutivas.

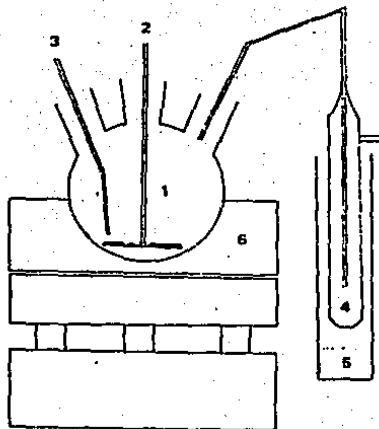


Figura II-1. Descripción del equipo utilizado en las pruebas de policondensación.

- 1) Matraz Erlenmeyer de 250 ml. y tres bocas.
- 2) Agitador mecánico de vidrio.
- 3) Entrada de nitrógeno.
- 4) Dedo frío.
- 5) Frasco Dewar.
- 6) Baño de aceite.

3) REACCIONES DE HIDROLISIS DEL POLIESTER

Posterior a las pruebas de policondensación se procedió a realizar las pruebas de hidrólisis básica del poliéster formado, siguiendo ahora la reacción mediante variación de la concentración de base con respecto del tiempo. A partir de estos datos se encuentra la cinética de la reacción de hidrólisis que en conjunto con los resultados de la cinética de policondensación proporcionan mediante el tratamiento adecuado, el calor de reacción para la formación de la resina poliéster.

Para las pruebas de hidrólisis se utilizan los siguientes reactivos:

- 1) Poliéster de las pruebas de policondensación.
- 2) NaOH estandarizado (entre 1.8 y 2N).
- 3) HCl estandarizado (entre 1 y 1.8N).

El equipo utilizado se describe en la Figura II-2.

4) DESARROLLO EXPERIMENTAL EN LA REACCION DE HIDROLISIS.

La medición de la velocidad de reacción en la hidrólisis del poliéster se llevó a cabo con mezclas de reacción de composición conocida y se termostatiza a la temperatura deseada. La rutina de trabajo puede describirse de la siguiente manera:

- 1.- Calentamiento del baño de aceite a la temperatura deseada.
- 2.- Pesada del reactivo a utilizar (políster de las pruebas de policondensación) al centigramo en una balanza de tres brazos.
- 3.- Medición con material volumétrico de la solución de NaOH.
- 4.- Se enciende el agitador mecánico para mezclar los reactivos dando un tiempo de 5 minutos para alcanzar la temperatura del baño de aceite.
- 5.- A intervalos de tiempo previamente definidos se toman muestras del sistema reaccionante titulándose inmediatamente con HCl estandarizado.

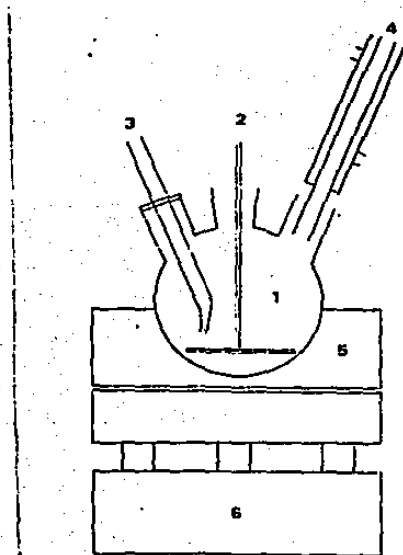


Figura II-2. Descripción del equipo utilizado en las pruebas de Hidrólisis.

- 1) Matraz Erlenmeyer de 250 ml y tres bocas.
- 2) Agitador mecánico de vidrio.
- 3) Entrada para toma de muestra.
- 4) Refrigerante a reflujo.
- 5) Baño de aceite.
- 6) Estufa de calentamiento.

C A P I T U L O I I I .

Resultados obtenidos.

1.- Gráficas de la reacción de Policondensación.

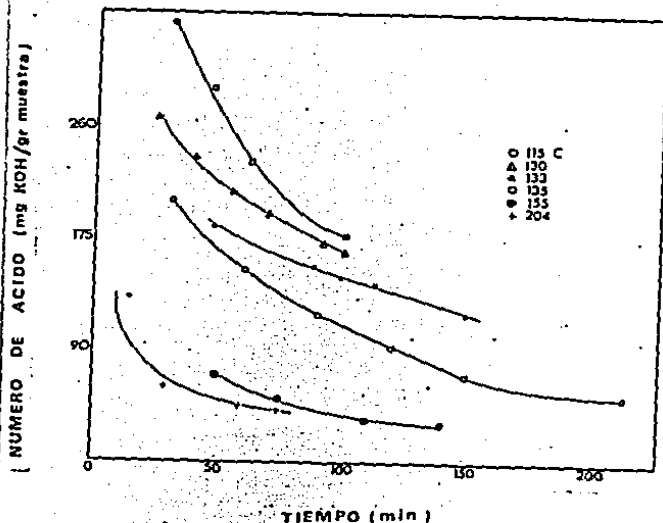


Figura III-1 Gráfica general de las isotermas de la reacción de Policondensación, obtenidas a partir del Apéndice 2 Tabla # 1.

Las isotermas de policondensación que se observan - muestran el efecto de la temperatura sobre el peso molecular del poliéster (determinado mediante el número de ácido), se observa un aumento considerable en la velocidad de reacción a temperaturas mayores de 155°C.

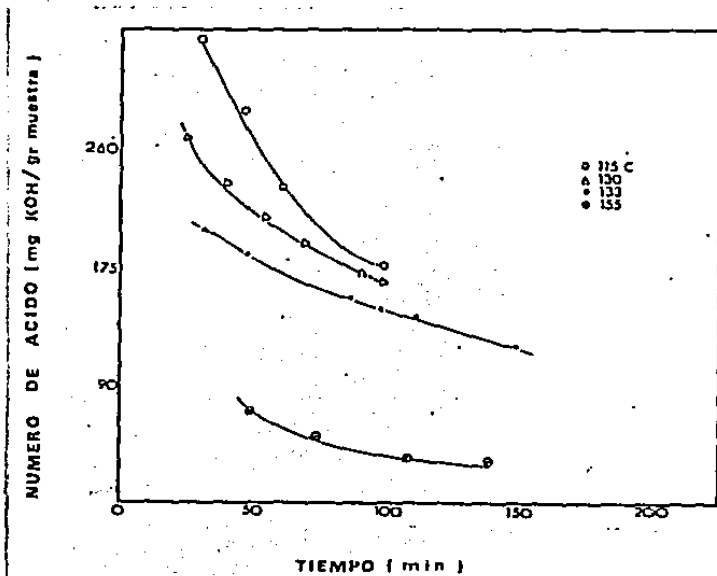


Figura III-2. Gráfica de las isotermas de la reacción de Policondensación utilizadas para los correspondientes ajustes a ecuaciones cinéticas de segundo orden, obtenidas del Apéndice 2 Tabla # 2.

A partir de estas gráficas se propone un intervalo adecuado de temperaturas entre 115°C y 155°C, dentro del cual la reacción es controlada adecuadamente sin el desprendimiento de 1-4 butanodiol.

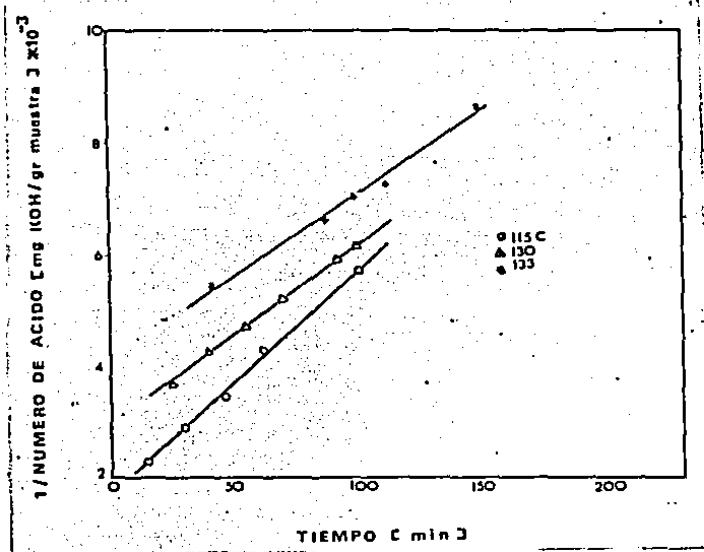


Figura III-3. Gráfica de las isoterma de Policondensación ajustadas a ecuaciones cinéticas de segundo orden, del Apéndice 2 - Tabla # 3.

El rango de temperaturas escogido presenta un ajuste bastante favorable a ecuaciones cinéticas de segundo orden, el cual es generalmente encontrado en la formación de poliésteres a temperaturas moderadas con el orden teórico predicho por la ley de acción de masas para una reacción bimolecular.

Tratamiento de datos para la Ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de Policondensación.

Temp (C)	Temp (K)	1/ Temp (K)	k E+5	Ln K
115	338.16	0.002576	4.0498	-10.114
130	403.16	0.002480	3.221	-10.343
133	406.16	0.002462	3.053	-10.397

Los anteriores datos se ajustaron satisfactoriamente a la Ecuación de Arrhenius con los resultados siguientes:

$$\text{Correlación} = 0.9994$$

$$\text{Pendiente} = 2450.2$$

$$\text{Intersección} = 16.424$$

La pendiente de la Ecuación de Arrhenius está relacionada directamente con la Entergía de Activación de la reacción mediante:

$$\text{Pendiente} = -E(\text{act})/R$$

dónde R= Constante universal de los gases en cal/mol K y E (act)= Entergía de activación en cal/mol.

De lo anterior se obtiene E (act)= -4868.6 cal/mol.

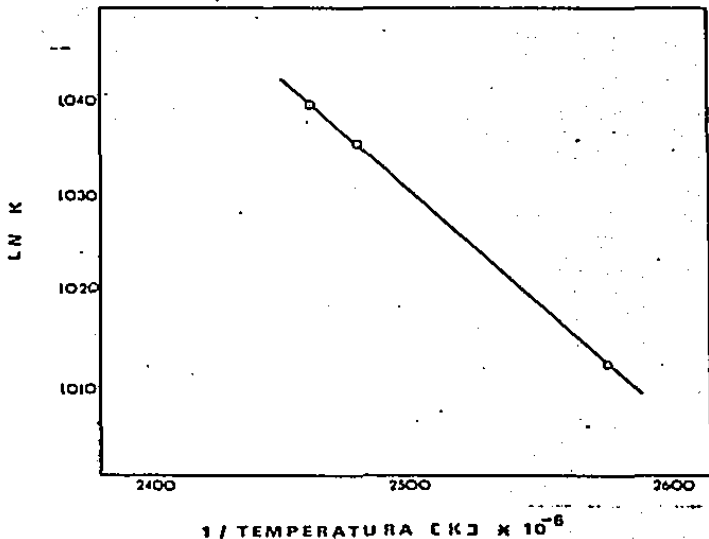


Figura III-4. Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de las reacciones de Policondensación.

Las constantes de velocidad para la reacción de policondensación presentan un ajuste satisfactorio a la ecuación de Arrhenius, mediante la cual se encuentra la energía de activación de reactivos a productos; valor necesario para encontrar posteriormente el calor de reacción.

2.- Gráficas de la reacción de Hidrólisis del poliéster.

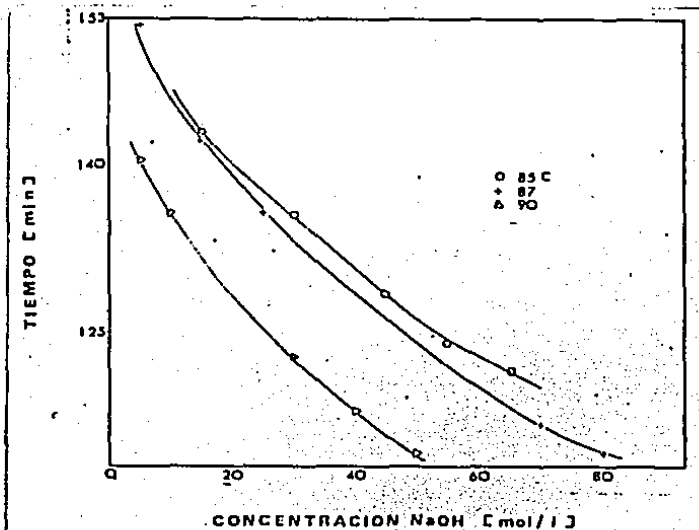


Figura III-5. Gráfica de las isoterms de la reacción de hidrólisis, a partir de los datos del Apéndice 3 Tabla # 1.

Se observa en las isoterms de hidrólisis básica del poliéster, que conforme aumenta la temperatura, aumenta también la velocidad de reacción, lo cual se refleja directamente en la concentración de NaOH utilizada. No se manejaron temperaturas mayores de 90°C con el fin de evitar el desprendimiento de agua.

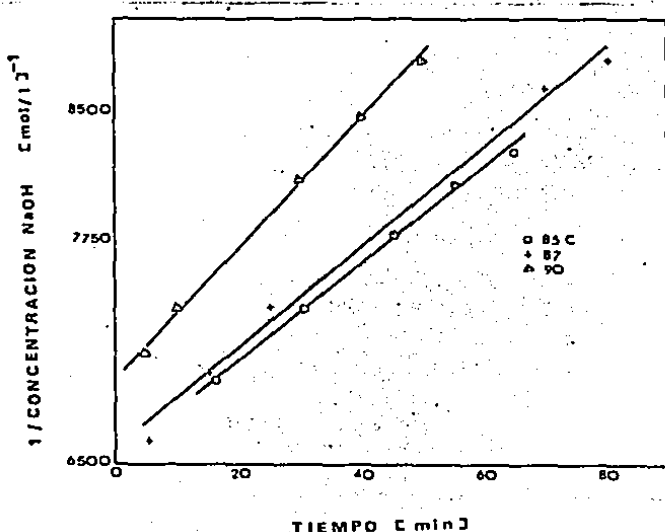


Figura III-6. Gráfica de las isotermas de Hidrólisis ajustadas a ecuaciones cinéticas de segundo orden, datos del Apéndice 3 -- Tabla # 2.

Las isotermas de hidrólisis presentan un ajuste a ecuaciones cinéticas de segundo orden, satisfactorio dentro del rango utilizado, confirmando con esto que la reacción de saponificación de un poliéster, es de segundo orden según lo predice la ley de acción de masas.

Tratamiento de datos para la ecuación de Arrhenius a partir de los resultados de hidrólisis del políster.

Temp (C)	Temp (K)	1/temp (K)	K E+3	Ln K
85	358.16	0.002792	2.569	-5.9642
87	360.16	0.002777	2.850	-5.8604
90	363.16	0.002754	3.570	-5.6352

Los anteriores datos se ajustaron satisfactoriamente a la ecuación de Arrhenius con los resultados siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Correlación} &= -0.9960 \\ \text{Pendiente} &= -8752.8 \\ \text{Intersección} &= 18.46 \end{aligned}$$

La pendiente de la ecuación de Arrhenius está relacionada directamente con la energía de Activación de la reacción mediante:

$$\text{Pendiente} = -E(\text{act})/R$$

dónde R = Constante universal de los gases en cal/mol K
y E (act) = Energía de activación en cal/mol.

De lo anterior se obtiene E (act) = 17391.8 cal/mol.

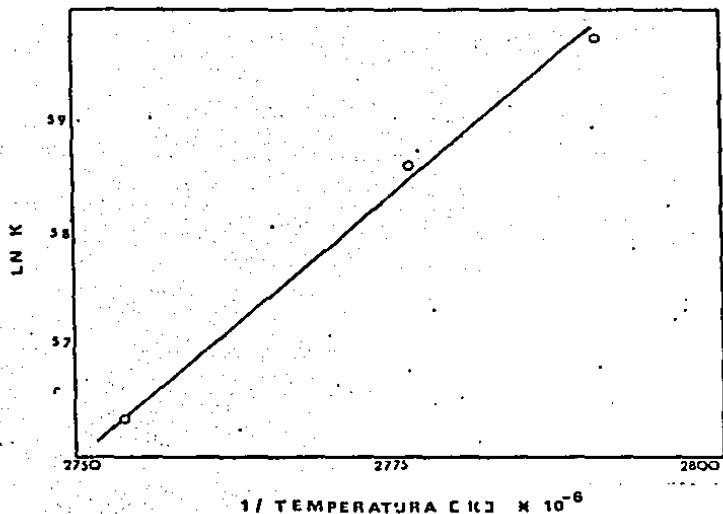


Figura III-7. Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de la reacción de Hidrólisis.

Las constantes de velocidad presentan un ajuste satisfactorio a la ecuación de Arrhenius, a partir de la cual se encuentra la energía de activación de hidrólisis; necesaria para el cálculo del calor de reacción de la reacción de esterificación.

C A P I T U L O I V .

Discusión de resultados.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1) Pruebas de Policondensación

Como podemos observar a partir de los resultados de las diferentes isotermas de la policondensación entre el ácido adípico y el 1-4 butanodiol; el número de ácido -- del poliéster formado y por lo tanto el peso molecular -- están directamente relacionados con la temperatura y -- tiempo de reacción; esto es, la reacción es favorecida cuando la temperatura es mayor de 135°C y el tiempo de reacción es arriba de cuatro horas. Ahora bien, combinando ambos efectos podemos concluir que la reacción procederá favorablemente cuando $T > 135^{\circ}\text{C}$ y $t > 4$ horas; cabe aclarar que en estas pruebas no se utilizó vacío en el sistema.

Por otra parte, el estudio cinético de la reacción indica que ésta es de segundo orden hasta 150°C , ya que arriba de esta temperatura el ajuste de los datos no es tan satisfactorio como el anterior, atribuido principalmente este comportamiento a un posible cambio de orden en la reacción.

Con base en el estudio cinético realizado previamente y utilizando las constantes de velocidad de cada temperatura; obtenidas a partir de dicho estudio, se ajustaron estos datos a la ecuación de Arrhenius encontrando la energía de Activación para la policondensación con un valor de -4869 cal, el cual es necesario para encontrar el calor de reacción del poliéster.

2) Pruebas de hidrólisis

A partir de los datos obtenidos de las pruebas de hidrólisis del poliéster se encuentra que conforme --- avanza la reacción, la concentración de NaOH disminuye; lo cual representa la disminución en peso molecular del poliéster que vuelve a formar ácido adípico y 1-4 butanodiol. De la misma forma que en la policondensación, conforme avanza el tiempo, la hidrólisis continúa apreciablemente; solo que para el interés del presente trabajo, se utilizaron tiempos hasta 80 minutos.

Con los resultados obtenidos de las pruebas de hidrólisis se realizó el estudio cinético de la reacción, la cual tuvo un ajuste satisfactorio a una reacción de segundo orden dentro del rango de temperaturas utilizado. A partir de cada tratamiento de datos se obtuvieron las constantes de velocidad de reacción de cada isoterma, las cuales se ajustaron satisfactoriamente a la ecuación de Arrhenius y obteniendo a partir de ésta la energía de Activación de hidrólisis que resultó del -- orden de 17392 calorías.

Conjuntos los resultados de la policondensación y la hidrólisis se procedió a calcular el calor de reacción como la diferencia entre energías de Activación y obteniéndose un valor para ΔH de 20 kcal, lo cual se encuentra muy cercano de los valores reportados experimentales para la formación de poliésteres (2,3). Este calor de reacción se interpreta como un valor aproximadamente constante en el rango de temperaturas utilizado.

3) Pruebas preliminares a las tipo piloto en el laboratorio con sistema de vacfo.

Fue necesario efectuar algunas reacciones preliminares con el sistema de vacfo y cambio de catalizador a fin de ajustar la reacción hasta donde fuera posible al reactor piloto. Con los datos obtenidos anteriormente en las pruebas de policondensación, se propusieron las condiciones de proceso adecuadas a la reacción con sistema de vacfo.

Efectuadas las pruebas y logradas las condiciones de número de ácido menor que ocho y por lo tanto el peso molecular en el rango de 2000, se propusieron como condiciones de operación un rango de temperaturas de 125°C a 140°C y tiempos de reacción ente 8 y 10 horas para asegurar las condiciones deseadas.

Pruebas en el reactor tipo piloto.

Posteriormente a las pruebas preliminares con efecto de vacfo en el laboratorio se procedió a efectuar las pruebas en el reactor piloto con una carga típica como la que a continuación se describe:

14 kg de ácido adípico suministrado por Dupont S.A. de C.V.

11 kg de 1-4 butanodiol suministrado por BASF de México S.A. de C.V.

0.75 kg de ácido p-toluenosulfónico suministrado por Química Vager S.A. de C.V.

Las primeras dos cargas fueron llevadas a cabo con el fin de encontrar si las condiciones predichas a partir de los estudios anteriores (Temperatura 135°C y 8 horas de tiempo de reacción) producían el poliéster re-querido. A partir de estas dos cargas se propusieron como condiciones de proceso T=125°C y 10 hr de reacción con un vacío en el sistema de 200 mm de Hg (máximo obtenido en el reactor debido al burbujeo de nitrógeno). Estas nuevas condiciones fueron probadas en el reactor obteniendo resultados satisfactorios, ya que el poliéster obtenido después del análisis presentó número de -- ácido < 8.

R E S U M E N

RESUMEN

El objetivo fundamental del presente trabajo es solucionar un problema práctico de una industria del ramo de pieles sintéticas, dicho problema consiste en una materia prima, que al ser suministrada por diferentes proveedores, no siempre cumple con las especificaciones que el proceso requiere, ocasionando algunos problemas en su posterior tratamiento.

La alternativa planteada es la fabricación en la propia planta de la resina poliéster de bajo peso molecular; consiguiendo con esto, primeramente, mantener las especificaciones requeridas, minimizar algunos problemas como el costo de la misma, costo de embalaje y pérdida de tiempo debido a demoras en la entrega del producto, entre otros. Para lograr este fin es necesario proponer las condiciones de proceso mas adecuadas para la producción a nivel industrial de la resina en el reactor principal de la planta.

Con el fin de alcanzar el objetivo inicialmente planteado se propone realizar el trabajo en varias fases (necesarias todas) y que a continuación se describen:

- 1.- Estudio cinético a nivel laboratorio de la reacción de formación de poliéster (policondensación) y de la reacción de hidrólisis.
- 2.- Interpretación de los datos obtenidos y su adecuación al reactor piloto de la planta.

- 3.- Pruebas en el reactor piloto de la reacción de policondensación.
- 4.- Interpretación de los datos obtenidos en el reactor piloto, proponiendo a partir de estas las condiciones de proceso más adecuadas.

A partir de los resultados que se obtuvieron en cada fase y globalizándolos podemos deducir las siguientes conclusiones:

- a) El peso molecular de la resina poliéster (poliadiapato de butileno) depende directamente de los parámetros utilizados, esto es: Temperatura y tiempo de reacción.
- b) La reacción es favorable cuando la temperatura es mayor de 135°C y el tiempo de reacción mayor de cuatro horas.
- c) El estudio cinético de la reacción nos indica un comportamiento de segundo orden para la velocidad de reacción hasta 150°C, ya que arriba de esta temperatura el ajuste de datos deja de ser satisfactorio en comparación con los anteriores, atribuido principalmente a un posible cambio de orden en la reacción.
- d) A partir del estudio cinético se encontró el calor de reacción ΔH , el cual representa un parámetro muy importante ya que proporciona la in-

formación de que la reacción de policondensación es completamente endotérmica y no es necesario la presencia de una chaqueta de enfriamiento extra a la chaqueta de calentamiento en el reactor piloto y el reactor principal.

- e) Para las pruebas en el reactor piloto se utilizó una temperatura de 125°C y tiempos de 10 horas - para asegurar especificaciones, además se utilizó un vacío de 200 mm de Hg para ayudar a la -- reacción eliminando el producto de condensación (agua).
- f) Finalmente se proponen para el reactor principal y la producción industrial de la resina las útimas expuestas para el reactor piloto, esto es, - temperatura de 125°C, 10 horas de reacción y presión de vacío de 200 mm de Hg.

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

CONCLUSIONES

La reacción de policondensación es favorecida completamente para lograr especificaciones tales como el número de ácido requerido (menor que ocho), y por lo tanto, mantener el peso molecular dentro del rango establecido (cerca de 2000 g/mol), cuando la temperatura de reacción es de 125°C y el tiempo de reacción es de 10 horas, con un vacío en el sistema de 200 mm de Hg.

Cabe aclarar que es muy importante mantener estos parámetros para obtener buenos resultados, ya que ligeras modificaciones, principalmente aumentos de temperatura y vacío, son reflejados directamente en la pérdida de 1-4 butanodiol por destilación y arrastre por el nitrógeno que es suministrado al sistema.

Un parámetro muy importante obtenido a partir del estudio cinético de las reacciones de policondensación y de las reacciones de hidrólisis, es el calor de reacción encontrado como la diferencia entre las energías de activación de reactivos a productos. Dicho valor, de aproximadamente 20 kcal, indica una reacción típicamente endotérmica, es decir, es necesario suministrar calor para que se lleve a cabo. Por lo tanto, se elimina la necesidad de equipar el reactor principal de la planta con una chaqueta de enfriamiento extra a la chaqueta de calentamiento; esto es, dado que la reacción no es exotérmica y no libera calor, no existe posibilidad ni el peligro de sobrecalentamiento del reactor, debido a un exceso de calor.

Es por esto, que conocido el calor de reacción y establecida ésta como endotérmica, se suministra calor únicamente mediante la chaqueta de calentamiento.

El burbujeo de nitrógeno es otro parámetro muy importante, ya que el flujo manejado deberá ser suficiente para arrastrar el agua generada por la reacción de policondensación, pero no suficiente para arrastrar el 1-4 de butanodiol que es uno de los reactivos.

El vacío tiene un efecto muy importante ya que principalmente aumenta la velocidad de reacción como se observa en las pruebas preliminares en el laboratorio; a partir de esta información, inicialmente se usaron presiones de vacío de 580 mm de Hg, dicha presión es manejable a nivel laboratorio pero no en el reactor piloto y principal por los volúmenes de nitrógeno y vapor de agua (que no alcanza a condensarse) que tienen que ser eliminados del sistema mediante vacío.

Es por esta razón, que se maneja una presión de vacío de 200 mm de Hg, la cual se encontró ser la más adecuada junto con la temperatura y tiempo de reacción ya mencionado anteriormente.

Finalmente, después del estudio a nivel laboratorio y nivel piloto, son propuestas las condiciones para la producción de la resina poliéster de bajo peso molecular en el reactor principal como las últimas expuestas para el reactor piloto (Temperatura de 125°C, tiempo de reacción de 10 horas y presión de vacío de 200 mm

de 11g), ya que en este rango de presión y temperatura la reacción es de segundo orden y puede ser controlada adecuadamente.

Estas condiciones pueden ser modificadas dependiendo de los resultados que se obtuvieron, dicho criterio sería tomado de acuerdo a los resultados ya obtenidos - en las pruebas de tipo piloto, las cuales dan la pauta para cualquier modificación. Con esto, podemos concluir que ha sido logrado el objetivo inicialmente propuesto por el autor, esto es, estar en disponibilidad y capacidad de producir la resina poliéster.

A p e n d i c e I

Determinación del Número de Acido.

Apéndice I

Métodos tentativos para la prueba de materiales --
uretánicos y poliuretánicos de la American Society for
Testing and Materials.

Designación de la ASTM: D 1638 - 61 T

Determinación del Número de ácido.

El método está diseñado para la determinación de --
constituyentes ácidos en resinas y otros materiales so-
lubles en mezclas de alcohol etílico absoluto y benceno.

El número de ácido se define como la cantidad de --
base expresada en miligramos de hidróxido de potasio re-
queridos para titular los constituyentes ácidos de 1 --
gramo de muestra.

Sumario del método.

La muestra se disuelve en una mezcla de alcohol --
etílico absoluto y benceno hasta obtener una solución --
homogénea y esta se titula a temperatura ambiente con --
una solución alcohólica de hidróxido de potasio hasta --
el punto final indicado por el cambio de color produci-
do por la fenolftaleína añadida.

Reactivos utilizados.

Alcohol etílico absoluto. Grado analítico de la --
compañía Merck.

Benceno grado analítico de la compañía Merck.

Reactivos preparados.**Solución indicadora de Fenolftaleína.**

Disolver 0.5 g de fenolftaleína en 100 ml de volúme-
nes iguales de alcohol absoluto y agua destilada. Aña--
dir un ligero exceso de NaOH 0.1 (color rosa) y ense--
guida neutralizar con HCl 0.1 N hasta eliminar el color
rosa.

Solución alcohólica de hidróxido de potasio 0.1 N.

Disolver 5.61 g de hidróxido de potasio (KOH) en
10 ml de agua destilada libre de dióxido de carbono (CO₂)
y se diluye a un litro con alcohol etílico desnaturaliza-
do. La solución se almacena en un envase resistente y -
se estandariza frecuentemente hasta detectar cambios de
0.0005 N con patrón primario de Ftalato de potasio.

Solvente de titulación.

Se mezclan volúmenes iguales de benceno y alcohol -
desnaturalizado.

Procedimiento.

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se introduce una muestra pesada del políéster y se añaden 50 ml de solvente de titulación mas 0.5 ml de solución indicadora - de fenolftalefna y se agita hasta disolución completa. - En caso necesario, si la muestra no se disuelve por completo, la solución puede calentarse sin que llegue a -- hervir.

Se titula inmediatamente con la solución 0.1 N de KOH a una temperatura menor de 30°C y utilizando la solución de fenolftalefna como indicador.

La solución debe ser agitada continuamente durante la titulación y se considera que el punto de equivalencia es definitivo cuando el color persiste durante 15 - segundos o éste se elimina con 2 gotas de HCl 0.1 normal. Se realiza un blanco con 50 ml del solvente de ti titulación y 0.5 ml de fenolftalefna titulándose de la mis ma manera que la anterior.

Cálculos del número de ácido.

Se calcula el número de ácido en términos de mg -- KOH/g muestra de la siguiente manera:

$$\text{Número de ácido} = (A - B) * 56.1 * N / W$$

donde: A = ml de la solución de KOH requeridos para titular la muestra.

B = ml de la solución de KOH requeridos para titular el blanco.

N = Normalidad de la solución de KOH

W = gramos de la muestra de poliéster utilizada.

A p é n d i c e 2
Resultados de las corridas de Policondensación.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Apéndice 2. Tabla # 1. Resultados de las corridas de -
Policondensación.

Temperatura (C)	Tiempo (min)	Número de ácido
115	15	436.3
	30	341.8
	47	290.2
	62	233.3
	100	175.0
130	25	269.6
	40	235.9
	55	211.5
	70	193.2
	92	169.9
	100	162.6
133	47	184.6
	88	151.7
	99	143.2
	112	138.0
	150	116.5
135	31	201.4
	60	150
	90	115.6
	120	90
	150	67.4
	215	50.3

Apéndice 2. Tabla Ia.

Resultados de las corridas de policondensación

Temperatura (C)	Tiempo (min)	Número de ácido
155	50	68.8
	75	48.7
	110	33.4
	140	31.2
204	16	50.0
	30	34.7
	58	31.9
	73	30.0

Apéndice 2. Tabla # 2. Resultados de las corridas de la reacción de policondensación utilizadas para el ajuste cinético.

Temperatura (C)	Tiempo (min)	Número de ácido
115	15	436.3
	30	341.8
	47	290.2
	62	233.3
	100	175.0
130	25	269.6
	40	235.9
	55	211.5
	70	193.2
	92	169.9
133	100	162.6
	47	184.6
	88	151.7
	99	143.2
	112	138.8
	150	116.5

Apéndice 2. Tabla 3

Lista de resultados de los ajustes a ecuaciones cinéticas de segundo orden.

T = 115 C

Tiempo (min)	Número de ácido	1/Número de ácido
15	436.3	0.002292
30	341.8	0.002926
47	290.2	0.003446
62	233.3	0.004286
100	175.0	0.005714

Correlación = 0.9933

Pendiente = 4.1056 E-5

Intersección = 0.001657

T = 130 C

25	269.6	0.003709
40	235.9	0.004239
55	211.5	0.004728
70	193.2	0.005176
92	169.9	0.005886
100	162.6	0.006150

Correlación = 0.9998

Pendiente = 3.221 E-5

Intersección = 0.002931

Apéndice 2. Tabla # 3a.

Lista de los resultados de los ajustes a ecuaciones cinéticas de segundo orden.

Tiempo (min) Número de ácido 1/Número de ácido

T=133 C

47	184.6	0.005417
88	151.7	0.006592
99	143.2	0.006983
112	138.0	0.007246
150	116.5	0.008584

Correlación = 0.9947

Pendiente = 3.053 E-5

Intersección = 0.001681

T= 135 C

31	201.4	0.004965
60	150.0	0.006667
90	115.6	0.008651
120	90.6	0.011111
150	67.4	0.014837
213	50.3	0.019881

Correlación = 0.9947

Pendiente = 8.438 E-5

Intersección = 0.001681

Apéndice 2. Tabla # 3b.

Lista de resultados de los ajustes a ecuaciones cinéticas de segundo orden.

Tiempo (min) Número de ácido 1/Número de ácido

T= 155 C

50	68.0	0.014706
75	48.7	0.020533
110	33.4	0.029940
140	31.2	0.032051

Correlación = 0.9779

Pendiente = 2.0145 E-4

Intersección = 0.005422

T= 204 C

16	50.0	0.020000
30	34.7	0.028817
58	31.9	0.031348
73	33.2	0.030120

Correlación = 0.8778

Pendiente = 2.445 E-4

Intersección = 0.018246

A p é n d i c e 3

Resultados de las corridas para la reacción de Hidrólisis.

Apéndice 3. Tabla # 1

Lista de los resultados de las corridas para la reacción de Hidrólisis.

Temperatura = 85 C

Tiempo (min)	Concentración (mol/l)
15	1.4350
30	1.3566
45	1.2852
55	1.2400
65	1.2138

Temperatura = 87 C

5	1.5232
15	1.4280
25	1.3566
70	1.1662
80	1.1424

Temperatura = 90 C

5	1.4041
10	1.3565
30	1.2375
40	1.1899
50	1.1423

Apéndice 3. Tabla # 2

Lista de resultados de la reacción de Hidrólisis y sus ajustes a ecuaciones cinéticas de segundo orden.

Temperatura = 85 °C

Tiempo (min)	Concentración (mol/l)	1/Concentración
15	1.4350	0.6968
30	1.3566	0.7371
45	1.2852	0.7781
55	1.2400	0.8065
65	1.2138	0.8329

Correlación = 0.9982

Pendiente = 2.569 E-3

Intersección = 0.66098

Temperatura = 87 °C

5	1.5232	0.6565
15	1.4280	0.7003
25	1.3566	0.7371
70	1.1662	0.8575
80	1.1424	0.8754

Correlación = 0.9953

Pendiente = 2.85 E-3

Intersección = 0.6542

Apéndice 3. Tabla # 2a.

Lista de resultados de la reacción de hidrólisis y sus ajustes a ecuaciones cinéticas de segundo orden.

Temperatura = 90° C

Timepo (min)	Concentración (mol/l)	1/Concentración
5	1.4041	0.7122
10	1.3565	0.7372
30	1.2375	0.8081
40	1.1899	0.8404
50	1.1423	0.8754

Correlación = 0.9991

Pendiente = 3.57 E-3

Intersección = 0.6983

Bibliografia

BIBLIOGRAFIA

- 1) Flory, Paul J.
Principles of Polymer Chemistry, Vol. I
Academic Press, 1974
- 2) Karo, Wolf & Sandler R. Stanley
Polymer Syntheses, Vol. I
Cornell University Press, 1953
- 3) Levenspiel Octave
Ingenieria de las reacciones químicas
Editorial Reverté, 1974
- 4) Mc. Caffery, Edward M.
Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry
Mc. Graw Hill Book Company, 1970
- 5) Rodríguez Ferdinand
Principios de sistemas de Polímeros
Editorial El Manual Moderno, 1984
- 6) ASTM Standars
Plastic Specifications, Vol. 26
ASTM, 1964