

**ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS EN LAS CONDICIONES DE PROCESO Y SU EFECTO
EN EL TIEMPO DE ESTERIFICACIÓN Y EL CONSUMO ENERGÉTICO EN LA
PRODUCCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA**

JUAN DAVID CORREA ISAZA

ERIKA RESTREPO LONDOÑO

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE PROCESOS
MEDELLÍN
2007**

**ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS EN LAS CONDICIONES DE PROCESO Y SU
EFECTO EN EL TIEMPO DE ESTERIFICACIÓN Y EL CONSUMO ENERGÉTICO
EN LA PRODUCCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA**

**JUAN DAVID CORREA ISAZA
ERIKA RESTREPO LONDOÑO**

**Trabajo de grado para optar el título
Ingeniero de procesos**

Asesores

**Jaime Alberto Escobar
Ingeniero Químico**

**Luís Gabriel Amado
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE PROCESOS
MEDELLÍN
2007**

Nota de Aceptación

Firma Presidente del jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Ciudad y Fecha (día, mes, año)

*A Dios por permitir la realización de este sueño,
A mi familia por su confianza y apoyo,
Gracias.*

AGRADECIMIENTOS

EDGAR ARBELÁEZ y JAIRO VELÁSQUEZ, coordinadores de los laboratorios de Procesos y Modelos de la Universidad EAFIT respectivamente, por sus colaboraciones durante la elaboración del proyecto.

HUGO MURILLO y COLABORADORES, coordinador del laboratorio de mantenimiento eléctrico Universidad EAFIT, por su colaboración al momento de presentarse fallas electrónicas en el equipo.

JAIME ALBERTO ESCOBAR, docente del departamento de Ingeniería de Procesos de EAFIT, por su asesoría durante la elaboración del proyecto.

MARTÍN TAMAYO, docente del departamento de Ingeniería de Producción – área automatización, por su colaboración en lo relacionado con el software de control.

JOHN JAIRO ESTRADA y MAURICIO LONDOÑO, auxiliares de los laboratorios de Ingeniería de Procesos, por el interés y la colaboración prestada.

LUIS GABRIEL AMADO, Ingeniero químico de ANDERCOL S.A. por su asesoría durante la elaboración del proyecto.

MARCELA MORA y KEVIN MOLINA docentes del departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT, por la asesoría prestada en los balances energéticos del reactor durante la elaboración del proyecto.

PEDRO PABLO ARANGO, Egresado del pregrado de Ingeniería de procesos en la Universidad EAFIT, por su colaboración durante la elaboración del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|--|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| RESUMEN | 2 |
| 1 OBJETIVOS | 3 |
| 1.1 OBJETIVO GENERAL | 3 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3 MARCO TEÓRICO | 5 |
| 3.1 RESINAS ALQUÍDICAS | 5 |
| 3.1.1 Clasificación de las resinas alquídicas | 7 |
| 3.1.2 Reacción de esterificación para obtener resina alquídica | 7 |
| 3.1.3 Mecanismos de la reacción de Esterificación | 9 |
| 3.2 MODELO CINÉTICO DE ESTERIFICACIÓN SEGÚN TAPIO SALMI | 13 |
| 3.3 VARIABLES DE PROCESO EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN | 19 |
| 3.3.1 Temperatura de esterificación | 19 |
| 3.3.2 Uso de catalizador | 20 |
| 3.3.3 Orden de adición | 21 |
| 3.3.4 Agitación | 21 |
| 3.3.5 Adición de solvente azeotrópico | 23 |
| 3.3.6 Adición de gas inerte | 24 |
| 3.3.7 Tiempo de calentamiento | 26 |
| 4 METODOLOGÍA | 28 |
| 4.1 ENSAYOS EXPLORATORIOS PARA EL CONOCIMIENTO Y CONTROL DEL EQUIPO | 30 |
| 4.1.1 Determinación de la capacidad del reactor | 30 |
| 4.1.2 Construcción de la curva de calibración del agitador | 30 |
| 4.1.3 Flujo de Aceite Térmico | 31 |
| 4.1.4 Formulación de la mezcla de reacción | 34 |

| | |
|---|-----------|
| 5 EXPERIMENTOS PRELIMINAR (EP) | 34 |
| 5.1 DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE LAS VARIABLES DE ESTUDIO | 34 |
| 5.1.1 Determinación de los niveles del tiempo de calentamiento t_c | 35 |
| 5.1.2 Determinación de los niveles de la variable T_{mN} | 35 |
| 5.1.3 Determinación del intervalo de la variable T_{mX} | 37 |
| 5.2 EXPERIMENTOS PRELIMINARES (EP) | 37 |
| 5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PRELIMINARES | 42 |
| 5.3.1 Análisis de la variable Temperatura de la masa para aumentar el Flujo de nitrógeno T_{mN} | 42 |
| 5.3.2 Análisis de la variable Temperatura de la masa para adición de xilol T_{mX} | 43 |
| 5.3.3 Análisis del tiempo de calentamiento t_c | 44 |
| 5.3.4 Análisis del valor ácido de ensayos preliminares | 45 |
| 6 MODIFICACIONES REALIZADAS EN EL SRB | 49 |
| 6.1 MEJORA EN EL SISTEMA DE REFLUJO | 49 |
| 6.2 MODIFICACIÓN EN SISTEMA DE GAS INERTE | 52 |
| 7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS FINAL (DEF) | 53 |
| 7.1 MATRIZ DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL COMPLETO. | 55 |
| 8 BALANCE DE ENERGÍA | 56 |
| 8.1 BALANCE DE ENERGÍA PARA UN SISTEMA EN ESTADO NO ESTACIONARIO. | 57 |
| 8.2 ETAPAS GENERALES APLICADAS A UNA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN. | 61 |
| 8.2.1 Etapa de Calentamiento (Ecuación de calentamiento) | 61 |
| 8.2.2 Etapa de Reacción | 62 |
| 8.3 BALANCE DE ENERGÍA PARA UNA ESTERIFICACIÓN EN EL SRB DEL LABORATORIO DE PROCESOS DE LA UNIVERSIDAD EAFIT | 62 |
| 8.2.1 Suposiciones y consideraciones para el balance de energía | 63 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 8.2.1.1 | Anhídridos Ftálico y Maléico | 63 |
| 8.2.1.2 | Monoglicérido | 63 |
| 8.2.1.3 | Nitrógeno | 64 |
| 8.2.1.4 | Orto-xileno (xilol) | 65 |
| 8.2.1.5 | Agua de reacción | 65 |
| 8.2.1.6 | Calor suministrado al sistema (q) | 65 |
| 8.2.1.7 | Pérdidas de calor (Qp) | 66 |
| 8.2.1.8 | Trabajo de eje (W _s) | 67 |
| 8.2.2 | Software utilizado para el balance de energía. | 68 |
| 8.2.3 | Ecuaciones para la producción de resina alquídica en el SRB. | 69 |
| 8.2.3.1 | Ecuación de Calentamiento | 69 |
| 8.2.3.2 | Etapas de Reacción | 69 |
| 9 | ANÁLISIS DE RESULTADOS | 70 |
| 9.1 | DISCUSIÓN RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DEL DEF | 71 |
| 9.2 | ANÁLISIS ESTADÍSTICO CON MINITAB | 73 |
| 9.2.1 | Análisis del agua retirada por el xilol | 74 |
| 9.2.2 | Conclusión sobre Agua retirada por el xilol durante la reacción de esterificación. | 75 |
| 9.2.2 | Análisis Pendiente del valor ácido. | 76 |
| 9.2.3 | Análisis Xilol remanente. | 79 |
| 9.3 | ANÁLISIS BALANCE ENERGÉTICO | 81 |
| 9.3.1 | Evaluación de la ecuación de calentamiento | 81 |
| 9.3.2 | Consumo de energía por adición del xilol a diferentes temperaturas | 88 |
| 9.3.3 | Energía total suministrada por el aceite térmico | 90 |
| 9.3.4 | Consumo de energía por el aumento en el flujo de nitrógeno a diferentes temperaturas | 90 |
| 10 | CONCLUSIONES | 91 |
| 11 | RECOMENDACIONES | 93 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 95 |
| | ANEXOS | 98 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|------|
| <i>Tabla 1 Matriz de los EP</i> | 37 |
| <i>Tabla 2 Resultados de los EP</i> | 38 |
| <i>Tabla 3 Matriz de los EP</i> | 39 |
| <i>Tabla 4 Resultados de los EP</i> | 40 |
| <i>Tabla 5 Matriz del DEF</i> | 56 |
| <i>Tabla 6. Resultados de ensayos del diseño de experimentos Final (DEF).</i> | 71 |
| <i>Tabla 7 Resultados de pinturas elaboradas con las resinas del DEF</i> | 72 |
| <i>Tabla 8 Análisis de varianza a la cantidad de agua de reacción retirada</i> | 74 |
| <i>Tabla 9 Ecuaciones del valor ácido correspondientes a la regresión exponencial de los datos experimentales</i> | 78 |
| <i>Tabla 10 Análisis de varianza a la cantidad a la pendiente del valor ácido.</i> | 78 |
| <i>Tabla 11 Análisis de varianza al xilol remanente.</i> | 79 |
| <i>Tabla 12 Energía requerida para que el xilol alcance 180°C en la mezcla de reacción.</i> | 89 |
| <i>Tabla 13 Energía total suministrada por el aceite térmico</i> | 90 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| <i>Figura 1 Reacción de esterificación para una resina alquídica simple</i> | 8 |
| <i>Figura 2 Reacción de poliesterificación para una resina alquídica modificada.</i> | 9 |
| <i>Figura 3 Rompimiento del anillo anhídrido (Etapa 0)</i> | 10 |
| <i>Figura 4 Autoprotólisis 1 (Etapa 1)</i> | 11 |
| <i>Figura 5 Autoprotólisis 2 (Etapa 1)</i> | 11 |
| <i>Figura 6 Mecanismo de Esterificación (Etapa 2)</i> | 12 |
| <i>Figura 7 Dependencia del orden de reacción n con la conversión X del ácido carboxílico con diferentes valores del parámetro empírico q.</i> | 16 |
| <i>Figura 8 Relación de la agitación respecto al volumen de la masa de reacción y el tiempo de producción de resina alquídica según Kaska (1991) y Monsanto (1972)</i> | 22 |
| <i>Figura 9 Perfil de flujo de gas inerte según Monsanto</i> | 25 |
| <i>Figura 10 Producción de resina alquídica con y sin solvente azeotrópico.</i> | 27 |
| <i>Figura 11 Curva de calibración del agitador.</i> | 31 |
| <i>Figura 12 Diagrama de flujo del sistema de calentamiento del reactor Batch del Laboratorio de procesos de la Universidad EAFIT.</i> | 33 |
| <i>Figura 13 Tiempos de secado Ensayos preliminares</i> | 40 |
| <i>Figura 14. Tiempos de reacción y de secado al polvo</i> | 41 |
| <i>Figura 15 Tiempos de Calentamiento-reacción</i> | 41 |
| <i>Figura 16 Influencia de la temperatura de la masa en que se cambia el flujo de Nitrógeno sobre las variables respuesta.</i> | 42 |
| <i>Figura 17 Influencia de la temperatura de la masa en que se adiciona xilol sobre las variables respuesta</i> | 43 |
| <i>Figura 18 . Influencia de la rampa de calentamiento sobre las variables respuesta.</i> | 44 |

| | |
|---|----|
| <i>Figura 19 . Comportamiento del valor ácido de los 7 ensayos preliminares (P) a través del tiempo</i> | 46 |
| <i>Figura 20 Efecto de la Temperatura de la masa para aumentar el flujo de Nitrógeno sobre el valor ácido de los preliminares uno y siete</i> | 47 |
| <i>Figura 21 Efecto en la variable velocidad de calentamiento sobre el valor ácido de los preliminares dos y seis a través del tiempo.</i> | 48 |
| <i>Figura 22 Diagrama de flujo del recorrido del xilol en el SRB</i> | 49 |
| <i>Figura 23 Sistema de bypass de la torre de rectificación del SRB utilizado en la elaboración los ensayos preliminares antes del cambio</i> | 51 |
| <i>Figura 24 Sistema de bypass de la torre de rectificación del SRB después del cambio</i> | 51 |
| <i>Figura 25 Sistema de rotámetros en paralelo</i> | 52 |
| <i>Figura 26 Perfil de Nitrógeno 1 (N1)</i> | 54 |
| <i>Figura 27 Perfil de Nitrógeno 2 (N2)</i> | 54 |
| <i>Figura 28 Esquema energético de un sistema abierto.</i> | 57 |
| <i>Figura 29 Diagrama del sistema de reacción para el balance de energía</i> | 62 |
| <i>Figura 30 Estructura Molecular del Anión de la glicerina y el catión del ácido linoléico</i> | 64 |
| <i>Figura 31 Influencia de la temperatura de entrada del Aceite térmico sobre el cambio de temperatura éste al pasar por el reactor sin mezcla de reacción.</i> | 66 |
| <i>Figura 32 Diagrama de Pareto para el agua retirado por el xilol.</i> | 74 |
| <i>Figura 33 Diagrama del Efecto individual de cada factor sobre el agua retirada por el xilol.</i> | 75 |
| <i>Figura 34 Comportamiento del valor ácido en los ensayos del DEF</i> | 77 |
| <i>Figura 35 Diagrama del Efecto individual de cada factor sobre la pendiente del valor acido</i> | 79 |
| <i>Figura 36 Perfiles de temperatura de entrada y salida del aceite térmico y de la mezcla de reacción en el preliminar 1</i> | 82 |
| <i>Figura 37 Análisis en el tiempo de respuesta entre la temperatura de la masa y la del aceite térmico</i> | 83 |

| | |
|---|----|
| <i>Figura 38 Diferencial teórico y delta real de la temperatura respecto al tiempo con un flujo de aceite térmico de 2157.8 g/min</i> | 84 |
| <i>Figura 39 Diferencial teórico y delta real de la temperatura respecto al tiempo con un flujo de aceite térmico de 660 g/min</i> | 86 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|---|-------------|
| <i>Anexo 1 Resultados estadísticos del diseño de experimentos DEP obtenidos por MINITAB</i> | 98 |

INTRODUCCIÓN

La producción de una resina alquídica tiene gran cantidad de variables de proceso, dentro de éstas se pueden destacar: temperatura de la mezcla de reacción, velocidad de agitación, secuencia y tiempo de adición de la materia prima, flujo de gas inerte y adición de un solvente azeotrópico.

El proyecto que se presenta a continuación analizó las alternativas en las condiciones de proceso y su efecto en: tiempo de esterificación, valor ácido, tiempo de secado libre de polvo, tiempo de secado al manejo y consumo de energía en el proceso de producción de una resina alquídica; además contiene información sobre la cinética de reacción de esterificación mediante una revisión bibliográfica.

Este trabajo suministra bases para hacer un mejor control del proceso de esterificación de las resinas alquídicas, explicando la incidencia sobre las propiedades fisicoquímicas y de desempeño de la resina alquídica al manipular la velocidad de calentamiento, la cantidad de flujo de nitrógeno a través del tiempo y la temperatura de adición de xilol.

Desde el punto de vista académico, este trabajo de grado permitirá profundizar en el campo de los procesos productivos de la resina alquídica, conociendo el comportamiento cinético en la reacción de esterificación, las variables críticas de proceso y la interacción que éstas tienen con factores tan importantes como la calidad del producto.

RESUMEN

Con este proyecto se realizó la producción de una resina alquídica en un reactor Semibatch (a escala laboratorio) con el objetivo de analizar las alternativas en las condiciones de proceso y su efecto en el tiempo de esterificación y el consumo energético. La parte experimental se llevo a cabo en el laboratorio de Diseño de Procesos del Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT.

Se realizó un estudio preliminar con el tiempo de calentamiento, la Temperatura de cambio de flujo de Nitrógeno en la etapa de calentamiento y la Temperatura de adición de xilol, y se encontró que el *Flujo de Nitrógeno* debe aumentarse a los 160 °C, se debe calentar la mezcla de reacción desde la temperatura ambiente hasta 180 °C en un *tiempo* de 2h 10min – 2h 15 min. y *la Temperatura de adición de xilol* no debe ser inferior de 165 °C.

El balance de energía realizado al reactor, permitió observar que el calor suministrado por el aceite térmico es el parametro de mayor valor. Mientras el trabajo de eje suministra 0,043 W, el aceite térmico suministra 1391,726 W. Es importante aclarar que este resultado se halló con un flujo de aceite térmico de 2.16 Kg/min., dato que no es seguro, debido al método de medición utilizado.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar alternativas en las condiciones de proceso y su efecto en el tiempo de esterificación y el consumo energético, en la producción de una resina alquídica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar ensayos preliminares con el fin de determinar las variables más influyentes en el tiempo de esterificación y sus niveles de variación necesarios para el Diseño de Experimentos Final (DEF).
- Adaptar, si es necesario, el sistema de reacción Batch para la completa medición de las variables que permiten cuantificar el consumo energético del reactor.
- Establecer la cinética correspondiente a la reacción de esterificación de las resinas alquídicas por revisión bibliográfica, para que sirva como base referencial en futuras investigaciones.

2 ANTECEDENTES

El Departamento de Ingeniería de Procesos de la Universidad EAFIT, desde mediados del 2004 en alianza con Andercol, iniciaron una investigación en la que se involucró el proceso de esterificación de las resinas alquídicas.

Arango y Nieto en el 2006 terminaron su investigación sobre las variables “temperatura de esterificación” y “porcentaje de catalizador adicionado” en su trabajo de grado “Determinación de la influencia de la temperatura de esterificación y del porcentaje de anhídrido maléico en las propiedades fisicoquímicas y de desempeño de una resina alquídica prototipo”. La parte experimental se ejecutó en el Laboratorio de Diseño de Procesos de EAFIT.

Los mejores resultados en cuanto color, valor ácido, porcentaje de sólidos, viscosidad, menor tiempo de procesamiento y menor tiempo de secado, se dieron al trabajar la resina a una temperatura de esterificación en un nivel medio (225°C) y a un nivel bajo de anhídrido maléico como catalizador; por lo tanto, nuestro punto de partida en la elaboración de los ensayos experimentales fue una temperatura de 225°C.

Se pretende continuar con esta investigación profundizando en el comportamiento cinético de la reacción de esterificación, en las variables críticas de proceso y en el consumo energético en la producción de la resina alquídica.

3 MARCO TEÓRICO

La presente sección pretende proporcionar información general sobre las resinas alquídicas, cómo se clasifican y cuáles son sus mecanismos de reacción. También proporciona un modelo cinético propuesto por Tapio Salmi (SALMI, 2004) para predecir la cinética y orden de la reacción a partir de la concentración y unos parámetros adimensionales hallados experimentalmente¹ (n y q). La última parte de la sección introduce variables de proceso que sirven como referencia para la realización y análisis del diseño de experimentos preliminar ya que afectan considerablemente la reacción de esterificación.

3.1 RESINAS ALQUÍDICAS

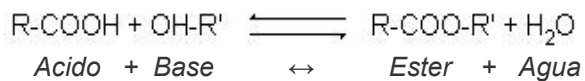
Las resinas alquídicas son poliésteres plastificados, obtenidos por Reacción de condensación (esterificación) de ácidos polifuncionales (poliácidos) con alcoholes polihídricos (polioles) en estado de equilibrio, modificando el producto en su secuencia con monoácidos de cadena larga (C8-C24) (OTHMER, 1993). La selección de los reactivos de la formulación definen las propiedades físicas y mecánicas, ya que estos aportan dos variables fundamentales, la estructura química y la funcionalidad del monómero utilizado (CANO, 2002).

Usualmente los monoácidos son ácidos grasos, derivados de aceites vegetales cuyo objeto es promover su flexibilidad, solubilidad en disolventes alifáticos y aromáticos y secamiento por oxidación. El término *alkyd* es la combinación de las

¹ La variable n indica orden de reacción. El parámetro empírico q es propuesto por Tapio Salmi (SALMI, 2004) al establecer una ecuación en función de la concentración de los reactivos en la reacción y cambia a medida que avanza la conversión de la reacción.

dos primeras letras de alcohol y las tres últimas de *acid* sólo que *cid* paso a ser *kyd*, resultando *alkyd*, que en español se volvió alquído. (OTHMER, 1993).

Las reacciones de esterificación se pueden definir como aquellas en las cuales dos componentes reaccionan para dar un éster y un compuesto secundario, como en el caso en el que un ácido reacciona con un alcohol:



El empleo de temperatura, agitación y gas inerte en su proceso de producción ayudan a la reacción de esterificación y desplazan su equilibrio hacia la formación del éster pues facilitan la remoción del agua de reacción, promueven la formación de cadenas y la tendencia de éstas a reaccionar unas con otras por medio de sus enlaces insaturados, para formar moléculas bastante complejas con enlaces cruzados.

Según su aplicación debe tener propiedades específicas de solubilidad, viscosidad, secado, compatibilidad, flexibilidad de película, acidez y resistencia al ambiente. Éstas deben tenerse en cuenta en la formulación, fijando la longitud del aceite y los tipos y cantidades de reactivos. Así, para reducir la gelación se formula un exceso de polioles, ya que la relación equimolar de poliácidos y polioles favorece la formación de moléculas de alto peso molecular y estructura lineal.

3.1.1 Clasificación de las resinas alquídicas

De acuerdo con el porcentaje de aceite las resinas alquídicas se denominan: cortas, cuando el porcentaje del aceite en base a los sólidos de la resina (una vez descontada el agua de reacción y de composición de los materiales) fluctúa entre 28% y 45%; medias, entre 45% a 55% y largas mayor de 55%.

Según la composición del aceite (% de insaturación dado por su índice de yodo las resinas se nombran secables, semisecables y no secables. Las primeras se obtienen con aceites con índice de yodo de 160 a 230. Las semisecables con índices de yodo comprendidas entre 125 y 150, entre los que pueden mencionarse el aceite de soya. No secables se consideran aceites con índice de yodo menores de 120. (FERNANDEZ, 1998)

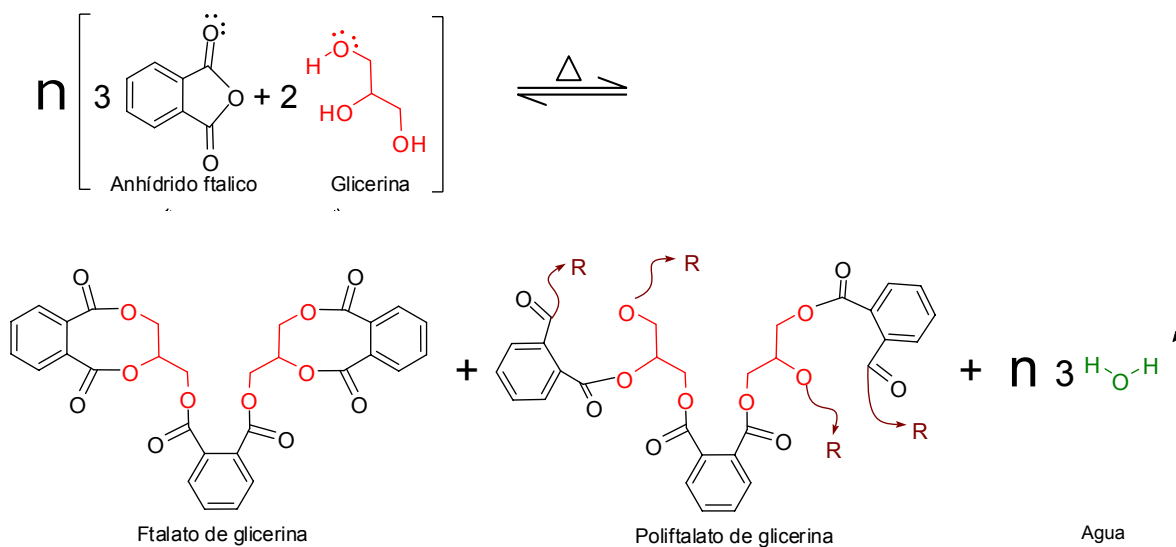
Cuando se desean mejorar las condiciones de una resina o conseguir efectos especiales, estas pueden ser modificadas por copolimerización con monómeros vinílicos, aromáticos o alifáticos.

3.1.2 Reacción de esterificación para obtener resina alquídica

La reacción de esterificación se describe en la figura 1, donde se obtiene polifitalato de glicerina, trazas de ftalato de glicerina y agua, al reaccionar anhídrido ftálico y glicerina en una proporción molar 3:2 respectivamente.

Aunque el punto de fusión del anhídrido ftálico esta entre 130 y 134 °C, según KASKA, el anhídrido ftálico comienza a formar semi esterres desde los 100°C

Figura 1 Reacción de esterificación para una resina alquídica simple²



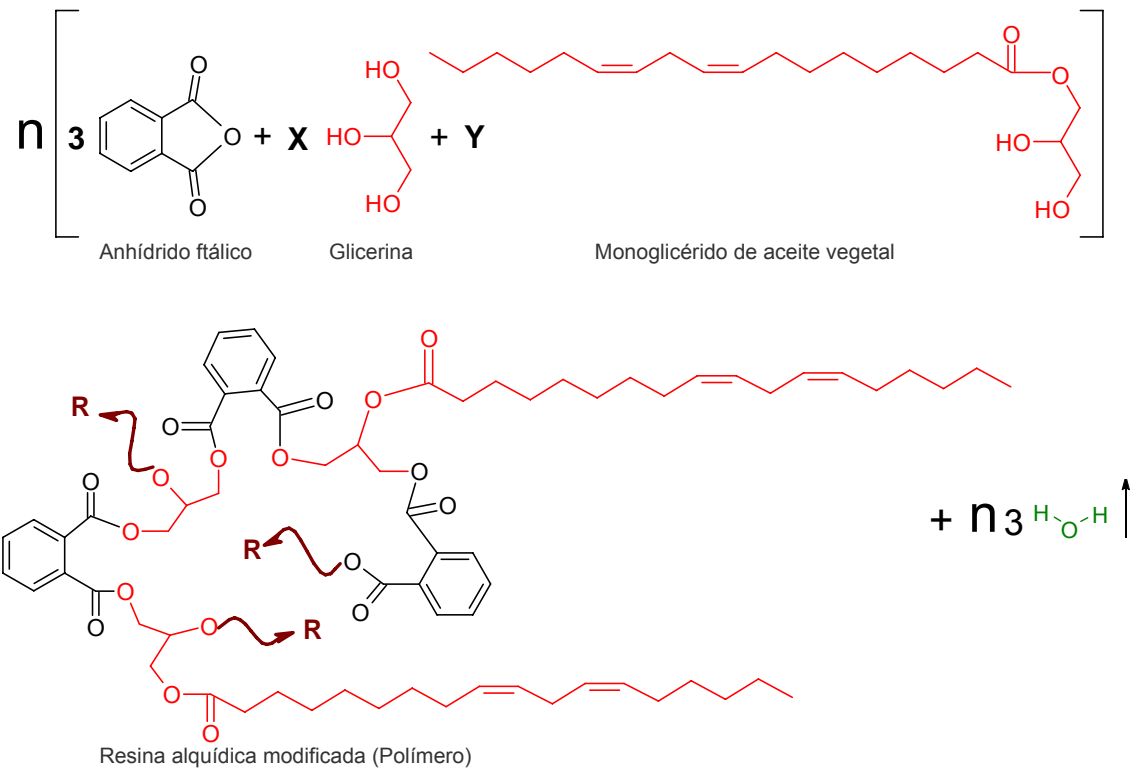
Donde R indica las distintas estructuras que generan la secuencia polimérica.

La adición de monoglicérido de aceite vegetal³ como reactivo en la figura 1 genera en el polímero inclusión de un ácido graso en lugar del éster; producto entre un grupo hidroxilo de la glicerina y un alcóxido del anhídrido ftálico (Figura 2).

² Se utilizó el software MDL ISIS Draw 2.5 para realizar todas las figuras expuestas en la reacción de esterificación..

³ El monoglicérido de aceite vegetal es el resultado de la transesterificación entre glicerina y triglicérido de aceite vegetal.

Figura 2 Reacción de poliesterificación para una resina alquídica modificada.



3.1.3 Mecanismos de la reacción de Esterificación

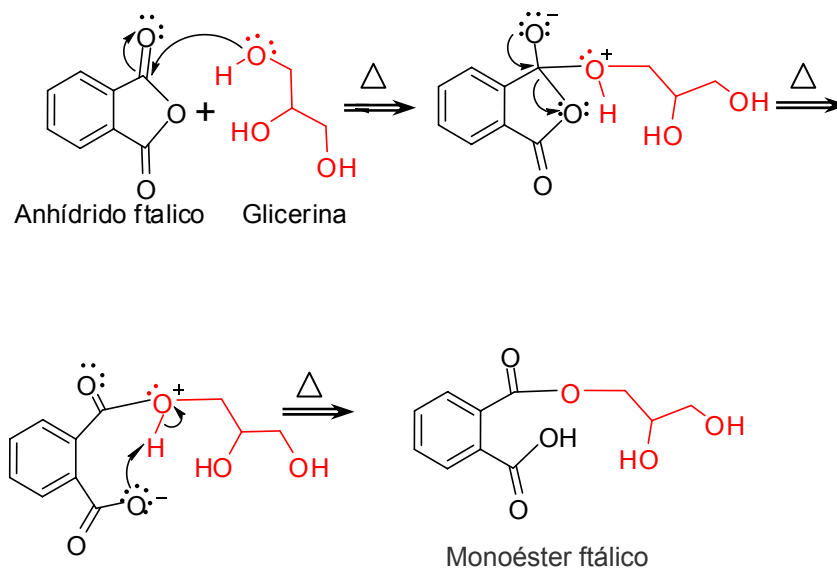
El mecanismo que gobierna la poliesterificación (figura 2) es la sustitución nucleofílica. Se ha demostrado experimentalmente que el orden de reacción de poliesterificación incrementa conforme progresa su conversión (SKRZYPEK, 1998). Según Tapio Salmi et al, la cinética es de primer orden al principio y de segundo al final de la reacción con respecto al ácido.

Aunque los estudios encontrados sobre la cinética de poliesterificación son con diácidos y dioles y nuestro caso consiste en la reacción de un anhídrido y un triol, se puede asumir el mismo mecanismo ya que después del rompimiento del anhídrido son los mismos grupos funcionales.

En la reacción de esterificación los grupos hidroxilos (-OH) de la glicerina o del Monoglicérido actúan como bases débiles o como bases fuertes (alcóxidos), dependiendo en la etapa en que se encuentre la reacción.

Si se necesita romper el anillo anhídrido, etapa cero, el -OH actúa como alcóxido (figura 3).

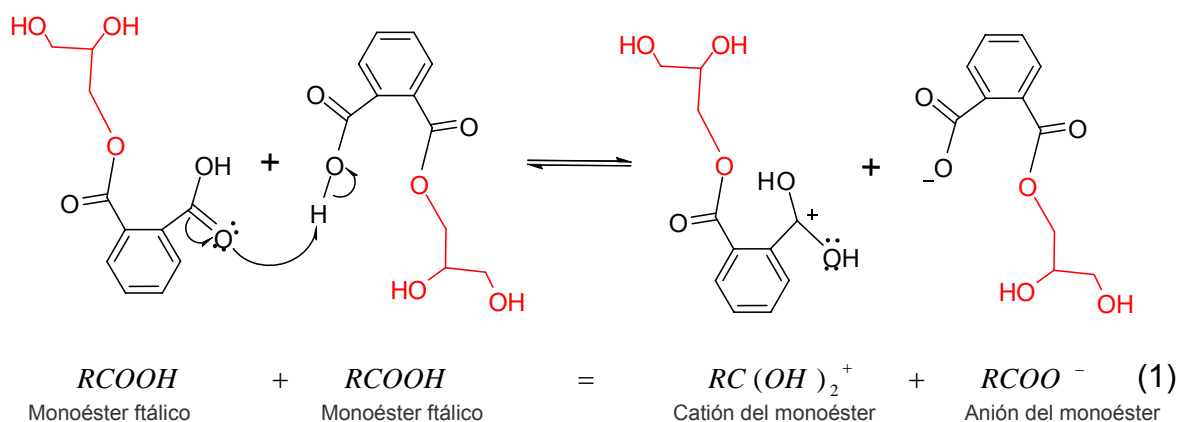
Figura 3 Rompimiento del anillo anhídrido (Etapa 0)



La reacción descrita en la figura 3 (anhídrido ftálico + glicerina → monoéster ftálico) es muy rápida, por lo tanto no gobierna la cinética del proceso de esterificación.

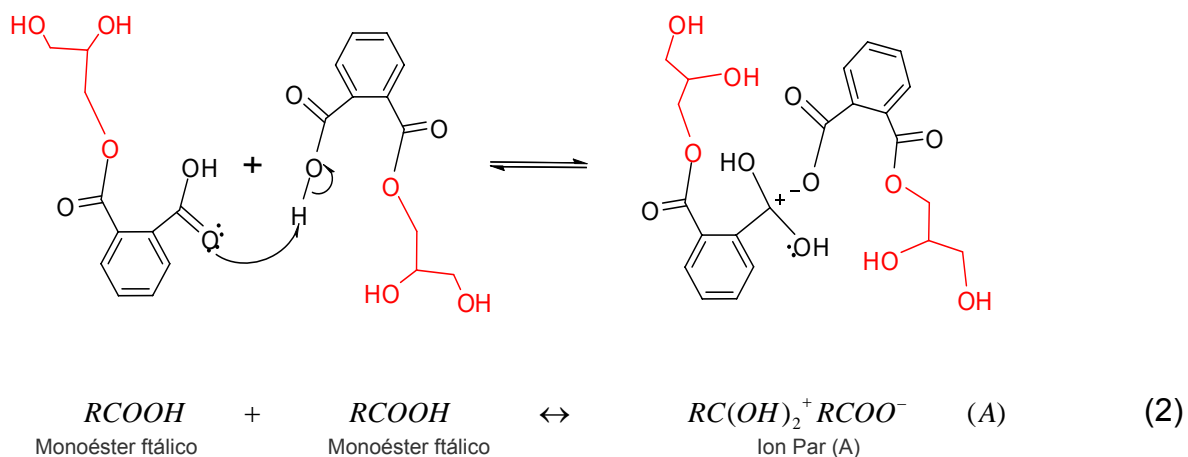
La primera etapa en la esterificación es la autoprotólisis o ionización del ácido carboxílico del monoéster ftálico. En la ausencia de catalizador, el ácido actúa como agente protolizante (SALMI, 2004).

Figura 4 Autoprotólisis 1 (Etapa 1)



Al principio de la reacción los cationes y aniones formados en la ecuación (Ec.1) coexisten como iones separados. Mientras la reacción procede y su entorno va siendo dominado por polímeros, la autoprotólisis produce predominantemente un ion par que se nombrará de ahora en adelante como (A)

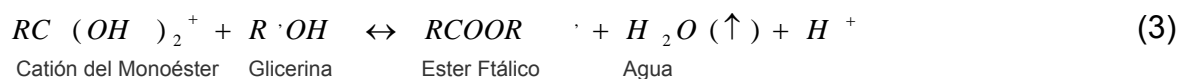
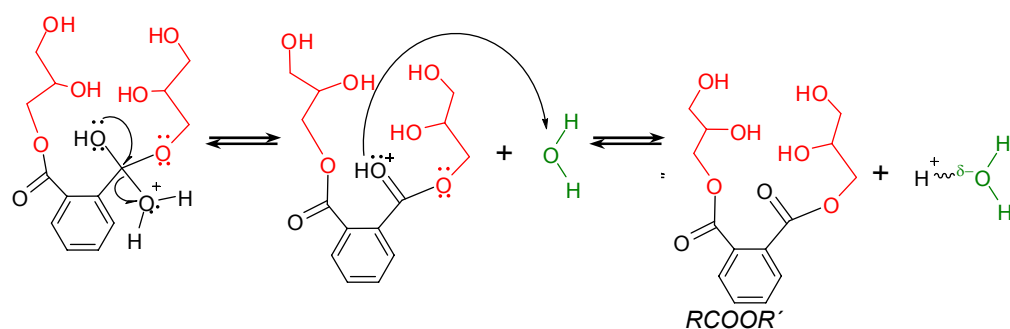
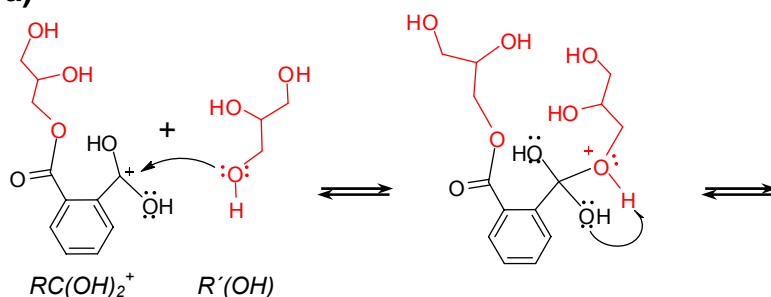
Figura 5 Autoprotólisis 2 (Etapa 1)



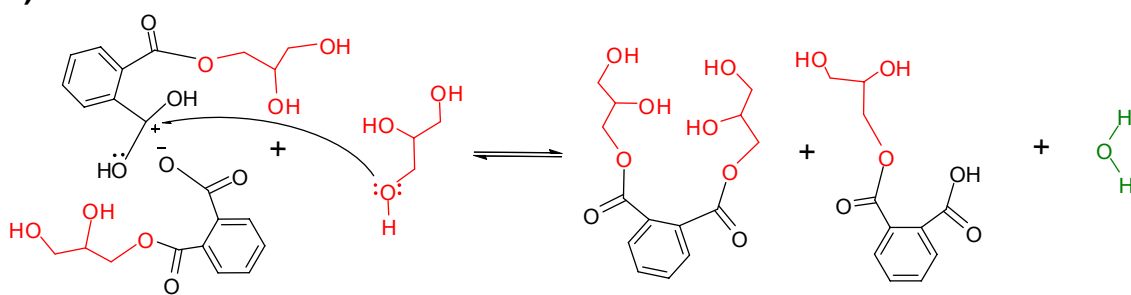
Las reacciones de protólisis expresadas con las ecuaciones (Ec.1) y (Ec.2) son rápidas, el mecanismo que gobierna la esterificación es el ataque nucleofílico del $-OH$ (que actúa como base débil) al catión $RC(OH)_2^+$ de la etapa 1 o al ion par (A) expresado en la ecuación 2 (Figura 6).

Figura 6 Mecanismo de Esterificación (Etapa 2)

a)



b)



La flecha (\uparrow) denota que el agua producida es eliminada del sistema debido a la inyección de solvente azeotrópico y al constante burbujeo de gas inerte.

3.2 MODELO CINÉTICO DE ESTERIFICACIÓN SEGÚN TAPIO SALMI

El modelo cinético utilizado por Arango y Nieto (2006), propuesto por Salmi (2003) tiene numerosas ecuaciones de cinética que requieren de muchos parámetros, por lo tanto en esta sección se propone un modelo aplicable, al predecir la cinética de con una sola ecuación: $r = kC_{RCOOH}^n C_{R'OH}$ (Ec 13 pg 15).

Donde:

| | | |
|-------------|---|---------------------------------|
| r | → | Velocidad de reacción. |
| C_{RCOOH} | → | Concentración ácido carboxílico |
| $C_{R'OH}$ | → | Concentración Alcohol |
| n | → | Orden de reacción |

Dicho modelo también propuesto por Tapio Salmi (2004) describe el incremento del orden de reacción (n) con respecto al ácido carboxílico de uno a dos mientras la esterificación procede, proporciona una excelente descripción de datos a lo largo de todo el rango de conversiones de ácidos carboxílicos y puede extenderse a nuevos sistemas de poliesterificación.

A continuación se explica este modelo:

Tapio Salmi supone la poliesterificación (figura 6, pg 12) como irreversible, siempre y cuando el agua producida sea retirada continua e inmediatamente del reactor mediante solvente azeotrópico y arrastre con gas inerte.

Bajo este supuesto se obtienen dos velocidades de reacción:

$$r_3 = k_3 C_{RC(OH)_2} C_{R'OH} \quad (5)$$

$$r_4 = k_4 C_A C_{R'OH} \quad (6)$$

La velocidad total de esterificación puede ser considerada como la suma de las velocidades más lentas

$$r = r_3 + r_4 \quad (7)$$

Como las reacciones 1 y 2 son protólisis rápidas, es posible considerar que llegan al equilibrio. La constante de equilibrio químico para Ec 1 y Ec 2 de la etapa 1 son respectivamente:

$$K_1 = \frac{C_{RC(OH)_2} C_{RCOO}}{C_{RCOOH}^2} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{C_A}{C_{RCOOH}^2} \quad (9)$$

En ausencia de agua, la concentración de cationes y aniones generados en la ecuación 1 es aproximadamente igual, $C_{RC(OH)_2} = C_{RCOO}$ y las concentraciones desconocidas $C_{RC(OH)_2}$ y C_A se obtienen de las ecuaciones 8 y 9:

$$C_{RC(OH)_2} = K_1^{1/2} C_{RCOOH} \quad (10)$$

$$C_A = K_2 C_{RCOOH}^2 \quad (11)$$

Al sustituir las anteriores ecuaciones en Ec.5 y Ec. 6 se obtiene la velocidad total de poliesterificación:

$$r = (k_3 K_1^{1/2} + k_4 K_2 C_{RCOOH}) C_{RCOOH} C_{R'OH} \quad (12)$$

Las constantes de equilibrio K_1 y K_2 de las Ec. 8 y 9, dependen de la composición de la masa. La velocidad de reacción total expresada con la Ec.12 puede explicar cualitativamente las observaciones experimentales realizadas por Salmi et al: como al principio predomina la Ec.1, $K_1^{1/2}$ es mayor que $K_2 C_{RCOOH}$ (se supone entonces que $K_2 C_{RCOOH}$ es cercano a cero) y la reacción es de primer orden con respecto al ácido⁴. Al final $K_2 C_{RCOOH}$ es mayor que $K_1^{1/2}$ y la reacción es de segundo orden con respecto al ácido⁴.

⁴ En el caso de anhídrido ftálico sería con respecto al monoéster ftálico.

Una descripción en los cambios de K_1 y K_2 incrementa el número de parámetros en el sistema. En la caracterización de procesos de polimerización a nivel industrial, como mínimo se debe conocer los valores ácidos y las conversiones. Para esto se aplicó una aproximación semi empírica a la velocidad de reacción expresada con la Ec.12 y se aproximó el término expresado en el paréntesis $(k_3K_1^{1/2} + k_4K_2C_{RCOOH})$ por la expresión kC_{RCOOH}^{n-1} . Donde el exponente (n) revela el efecto en el cambio del equilibrio iónico y los cambios de los coeficientes de actividad. De esta manera la velocidad de reacción se puede expresar mediante la Ec.13:

$$r = kC_{RCOOH}^n C_{R'OH} \quad (13)$$

El exponente n tiene valores de 1 al inicio de la reacción, y de 2 cuando se logra el equilibrio. La tarea principal es encontrar una función empírica para el exponente que provea un incremento suave en el orden de reacción. Se asume que el incremento en el orden de reacción es proporcional al mismo orden de reacción y al cambio en la concentración del ácido carboxílico(en el caso de anhídrido ftálico, monoéster ftálico):

$$dn = -an^q dC_{RCOOH} \quad (14)$$

Donde a es un coeficiente de proporcionalidad y q es un exponente empírico. Al integrar la Ec.14 con límites para C_{RCOOH} de C_0 a C^* y para n de 1 a 2 se obtiene el valor del parámetro a :

$$a = \frac{\ln 2}{C_0 - C^*}, \quad q = 1 \quad (15a)$$

$$a = \frac{(q-1)(1-2^{1-q})}{C_0 - C^*}, \quad q \neq 1 \quad a = \frac{1-2^{1-q}}{(q-1)(C_0 - C^*)}, \quad q \neq 1 \quad (15b)$$

C_0 indica la concentración inicial y C^* la concentración del grupo carboxílico obtenida en sistemas cerrados después de haberse logrado el equilibrio. Después

de integrar la Ec.14 y de reemplazar el parámetro a en ésta se obtienen las siguientes ecuaciones para n :

$$n = 2^{C_0 - C / C_0 - C^*}, \quad q = 1, \quad (16a)$$

$$n = \left[1 - (1 - 2^{1-q}) \frac{C_0 - C}{C_0 - C^*} \right]^{1/(1-q)}, \quad q \neq 1 \quad (16b)$$

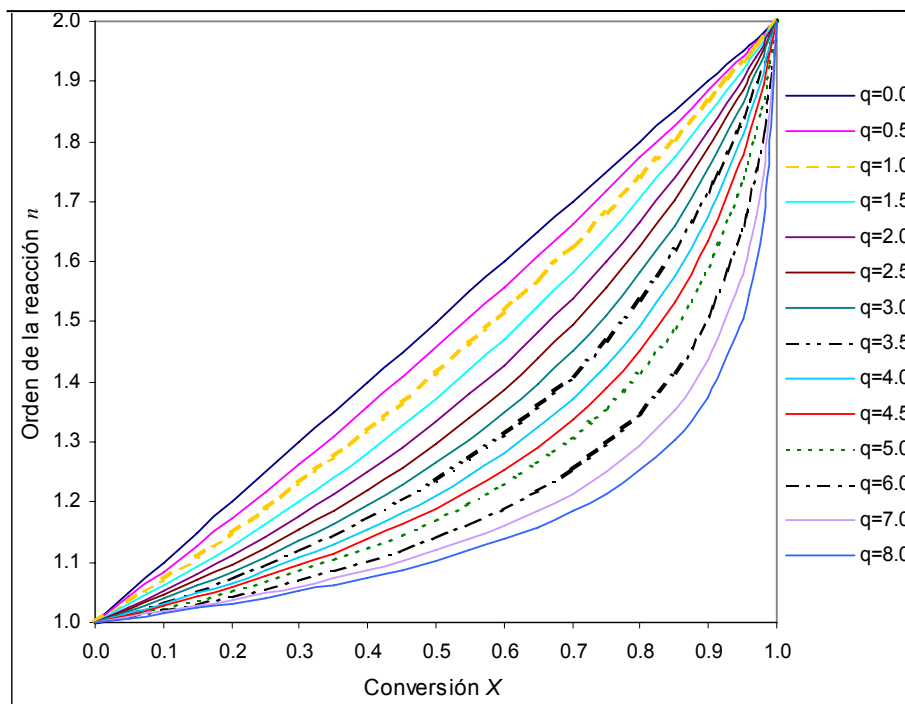
Como la conversión X del ácido es $X = \frac{C_0 - C}{C_0}$, y si se asume que la concentración C^* en el equilibrio es cero (debido a la suposición de que el agua que se produce es retirada inmediatamente), la Ec.16 puede simplificarse de la siguiente forma:

$$n = 2^X, \quad q = 1 \quad (17a)$$

$$n = \left[1 - (1 - 2^{1-q}) X \right]^{1/(1-q)}, \quad q \neq 1 \quad (17b)$$

El comportamiento de la Ec.17 se ilustra en la siguiente figura:

Figura 7 Dependencia del orden de reacción n con la conversión X del ácido carboxílico con diferentes valores del parámetro empírico q .



La figura 7 muestra que se puede lograr un rápido incremento en el orden de la reacción hasta un valor de 2 a altas conversiones al ingresar un valor alto de (q).

Para cantidades estequiométricas iniciales del ácido carboxílico y el alcohol, las concentraciones en la Ec.13 son siempre iguales, $C_{RCOOH} = C_{R'OH} = C$ y la velocidad de reacción expresada en la Ec.13 se describe de la siguiente manera:

$$r = kC^{n+1} \quad (18)$$

Para un reactor Batch con buena agitación y remoción constante e instantánea de agua el balance molar para el componente no volátil (ácido carboxílico o A) se describe con la Ec.19.

$$\frac{dn_A}{dt} = r_A V \quad (19)$$

donde n_A es la cantidad de sustancia y V es el volumen ocupado por el líquido.

Al reemplazar la concentración $n_A = C_A V$ y diferenciar la Ec.19 se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - C_A \left(\frac{dV/dt}{V} \right) \quad (20)$$

Para avanzar más se requiere tener en cuenta el cambio en el volumen. Al suponer que la mezcla de reacción contiene ácido carboxílico, alcohol y un Ester, y que la contribución en volúmenes molares parciales de cada uno es insignificante se puede entonces escribir el volumen de la siguiente manera:

$$V = \alpha n_A + \beta n_{0A} \quad (21)$$

α y β son coeficientes de corrección de volumen.

$\alpha = (\text{peso molecular de reactivos/densidad de reactivos}) - (\text{peso molecular del producto/densidad del producto})$

$\beta = (\text{peso molecular del producto/densidad del producto})$

Sustituyendo $n_A = C_A V$ y $n_{0A} = C_{0A} V_0$ en la Ec.21 la relación volumétrica es:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\beta C_{0A}}{1 - \alpha C_A} \quad (22a)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\beta C_{0A} V_0 \alpha}{(1 - \alpha C_A)^2} \frac{dC_A}{dt} \quad (22b)$$

Al sustituir las Ec.22a y Ec.22b en la Ec.20 se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A (1 - \alpha C_A) \quad (23)$$

El parámetro α es de gran importancia para estimar el cambio en el volumen. Suponiendo que no hay un cambio considerable entonces se puede aproximar $\alpha=0$. La reacción estequiométrica describe la velocidad de reacción como $r_A = -r$, y se omite el subíndice (A) para llegar a una nueva ecuación de velocidad de reacción:

$$\frac{dC}{dt} = -r \quad (24)$$

Una concentración adimensional (y) es introducida, donde $y = c/c_0$. Al derivarla

con respecto al tiempo $\left(C_0 \frac{dy}{dt} = \frac{dC}{dt} \right)$ y al combinar Ec.18 y Ec.24 originan la Ec.25

$$\frac{dy}{dt} = -k C_0^n y^{n+1} \quad (25)$$

Los valores de (y) y la conversión (X) se relacionan así:

$$X = 1 - y. \quad (26)$$

Y al integrar la Ec.25 se obtiene:

$$F(y) = -\int_1^y \frac{dy}{C_0^n y^{n+1}} = \int_{t_0}^t k dt = kt \quad (27)$$

Al escoger un valor apropiado de (q) y al integrar la Ec.27 desde $y=1$ hasta los valores experimentales $y(t)$, una gráfica de $F(y)$ Vs tiempo debe dar una línea recta. Alternativamente, la Ec.25, se resuelve numéricamente y se aplica un análisis de regresión lineal a los datos obtenidos de ($y - t$).

3.3 VARIABLES DE PROCESO EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN

La correcta eliminación del agua producida en la reacción de esterificación⁵ promueve la formación del éster (la resina alquídica) e indica el avance de la reacción. Según MONSANTO (1972) la eliminación de las últimas trazas de agua de la mezcla de reacción en el reactor es muy difícil por las siguientes razones.

- La solubilidad del agua en las sustancias orgánicas aumenta con el incremento de temperatura.
- Una relación baja entre volumen libre y volumen ocupado.
- El vapor de agua condensada sobre las áreas frías del reactor y el tubo de vapores.

Debido a que las variables temperatura de reacción, adición de catalizador, adición de solvente azeotrópico, flujo de gas inerte en la mezcla de reacción, velocidad de agitación, tiempo de calentamiento y orden de adición de los reactivos; contribuyen a acelerar el proceso de deshidratación de la resina, entonces, se describirán a continuación cada una por separado.

3.3.1 Temperatura de esterificación

El aumento de la temperatura contribuye a la eliminación del agua en la primera etapa de la reacción pero, como se mencionó anteriormente, la eliminación del agua se dificulta al final, por lo tanto es necesario adicionar un solvente azeotrópico y/o gas inerte en la mezcla de reacción (MONSANTO, 1972).

⁵ Ácido + Base \leftrightarrow Éster + Agua

La selección de la temperatura de reacción adecuada al proceso de esterificación requiere de un estudio detallado de modo que ésta no sea tan baja que impida la producción de resina a un periodo de tiempo razonable y que no sea tan elevada que cause descomposición de la resina, decoloración y/o pérdida excesiva de material volátil como el xilol, anhídrido ftálico y anhídrido Maléico.

Patton (1962) y Monsanto (1972) coinciden en que la temperatura de esterificación adecuada para la producción de la resina alquídica en cuestión es 232 °C. Si se aumenta la temperatura a 254 °C disminuye el tiempo de producción pero la pérdida de material volátil es excesiva hasta el punto de afectar las propiedades especificadas para la resina. Si disminuye la temperatura de reacción a 210°C, aumenta el tiempo de producción afectándose el costo de producción.

Arango y Nieto (2006) proponen una temperatura de esterificación de 225 °C, operando el sistema con adición de solvente azeotrópico, gas inerte y anhídrido maléico como catalizador, ya que el tiempo de esterificación obtenido con esta temperatura es aceptable sin correr altos riesgos de gelación de la resina.

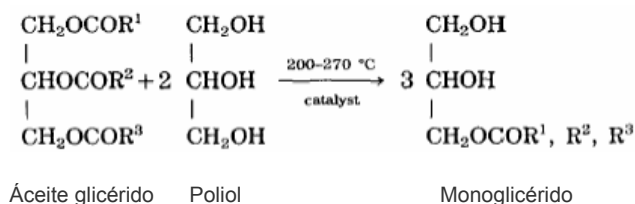
3.3.2 Uso de catalizador

El uso de anhídrido maléico como porción de un constituyente diácido mejora la producción de resina alquídica. Su doble enlace forma componentes adicionales con ácidos grasos insaturados en lugar de experimentar la esterificación convencional de dos grupos ácidos con polioles. (T.C. Patton, 1962).

El doble enlace conjugado de ácido graso insaturado reacciona rápidamente con el anhídrido maléico a bajas temperaturas (110°C). Cantidades menores de anhídrido maléico (anhídrido que remplace 2% de anhídrido ftálico) mejoran el color de la resina y aceleran la reacción (ibid).

3.3.3 Orden de adición

En la fabricación de alquídicas a partir de aceites glicéridos, se adiciona primero la glicerina y el aceite para formar una estructura de monoglicérido por alcoholisis del aceite glicérido con el polioliol adicionado.



La alcoholisis convierte las fases insolubles del polioliol y del glicérido en una sola fase homogénea de monoglicérido. Éste es un solvente para el anhídrido ftálico adicionado en el siguiente paso que es la esterificación del monoglicérido con un diácido para completar la reacción alquídica. (MONSANTO COMPANY, 1972)

3.3.4 Agitación

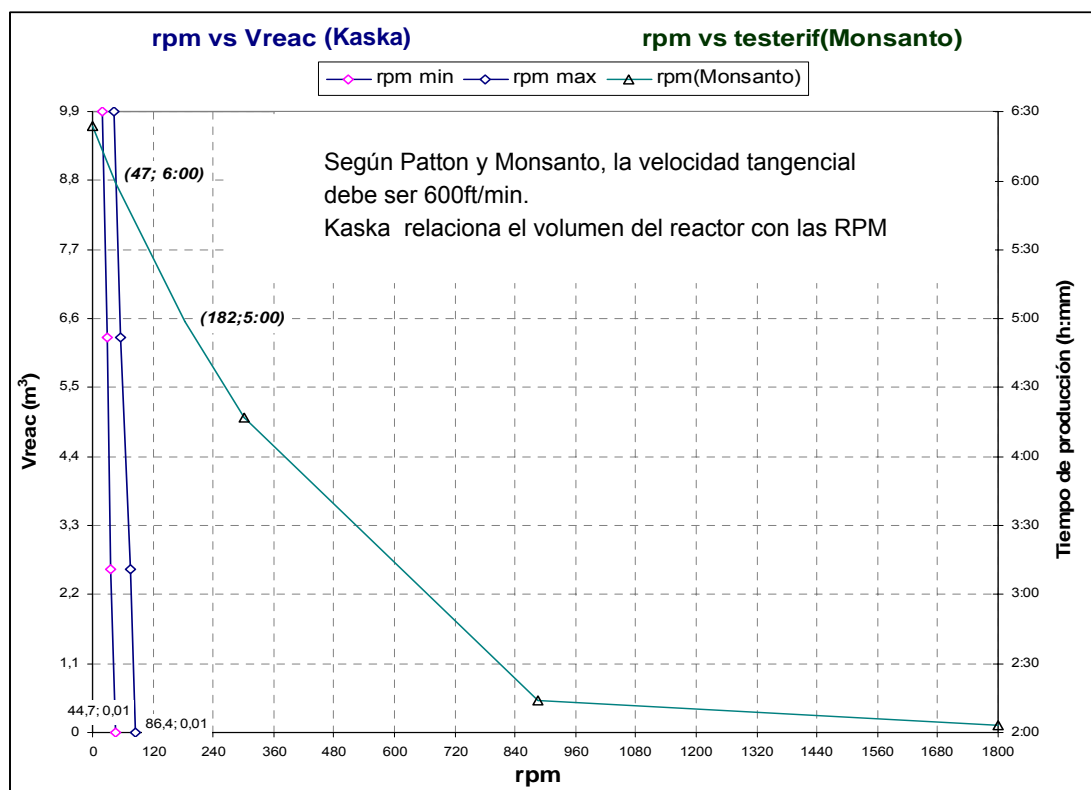
La agitación tiene también elevada importancia en una reacción de polimerización: Debe suministrarse suficiente movimiento a la mezcla de reacción dentro del reactor para dotarlo de una buena transferencia de calor y mantener la uniformidad de mezcla. La agitación que genere vortices puede comprometer la estabilidad de la materia prima, causando sedimentación y disminución en la velocidad de reacción. (T.C. Patton, 1962).

La glicerina por ser más pesada que el monoglicérido llega inmediatamente al fondo del reactor, por lo tanto, si el agitador no llega al fondo, no alcanzará a mover la glicerina suficientemente para lograr una mezcla entre ésta y el Monoglicérido, por lo tanto la espas del agitador deben llegar hasta la capa de la glicerina. (MONSANTO COMPANY, 1972)

Se debe conseguir una adecuada agitación en el interior del reactor si se desea conseguir que el anhídrido ftálico y la glicerina se distribuyan de forma homogénea en la mezcla de reacción. Una correcta agitación será crucial si se quiere evitar gelificación, sedimentos y / o coagulación. (T.C. Patton,1962).

La siguiente gráfica muestra valores de agitación según Kaska (1991) y Monsanto (1972). Kaska relaciona el volumen del reactor con las RPM, Se extrapoló con el fin de obtener las RPM adecuadas para un volumen de 0.01m^3 , lo que corresponde aproximadamente al volumen utilizado en el sistema SRB para la elaboración de la resina. Con esta extrapolación se obtuvo un rango de 45 a 90 RPM

Figura 8 Relación de la agitación respecto al volumen de la masa de reacción y el tiempo de producción de resina alquídica según Kaska (1991) y Monsanto (1972)



3.3.5 Adición de solvente azeotrópico

La elaboración de resinas alquídicas normalmente es a presión atmosférica. Cuando se empieza a producir agua, su extracción como vapor es pronunciada; pero, en el momento en que la velocidad de extracción de vapor de agua decrece, se debe alimentar un solvente azeotrópico dentro del reactor.

El principal efecto del solvente azeotrópico en el sistema es elevar la presión de vapor de los componentes volátiles a un valor tal que conlleve a la aceleración de la velocidad de eliminación de agua en el reactor.

Se utiliza Xilol como solvente azeotrópico por las siguientes razones:

- El xilol y el agua son insolubles por lo que la separación de la fase acuosa de la orgánica ocurre rápidamente, permitiendo un reciclo al reactor de xilol.
- El xilol solubiliza el anhídrido ftálico que se sublima y se condensa en las partes frías del reactor, permitiendo luego que reaccione en el sistema al ser recirculado nuevamente.
- No es necesario destilar el xilol de la mezcla de reacción ya que puede formar parte del producto final.
- El uso de este solvente reduce el tiempo de esterificación de un 30 a un 50% (PATTON,1962).

Según Kaska (1991), la cantidad de xilol utilizada en el reactor depende directamente del volumen de éste. Afirma además, que para la evaporación de 1 kg de agua a 200 °C es teóricamente necesario 1.4 kg de xileno, siendo el calor de evaporación del xileno una séptima parte que el del agua. Según esta relación, si el lote a producir contiene 834,1 g de anhídrido ftálico (cantidad utilizada en los ensayos experimentales de este proyecto), la producción de agua es igual a 101,5 g y se debe utilizar una cantidad de 142,1 g.

Para hallar la masa de xilol que debe adicionarse al reactor, Patton (1962) utiliza el volumen de la mezcla de reacción inicial; Kaska (1991) la masa. Según Patton (1962), la masa de xilol es de 5 a 10% del volumen de la mezcla inicial (para un volumen de mezcla de reacción de 1 gal se necesita entre 166.54g y 333.08g). Para Kaska (1991) se utiliza del 3 al 6% de la mezcla de reacción inicial, lo que equivale a 105 g y 210 g para un lote de 3500 g.

Lo que más influye para decidir la masa de xilol es el volumen total y la configuración del sistema de reflujo (incluyendo el reactor), pues el xilol adicionado debe garantizar que el reciclo sea constante para hacer una buena extracción del agua. Pero también se debe garantizar que la cantidad de xilol con la que queda la resina no perjudique las propiedades fisicoquímicas y de desempeño de la resina. No se encuentra información bibliográfica sobre este parámetro; por lo tanto, deben hacerse ensayos para encontrar la relación óptima de masa de xilol por unidad de volumen del sistema de reflujo específico.

Luís Gabriel Amado, investigador de recubrimientos de Andercol, afirma que la temperatura a la cual debe adicionarse el xilol es entre 180 y 200°C, ya que dentro de este rango los alcoholes primarios de la glicerina reaccionan con los ácidos del anhídrido y liberan la mayor cantidad de agua de todo el proceso de la reacción.

3.3.6 Adición de gas inerte

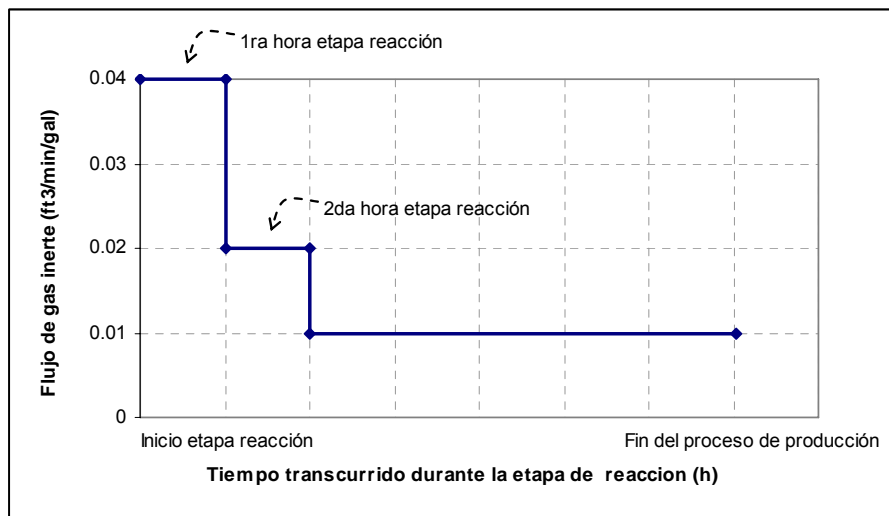
La adición de nitrógeno se conoce como *sparging* o desoxigenación (nitrógeno a través de la masa). Consiste en inyectar nitrógeno gaseoso con el fin de desalojar el oxígeno disuelto en la mezcla de reacción llevándolo a niveles que minimizan su efecto oxidante; además del arrastre del vapor de agua producido en la reacción, la inyección simultánea de gas inerte y de solvente azeotrópico se lleva a cabo cuando se necesita obtener el valor ácido más bajo posible en el producto final.

Según Kaska (1991), en la etapa de fusión donde se diluye el anhídrido ftálico y se mezcla con glicerina y monoglicérido, se debe inyectar nitrógeno de $1-3 \text{ m}^3/\text{h m}^3 \text{ de mezcla de reacción}$ ($63-189 \text{ cm}^3/\text{min.gal de mezcla de reacción}$) por encima de la masa, pero durante el proceso de *sparging* el flujo se eleva hasta $10-15 \text{ m}^3/\text{h m}^3 \text{ de mezcla de reacción}$ ($630-946 \text{ cm}^3/\text{min.gal de mezcla de reacción}$) a través de la masa.

Donde: $m \rightarrow$ metro
 $h \rightarrow$ hora
 $cm. \rightarrow$ centímetro
 $min. \rightarrow$ minuto
 $gal \rightarrow$ galón

Monsanto (1972) obtuvo buenos resultados en la etapa de reacción al inyectar $1132 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2/\text{min.gal de mezcla de reacción}$. Bajo ciertas condiciones, encontró satisfactorio inyectar CO_2 a través de la masa en forma decreciente: $1132 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2/\text{min.gal}$ en la primera hora de la etapa de reacción, $566 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2/\text{min.gal}$ en la segunda hora y $283 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2/\text{min.gal}$ durante el resto del tiempo de reacción (Figura 9). Sin embargo Monsanto (1972) concluye que se obtienen resultados similares utilizando las mismas cantidades de CO_2 o nitrógeno.

Figura 9 Perfil de flujo de gas inerte según Monsanto



El gas inerte a través de la masa permite liberar el agua por la existencia de un flujo gaseoso que sirve como vehiculo, aumentando la velocidad de la reacción y minimizando la posibilidad de decoloración del producto final debida a la oxidación de la resina. Mientras más dispersas se encuentren las burbujas de Nitrógeno, mayor es el efecto turbulento, intensificándose el efecto en la agitación.

3.3.7 Tiempo de calentamiento

El tiempo de calentamiento influye directamente en la sublimación de los anhídridos; si se calienta rápido, la potencia suministrada es tal que los anhídridos atraviesan la curvatura de sublimación generando un desbalance estequiométrico, lo que aumenta en ultima instancia el tiempo de reacción.

Arango y Nieto (2006) encontraron apropiado calentar a 2,3 °C/min un tamaño de lote de 3500 g. A medida que el tamaño de lote aumenta es necesario suministrar mayor potencia para garantizar la misma velocidad de calentamiento, ésta debe ser distribuida por el sistema de agitación de una manera efectiva para evitar que los anhídridos no reciban una cantidad de potencia tal que les permita sublimarse.

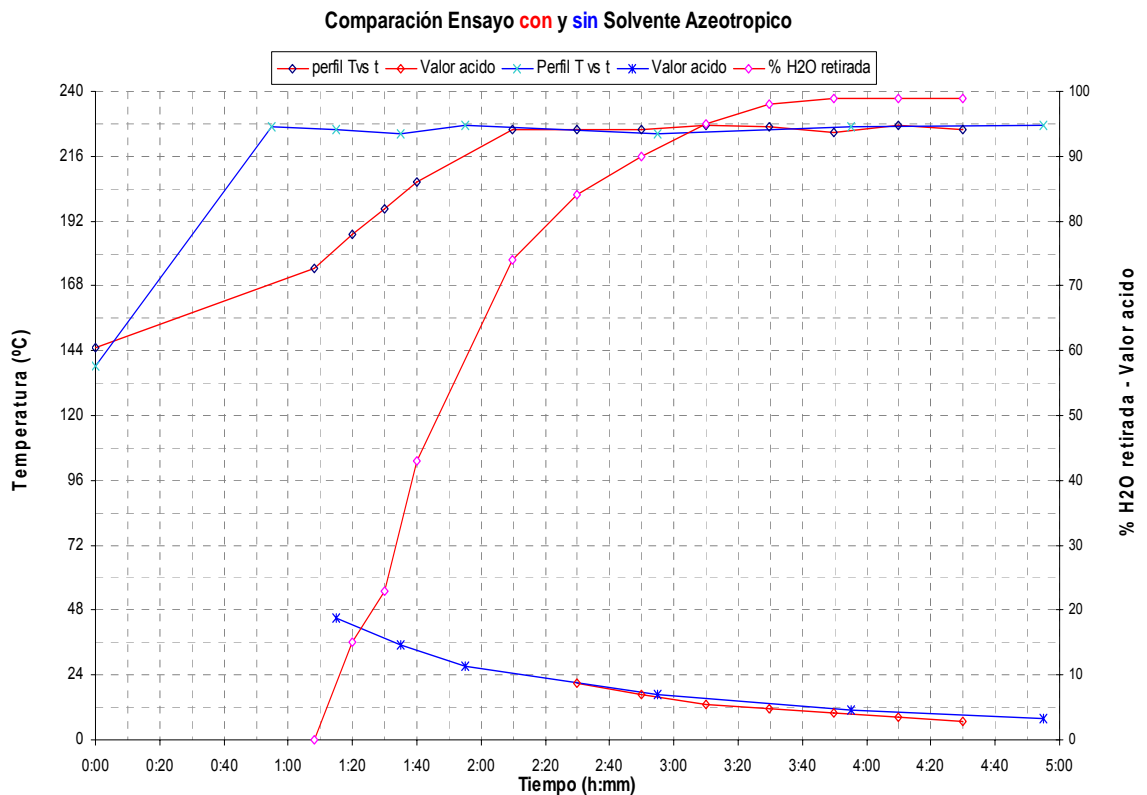
Monsanto (1972), comparó el proceso con solvente⁶ y el proceso de fusión⁷ con una resina alquídica modificada al 50% de aceite de soya a una temperatura de esterificación de 227°C. Aunque se alcanzó primero los 227 °C con el proceso de fusión, fue menor el tiempo total de producción de la resina utilizando el proceso con solvente (280 min.) con una diferencia de 30 min, además, las pérdidas de reactivos por el proceso de fusión fueron mucho mayores.

⁶ El *proceso con solvente* es aquel en el que se agrega al sistema de reacción un solvente (los empleados generalmente son Benzol, Xilol y Nafta), el cual forma con el agua una solución azeotrópica constante y contribuye a la eliminación de ésta.

⁷ El *Proceso de fusión* es aquel en el que el agua de la reacción de condensación es forzada a salir de la masa simplemente con la ayuda del flujo del gas inerte (N₂ o CO₂). No hay reflujo.

Con el proceso con solvente se evidenció fácilmente el porcentaje de producción del agua. La primera gota se produjo a una temperatura de 174 °C y 68 min. después de haber iniciado la reacción (Los perfiles de estos procesos se encuentran en la gráfica 1). Con lo anterior, se concluye que se pueden esperar buenos resultados experimentales si se utiliza el solvente azeotrópico; ya que se reduce el tiempo de producción y se obtiene bajo porcentaje de pérdida de componentes por evaporación.

Figura 10 Producción de resina alquídica con y sin solvente azeotrópico.



4 METODOLOGÍA

Para la producción de la resina alquídica, se trabajó en el sistema de reacción Batch (SRB) ubicado en el laboratorio de procesos de la Universidad EAFIT

La metodología empleada comprende las siguientes etapas:

PRIMERA ETAPA: Revisión bibliográfica

Se realizó una revisión bibliográfica de los conceptos generales relacionados con la obtención de resinas alquídicas, su cinética y las variables que influyen en el proceso de esterificación. El marco teórico (Sección 3) abarca esta primera etapa y propone también un modelo cinético de fácil aplicación.

SEGUNDA ETAPA: Conocimiento del equipo

Se conoció y manipuló el sistema de reacción Batch (Componentes, control - manejo del software-, modo de operación y normas de seguridad requeridas para su puesta en marcha); se realizaron cambios en el SRB con el fin de adecuar el reactor a la reacción de esterificación y poder obtener un reflujo constante durante los ensayos experimentales. Estas modificaciones se explican en la sección 6.

TERCERA ETAPA: Ensayos exploratorios para el conocimiento del equipo

Se realizaron ensayos exploratorios (Sección 4.1) con el fin de conocer los parámetros adecuados para la elaboración de la resina alquídica en el SRB. (Capacidad del reactor, perfil de calentamiento, flujo de aceite térmico, etc.)

CUARTA ETAPA: Elaboración y Análisis de experimentos preliminares

Se hizo un estudio teórico-práctico realizando siete ensayos; los factores fueron tiempo de calentamiento, temperatura para aumentar el flujo de nitrógeno en la

etapa de calentamiento a través de la masa y temperatura de adición de xilol. Se analizó cuáles de estas variables son más significativas sobre el tiempo de esterificación para la realización del diseño de experimentos final (Sección 5).

QUINTA ETAPA: Diseño de experimentos final

Se realizó un diseño de experimentos factorial a dos niveles con las variables independientes Temperatura de adición de xilol a la mezcla de reacción y Cantidad de flujo de nitrógeno por dentro de la masa durante la etapa de reacción (sección 7). Se realizaron entonces 4 ensayos con sus respectivas réplicas y Andercol S.A realizó las pruebas físico-químicas y de desempeño (Tiempo de secado total, Tiempo de secado al polvo, porcentaje de sólidos, viscosidad) de las resinas alquídicas obtenidas.

SEXTA ETAPA: Balance de materia y energía

Se realizó un balance de energía al SRB con los resultados de los ensayos preliminares. La sección 8.1 explica el balance energético general aplicado a cualquier reactor con un sistema SRB, La sección 8.3 se centra sólo en la producción de la resina alquila en cuestión.

SÉPTIMA ETAPA: Análisis de resultados

Empleando el Software *MINITAB*, se analizaron los resultados de los ensayos experimentales, mirando el efecto de cada factor y su interacción en las variables respuesta. También se analizaron los resultados del balance de energía y (sección 9)

A continuación se explicaran los ensayos exploratorios, los cuales fueron necesarios para conocer los parámetros en que se trabajó en el SRB.

4.1 ENSAYOS EXPLORATORIOS PARA EL CONOCIMIENTO Y CONTROL DEL EQUIPO

Las actividades realizadas para el conocimiento del equipo y control del proceso de producción de resina alquídica son:

4.1.1 Determinación de la capacidad del reactor

Para conocer la capacidad máxima de mezcla de reacción en el reactor se adicionó monoglicérido hasta que este quedara completamente lleno. Se utilizó monoglicérido por ser el componente mayoritario en la mezcla. La cantidad utilizada fue 6 kg. Conocida esta cantidad se determino la capacidad de trabajo al utilizar un 70 % del reactor. Por lo tanto el lote de producción en todos los ensayos experimentales fue de 4200 g.

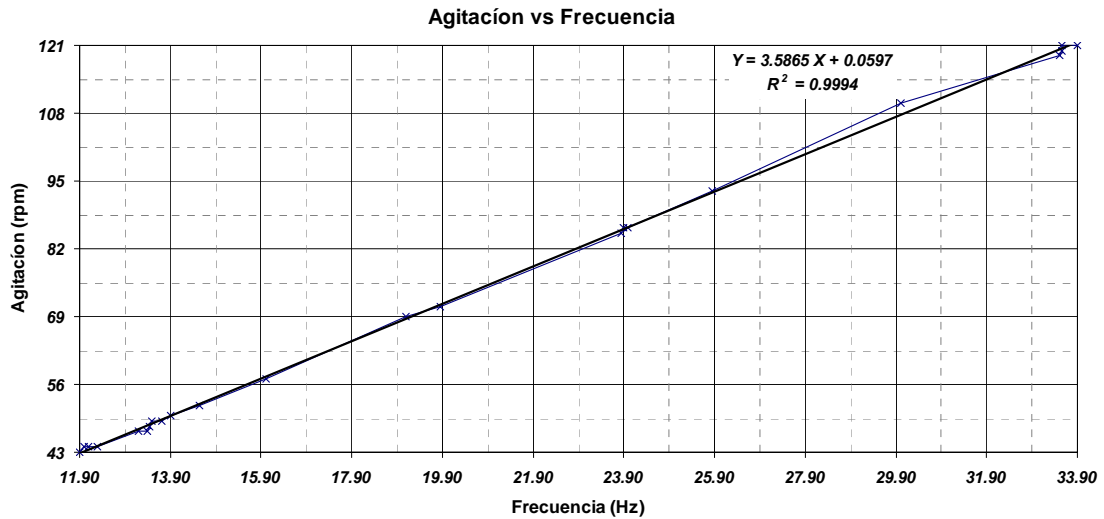
4.1.2 Construcción de la curva de calibración del agitador

El sistema de agitación del reactor Batch consta de un variador de velocidad que puede ser operado manual o automáticamente. Para los ensayos se utilizo el mecanismo manual. El sistema tiene un motor y un reductor de frecuencia.

La perilla del reductor de frecuencia esta subdividida de 1 a 10 siendo 1 el número máximo de reducción de RPM y 10 la cantidad mínima.

Al mantener constante el reductor de frecuencia en 2 se elaboró una curva de calibración que relacionara las frecuencias del motor con las RPM del agitador. Por lo tanto, para obtener 50 rpm se debe utilizar una frecuencia en el motor entre 13.95 y 14 Hz. (Figura 11).

Figura 11 Curva de calibración del agitador.



4.1.3 Flujo de Aceite Térmico

El sistema de calentamiento es un sistema cerrado en el que el aceite térmico es calentado con energía eléctrica y es impulsado por la bomba del sistema con el fin de calentar al reactor y retornar el aceite térmico para ser calentado de nuevo.

Para conocer el flujo de aceite térmico y cuantificarlo por aforo volumétrico fue necesario abrir el sistema de calentamiento. Esta medición solo pudo ser realizada una vez, ya que al abrir el sistema no había posibilidad de retornar el aceite nuevamente a la bomba.

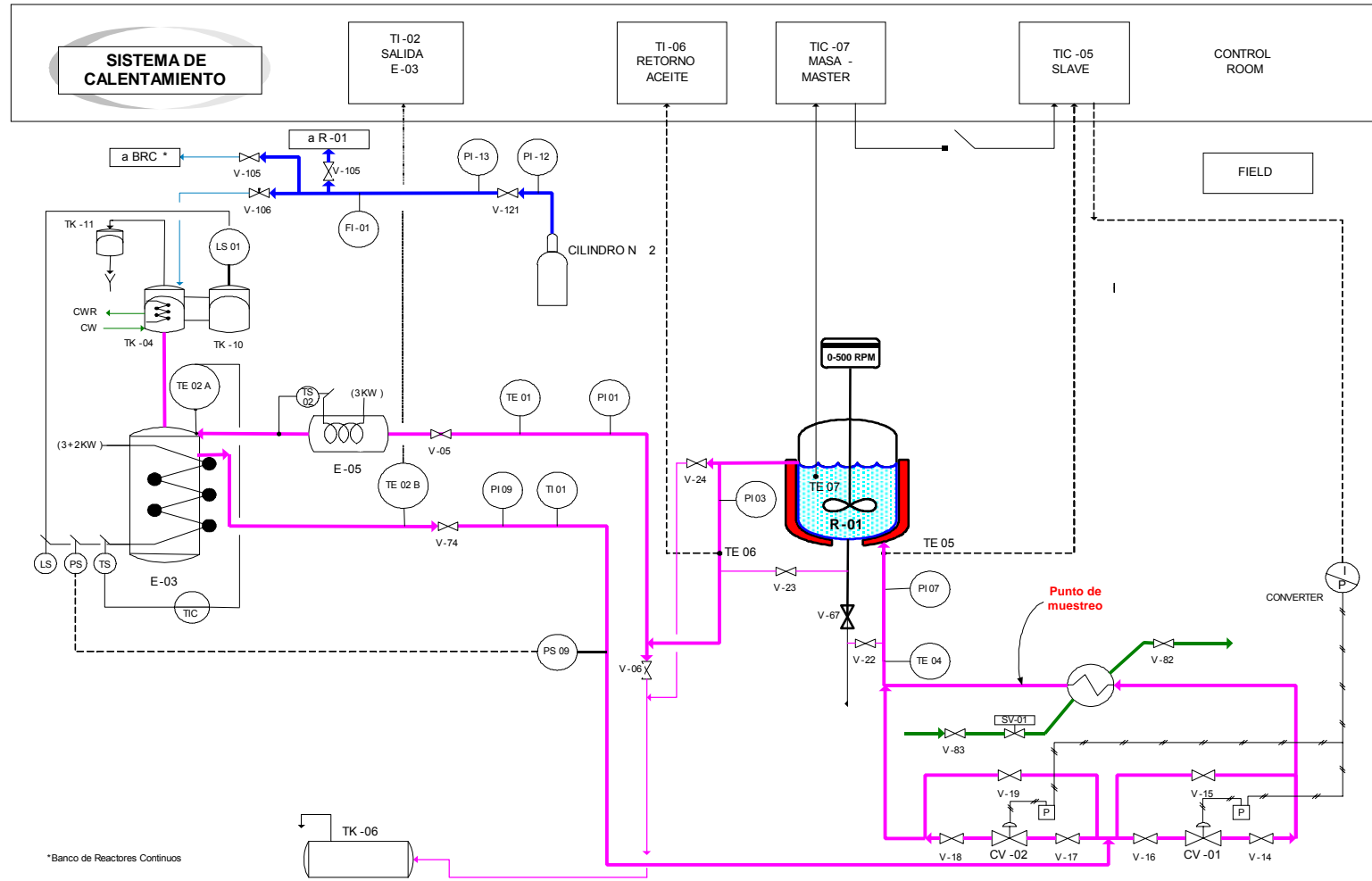
Este procedimiento se explica con base a la figura 12 pg 33 y se explica a continuación:

1. Chequear la posición de las válvulas del sistema de calentamiento suponiendo que se fuera a calentar el sistema según la lista de verificación del sistema SRB (Arango, 2006:25)
2. Cerrar las válvulas V-19 y V -15 representadas en la figura 12.

3. Desenroscar la manguera metálica roja que une la salida del Intercambiador E-02 con el sistema de calentamiento por el extremo de este último y colocar un tapón de rosca metálico en cada uno de los extremos para que el sistema de calentamiento quede sellado.
4. Ingresar al sistema de calentamiento una cantidad aproximadamente igual de aceite térmico del que fue retirado al abrirse el sistema, mas un litro de aceite para garantizar que en el momento de hacer las mediciones la bomba no se quede sin aceite que bombear.
5. Hacer el puente eléctrico que permita el bombeo del sistema de calentamiento.
6. Abrir la válvula V-19 representadas en la figura 12.
7. Encender el sistema de calentamiento sin suministrarle energía a las resistencias, o sea con la resistencia posicionada en cero "0".
8. Esperar de 5 a 10 segundos hasta garantizar que el flujo de aceite sea constante.
9. Abrir la válvula V-15 mientras se cierra la válvula V- 19 recibiendo en un recipiente de 5 litros aproximadamente el aceite térmico que sale por la manguera metálica roja mientras se cierra y se abre por completo estas válvulas.
10. Tomar en un recipientes de 2 litros por 5 segundos la masa retirada
11. Colocar el recipiente de 5 litros aproximadamente en la salida de la manguera metálica roja. mientras se cierra la válvula V-15 y se abre la válvula V-19.
12. Apagar el sistema de calentamiento.
13. Envasar en el recipiente de desechos de aceite térmico todo el aceite retirado del sistema de calentamiento.

El flujo de aceite térmico para la formulación de la resina que se obtuvo después de realizar dicho procedimiento fue: 2157,8 g/min

Figura 12 Diagrama de flujo del sistema de calentamiento del reactor Batch del Laboratorio de procesos de la Universidad EAFIT.



Fuente: Universidad EAFIT

4.1.4 Formulación de la mezcla de reacción

La formulación se escogió con base en el proyecto de Arango y Nieto (2006). El lote utilizado en dicho proyecto fue de 3500g con una dilución al 50% en sólidos. El tamaño de lote para este proyecto fue de 4200g con una dilución del 40%.

5 EXPERIMENTOS PRELIMINAR (EP)

Las variables independientes finalmente seleccionadas para los Experimentos Preliminar (EP) fueron:

T_{mX} → Temperatura de la masa para adición de xilol.

T_{mN} → Temperatura de la masa para aumentar de flujo de nitrógeno (50 a 90 cm³/min.) a través de la mezcla de reacción.

t_c → Tiempo de calentamiento para llegar a la temperatura de adición de xilol.

5.1 DETERMINACIÓN DE LOS NIVELES DE LAS VARIABLES DE ESTUDIO

Para seleccionar los niveles de los factores se partió de un valor inicial para cada uno de estos realizando pruebas con la formulación de los ensayos del EP. Para determinar los niveles de las variables T_{mX} y T_{mN} se partió de valores reportados en bibliografía o de la información suministrada por el personal de Andercol.

La prueba consistió en realizar el proceso para producir resina alquídica. Si éste generaba reflujo, eliminaba agua y sufría cambios en el valor ácido en un tiempo no mayor de 3h 30min, se tomaba el valor como un nivel de la variable estudiada.

5.1.1 Determinación de los niveles del tiempo de calentamiento t_c

Se partió de la pendiente promedio del perfil de calentamiento de Arango y Nieto (2006). Los EP se realizaron con un 28.6% más que los de Arango, entonces, el tiempo para subir de 30°C a 225°C corrigiendo el aumento en la masa es:

$$\left(\frac{225^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}}{2,31^{\circ}\text{C}/\text{min}} \right) \times 1,286 = 108,5 \text{ min}$$

Este valor se eligió como el nivel inferior (1:45 – 1:50) y así permitir que la mezcla de reacción cuente con más tiempo para que los anhídridos se fundan y obtener una mezcla completamente homogénea a los 225 °C. Se aumentó 25 $\text{min.}/\text{nivel}$ para obtener resultados con diferencias significativas que permitieran el análisis.

| Nivel | Valor | |
|----------|-------------|---|
| | h:mm | |
| Inferior | 1:45 – 1:50 | } Nivel fijo para las otras variables: 2:10 – 2:15 , |
| Medio | 2:10 – 2:15 | |
| Alto | 2:35 – 2:40 | |

5.1.2 Determinación de los niveles de la variable T_{mN}

Kaska (1991) recomienda añadir el nitrógeno de $1a3 \frac{l}{h * l \text{ masa de reacción}}$ por encima de

la masa en la etapa de fusión. En la de reacción a razón de 10 a 15 $\frac{l}{h * l}$.

Donde

l → litros.

h → Horas

La mezcla de reacción del EP son 0.75 galones. Así, el Nitrógeno se debe adicionar a razón de 47.25 cm³/min. a 141.75 cm³/min., en la etapa de fusión.

El rotámetro del SRB tiene una especificación de diseño de caudal máximo de 100 cm³/min., escalado de diez en diez. Debido a esta restricción se decidió un caudal para la etapa de fusión o generación de mezcla homogénea de 50cm³/min, con cambio a 90cm³/min, por el difícil control del rotámetro en el límite superior.

Con estos valores, se realizaron dos ensayos con las siguientes características:

- $T_{mN} = 150^{\circ}\text{C}$: Iniciar la producción de resina con un flujo de 50 cm³/min. por encima de la masa cambiándolo a una temperatura de la masa de 150 °C.
- $T_{mN} = 160^{\circ}\text{C}$ Iniciar la producción de resina con un flujo de 50 cm³/min. por encima de la masa cambiándolo a una temperatura de la masa de 160 °C.

En el primer caso no se eliminó agua por reflujo llegadas las 3h 30min, mientras que en el segundo se obtuvo reflujo y eliminación de agua. En base a esta temperatura se tomaron otros dos niveles cada 20 °C.

| Nivel | Valor | |
|----------|--------|---|
| Inferior | 160 °C | El nivel fijo para realizar ensayos que analizan las otras variables fue: 180 °C , donde hay mezcla completamente homogénea y eliminación del agua inicial de la reacción. |
| Medio | 180 °C | |
| Alto | 200 °C | |

5.1.3 Determinación del intervalo de la variable T_{mx}

De igual modo se procedió a conocer las temperaturas en que se adicionaría el Xilol, hallando un nivel superior de 180 °C, con aumento de 15 °C entre niveles:

| Nivel | Valor | } Nivel fijo: 180 °C , Garantizando una mezcla completamente homogénea y poco consumo de energía por reflujo que no retire agua considerablemente. |
|----------|--------|---|
| Inferior | 150 °C | |
| Medio | 165 °C | |
| Alto | 180 °C | |

5.2 EXPERIMENTOS PRELIMINARES (EP)

Los EP se realizaron para hacer un análisis respecto a las variables respuesta: tiempo de esterificación, tiempo de secado al polvo, tiempo de secado al manejo, tiempo de calentamiento-reacción. y color; sin mirar la interacción entre variables. Así, fue necesario realizar siete ensayos.

Tabla 1 Matriz de los EP

| Valores de las variables en cada ensayo | | Número de experimentos | | | | | | |
|---|-----------|------------------------|---|---|---|---|---|---|
| Variables | Niveles | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| T_{XILOL} | 150 | | | X | | | | |
| | 165 | | | | | X | | |
| | 180 | X | X | | X | | X | X |
| T_{DN2} | 160 | | | | | | | X |
| | 180 | | X | X | X | X | X | |
| | 200 | X | | | | | | |
| t_{RC} | 1:45-1:50 | | | | | | X | |
| | 2:10-2:15 | X | | X | X | X | | X |
| | 2:35-2:40 | | X | | | | | |

Caso base Temperatura de la masa para adición de Xilol (T_{mx}) = 180 °C.
 Cambio en Flujo y lugar del N_2 (T_{mN}) = 180°C
 Tiempo para llegar a 180 °C (t_c) = 2'10" – 2'15"

La tabla 2 muestra los resultados de las pruebas que Andercol le hizo a las resinas: tiempo de secado final de la resina, tiempo libre de polvo y color; y los tiempos de reacción y los tiempos de calentamiento-Reacción de cada ensayo.

Tabla 2 Resultados de los EP

| Ensayo | Tiempo libre de polvo (Min) | Secado final (Min) | Color | Tiempo de Reacción (h:mm) | Tiempo de Calentamiento-Reacción (h:mm) |
|--------|-----------------------------|--------------------|---------|---------------------------|---|
| 1 | 30 | 510 | 4.0-5.0 | 03:24 | 06:44 |
| 2 | 28 | 480 | 4.0-5.0 | 03:30 | 07:44 |
| 3 | 27 | 480 | 4.0-5.0 | 04:46 | 08:24 |
| 4 | 27 | 285 | 4.0-5.0 | 03:20 | 06:22 |
| 5 | 28 | 288 | 4.0-5.0 | 02:34 | 05:56 |
| 6 | 28 | 378 | 4.0-5.0 | 03:28 | 06:06 |
| 7 | 30 | 220 | 4.0-5.0 | 02:26 | 05:16 |

El color no se afectó por la manipulación de las variables estudiadas dentro de los rangos establecidos, por tal motivo no se tendrá en cuenta para análisis futuros. Los resultados no mostraron tendencias que relacionaran el t_{RC} y la T_{xilol} con las tres variables respuesta. El preliminar 3 no tuvo reflujo, por lo que se presenta un resumen de este ensayo de características especiales.

Repetición de los ensayos preliminares 3 y 6

Preliminar 3

- Xilol adicionado al reactor: 880g
- No se dio reflujo en todo el ensayo, debido a que la presión no permitía el ingreso del xilol.
- La presión del reactor osciló entre 1 y 1,5 psig, por los vapores condensados en el By pass que no permitían la salida de los vapores del reactor.

- Al sacar muestra se despresurizaba el sistema (se comprobó posteriormente que no es necesario). Esto hacía que la columna líquida generada por la temperatura baja y los cambios de dirección de 90° del By pass, volviera a caer en el reactor; el agua por ser más pesada que el xilol se ubica en la parte inferior y entra en contacto primero con la mezcla que se encuentra a una temperatura mucho mayor que su punto de evaporación, lo que genera un cambio muy brusco en el volumen de los vapores del reactor que no salen por donde normalmente deben salir porque el xilol está bajando por esa ruta, sino que vencen la presión del flujo de nitrógeno y toman esa ruta tapando el sistema del gas inerte. Se sabía que sucedía esto porque la tubería de suministro de nitrógeno a través de la masa es de silicona y permitía ver la resina dentro de ésta y porque esto siempre venía acompañado con una espuma de volumen considerable sobre la mezcla de reacción.

Por lo anterior se decidió repetir el Preliminar 3, y estar seguros de si ese nivel de xilol es incontrolable en el reactor o si fueron ruidos por el personal operativo. Además se repitió el preliminar 6, por tener la rampa de calentamiento más baja, que significa una disminución directa en el tiempo total de producción.

Tabla 3 Matriz de los EP

| Valores de las variables en cada ensayo | | | | | | | | | | |
|---|-----------|------------------------|---|---|----|---|---|---|----|---|
| Variables | Niveles | Número de experimentos | | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | R3 | 4 | 5 | 6 | R6 | 7 |
| T _{XILOL} | 150 | | | X | X | | | | | |
| | 165 | | | | | | X | | | |
| | 180 | X | X | | | X | | X | X | X |
| T _{D N2} | 160 | | | | | | | | | X |
| | 180 | | X | X | X | X | X | X | X | |
| | 200 | X | | | | | | | | |
| t _{RC} | 1:45-1:50 | | | | | | | X | X | |
| | 2:10-2:15 | X | | X | X | X | X | | | X |
| | 2:35-2:40 | | X | | | | | | | |

Tabla 4 Resultados de los EP

| Ensayo | Tiempo libre de polvo (Min) | Secado final (Min) | Tiempo de Reacción (h:mm) | Tiempo de Calentamiento-Reacción (h:mm) |
|--------|-----------------------------|--------------------|---------------------------|---|
| 1 | 30 | 510 | 03:24 | 06:44 |
| 2 | 28 | 480 | 03:30 | 07:44 |
| 3 | 27 | 480 | 04:46 | 08:24 |
| R3 | 20 | 180 | 04:49 | 07:34 |
| 4 | 27 | 285 | 03:20 | 06:22 |
| 5 | 28 | 288 | 02:34 | 05:56 |
| 6 | 28 | 378 | 03:28 | 06:06 |
| R6 | 20 | 180 | 04:30 | 07:30 |
| 7 | 30 | 220 | 02:26 | 05:16 |

Las figuras 13, 14 y 15 describen el comportamiento de los nueve ensayos preliminares con respecto a las cuatro variables respuesta:

Figura 13 Tiempos de secado Ensayos preliminares

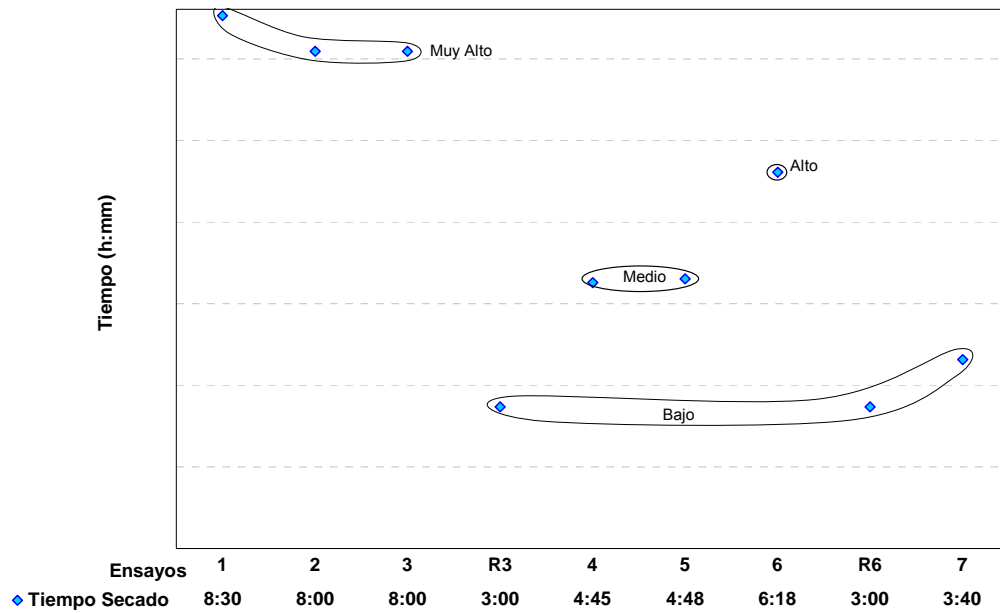


Figura 14. Tiempos de reacción y de secado al polvo

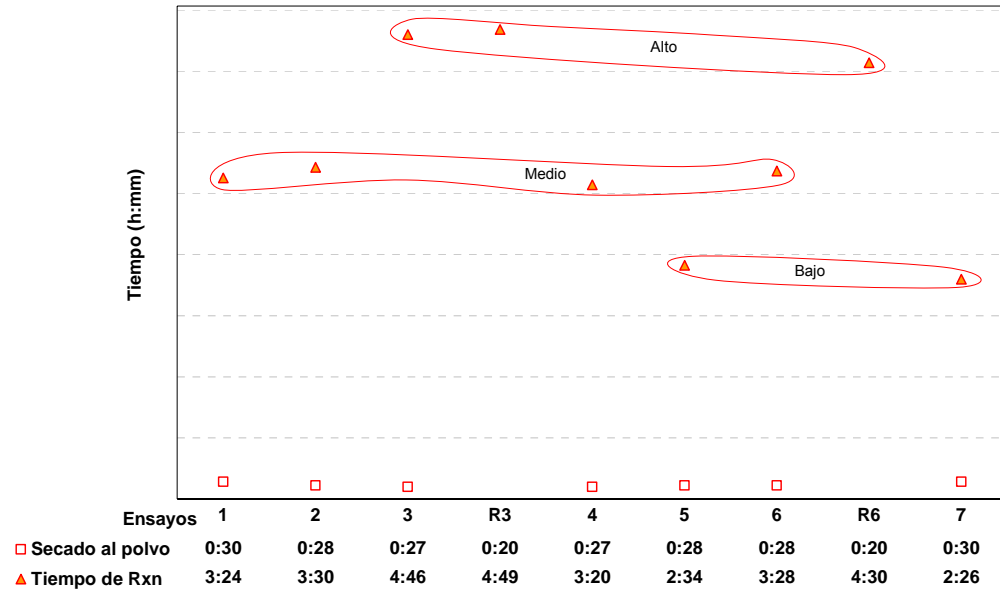
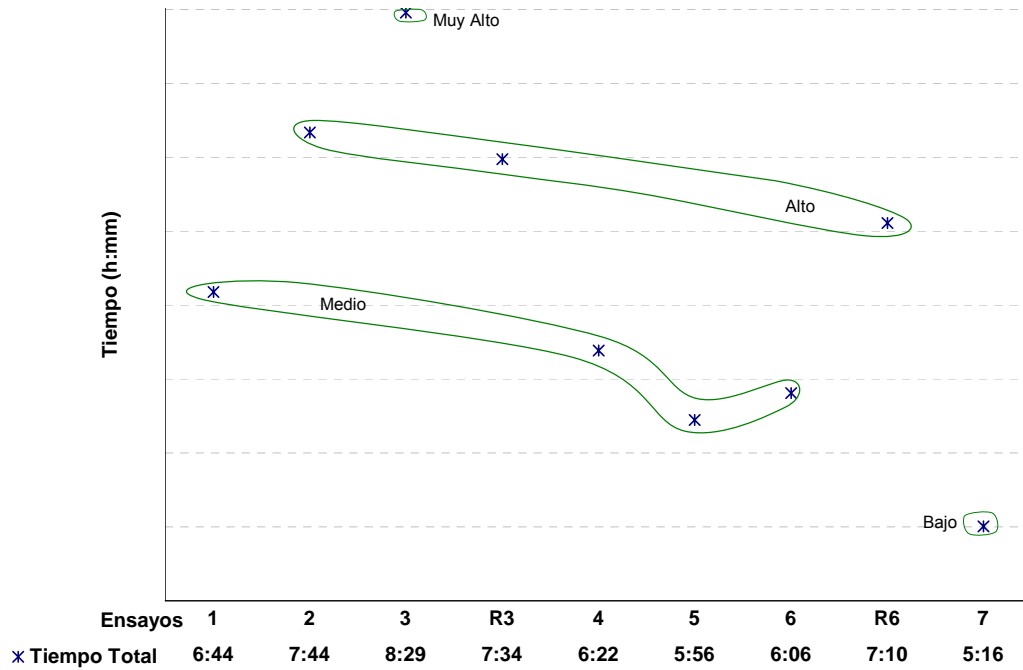


Figura 15 Tiempos de Calentamiento-reacción



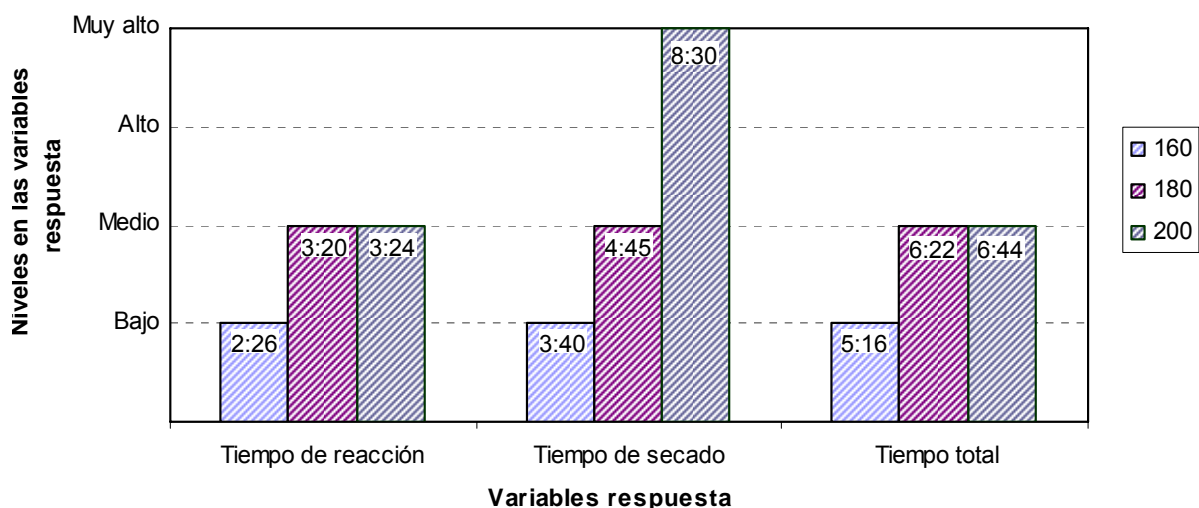
5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS PRELIMINARES

El efecto de manipular las tres variables analizadas sobre el tiempo de secado al polvo no es significativo (desviación estándar de los 9 ensayos = 3.81), por lo tanto esta variable no se tomara en cuenta para los análisis. Para el análisis del tiempo de secado y tiempo total, se clasificaron los resultados en cuatro niveles: Bajo, medio, Alto y muy alto. Y para el tiempo de reacción en tres: Bajo, medio, Alto.

Las figuras 16, 17 y 18 muestran los resultados del ensayo de cada nivel de la variable a analizar mientras las otras dos variables están en su valor fijo.

5.3.1 Análisis de la variable Temperatura de la masa para aumentar el Flujo de nitrógeno T_{mN}

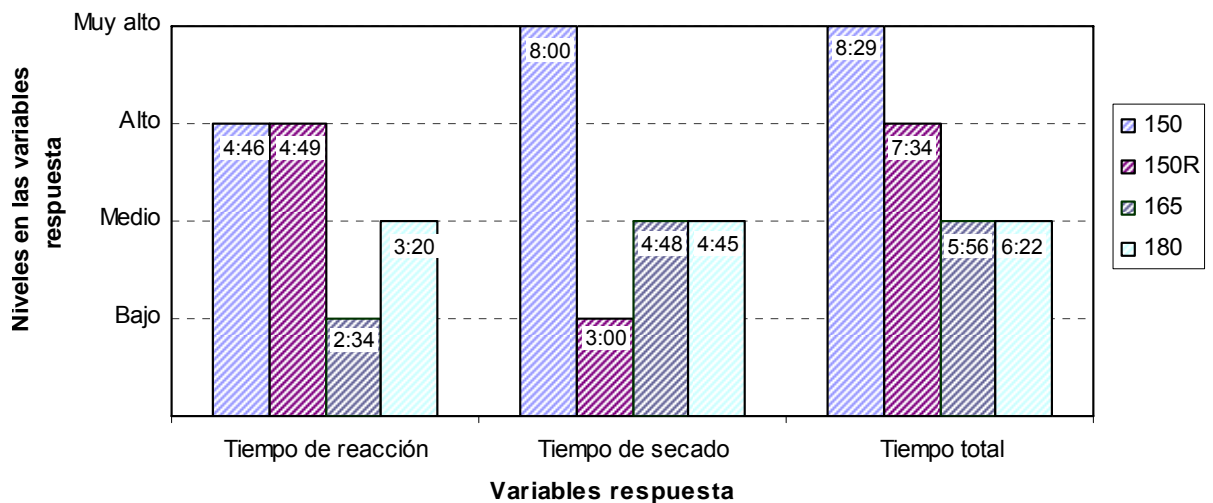
Figura 16 Influencia de la temperatura de la masa en que se cambia el flujo de Nitrógeno sobre las variables respuesta.



La Figura 16 muestra que los tiempos de las tres variables respuesta son directamente proporcionales a la T_{mN} . Así, para el nivel inferior ($T_{mN}=160^{\circ}\text{C}$), los resultados son los más bajos, y que para el superior ($T_{mN}=200^{\circ}\text{C}$) los más altos. Con lo anterior se concluye que el nivel inferior ($T_{mN}=160^{\circ}\text{C}$), es el mejor valor, recordando que con una T_{mN} de 150°C el sistema no genero reflujo y por ende no eliminó agua de reacción dadas las 3h 30min.

5.3.2 Análisis de la variable Temperatura de la masa para adición de xilol T_{mX}

Figura 17 Influencia de la temperatura de la masa en que se adiciona xilol sobre las variables respuesta

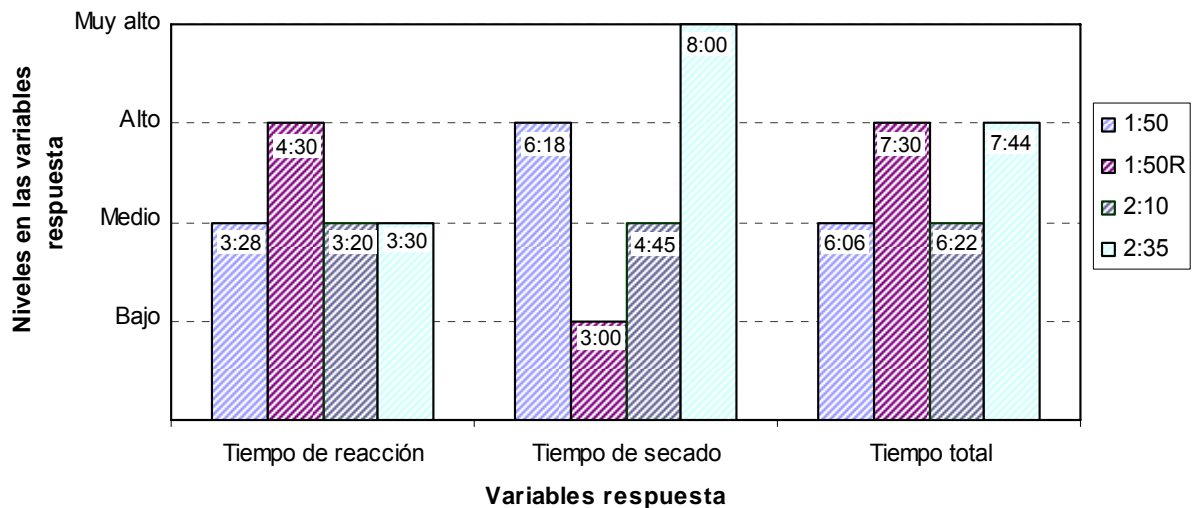


La diferencia en los resultados del tiempo de secado de los ensayos 3 y R3 (8h 00min y 3h 00min respectivamente) con igual tiempo de reacción, se explica por el difícil control de éstos, donde en el ensayo 3 no hubo reflujo y en el R3 solo en momentos muy aislados pero con gran caudal que llenaba rápidamente el tanque de separación y el de amortiguamiento, pero que no entraba de nuevo al reactor por la presión que éste tenía.

Se concluye que el nivel inferior no es un buen parámetro, debido a su difícil control y que se debe de analizar en el diseño de experimento esta variable en el intervalo de 165 a 180 °C.

5.3.3 Análisis del tiempo de calentamiento t_c

Figura 18 . Influencia de la rampa de calentamiento sobre las variables respuesta.



El tiempo de secado es inversamente proporcional al de reacción: para tiempo de reacción alto, la pintura de esa resina seca más rápido. Por eso con el $t_c=1:50$, se obtuvo un tiempo de secado bajo con una disminución de 3:18, al aumentar el tiempo de reacción de 3:28 a 4:30 (1:02).

Suponiendo que para el $t_c=2:10$ existe una proporcionalidad semejante, para un tiempo de reacción alto, el tiempo de secado sería mas bajo que el obtenido con el $t_c=1:50$, ya que para un tiempo de reacción medio la diferencia en el tiempo de secado fue de 1:33 a favor del $t_c=2:10$.

Al utilizar el t_c de 2:35 no se obtienen buenos resultados, ya que el tiempo de secado es muy alto y el tiempo total es alto. Se concluye que la rampa de calentamiento de 2:10 es la que proporciona mejores resultados.

5.3.4 Análisis del valor ácido de ensayos preliminares

El índice de acidez indica el grado de avance de la reacción y se define como el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar la acidez de un gramo contenido no volátil de muestra en la resina alquídica (PATTON,1961), Esta variable es indirectamente proporcional a la viscosidad y presenta máximos valores al inicio de la reacción, cuando hay muchos grupos carboxílicos presentes sin reaccionar, pero como se observa en la figura 29, el índice de acidez disminuye a medida que avanza la reacción consumiéndose los grupos carboxílicos.

El índice de acidez refleja el consumo de los grupos funcionales ácidos en la mezcla de reacción, los cuales se consumen durante el proceso de esterificación. Para que la reacción pueda proceder, debe eliminarse el agua, ya que ésta es una reacción reversible⁸.

Una de las formas para su eliminación se hace mediante el arrastre con xilol, para esto el sistema debe contar con un sistema de reflujo que permita que el xilol forme azeótropo con el agua facilitando la remoción del agua y permitiendo un reflujo constante de éste hasta el final de la reacción.

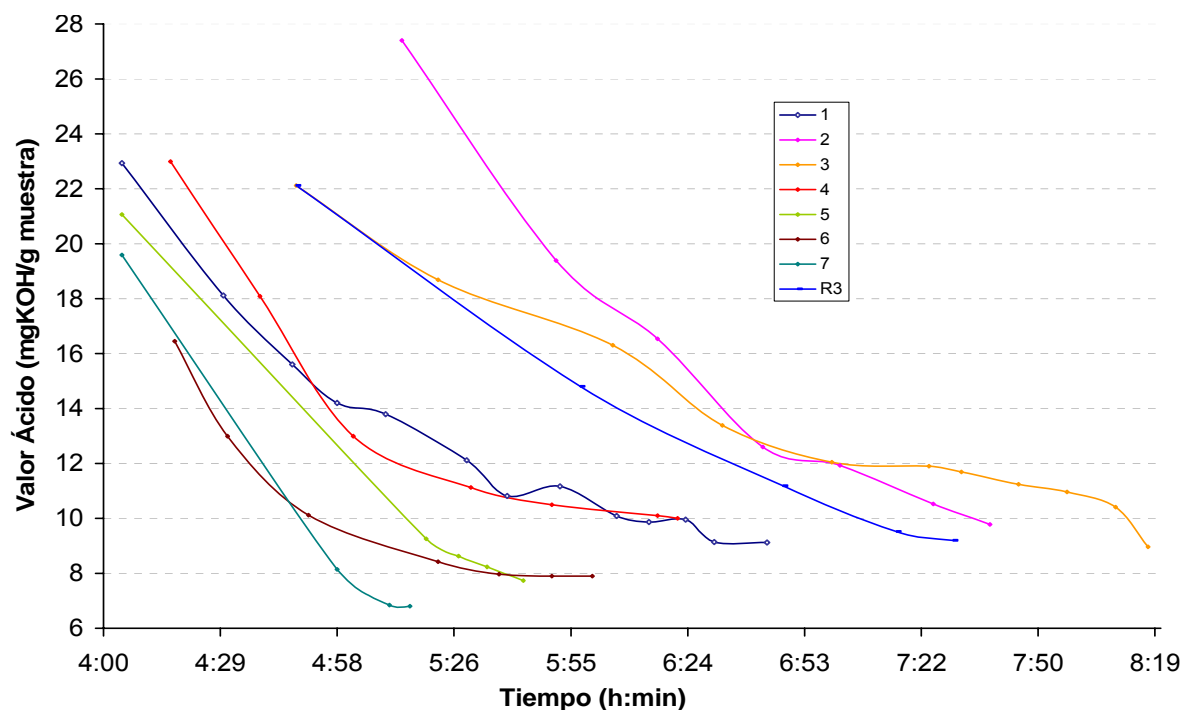
El principal inconveniente de este sistema durante todos los ensayos preliminares consistió en que la mezcla azeotrópica se condensaba en la tubería antes de llegar al condensador generando una columna líquida de agua y xilol que al

⁸ Acido + alcohol \leftrightarrow Ester + Agua.

superar la presión generada por los vapores del reactor provocaba el descenso del agua y por consiguiente su retorno al reactor. El retorno del agua, genera un rompimiento en el éster, libera ácidos y aumenta el valor ácido en la resina.

Dicho inconveniente se reflejó notoriamente en el ensayo preliminar 1 (figura 19) donde el valor ácido aumenta a través del tiempo.

Figura 19 . Comportamiento del valor ácido de los 7 ensayos preliminares (P) a través del tiempo

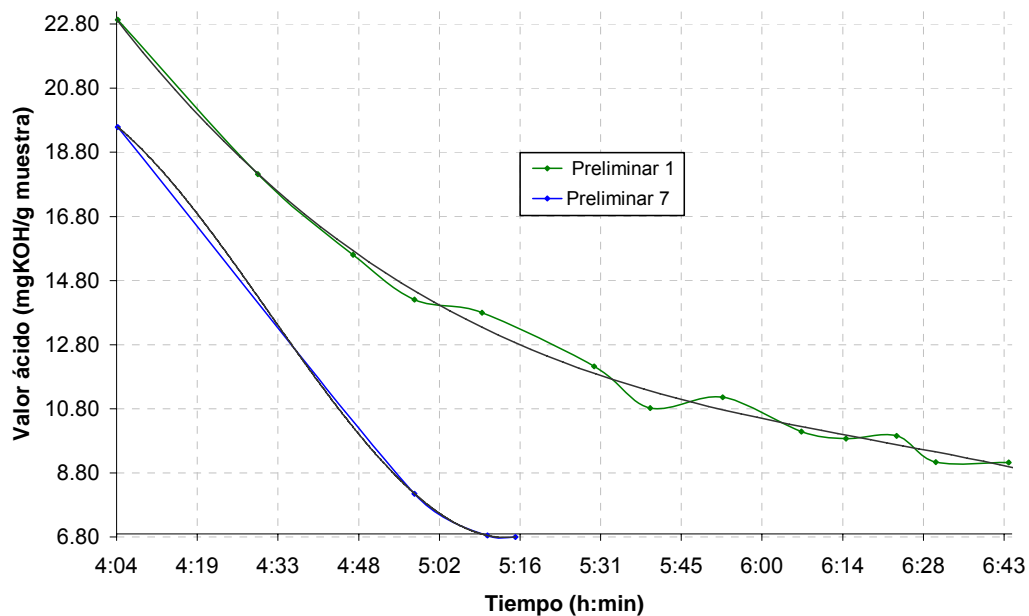


Los perfiles de los ensayos preliminares 1, 2 y 3 (figura 29) presentan grandes fluctuaciones con respecto a los demás ensayos. Esto se debe a que en estos tres ensayos no hubo un reflujo que permitiera el arrastre del agua. Por lo tanto, se conserva el equilibrio químico dentro de la mezcla haciéndose más largo el proceso de esterificación y generando una curva más prolongada con bajos valores ácidos.

En los demás ensayos el sistema de reflujo fue muy defectuoso presentándose sólo durante la primera hora de reacción.

La figura que se muestra a continuación muestra los perfiles de los ensayos donde solo se modificó la temperatura de aumento en el flujo de nitrógeno.

Figura 20 Efecto de la Temperatura de la masa para aumentar el flujo de Nitrógeno sobre el valor ácido de los preliminares uno y siete

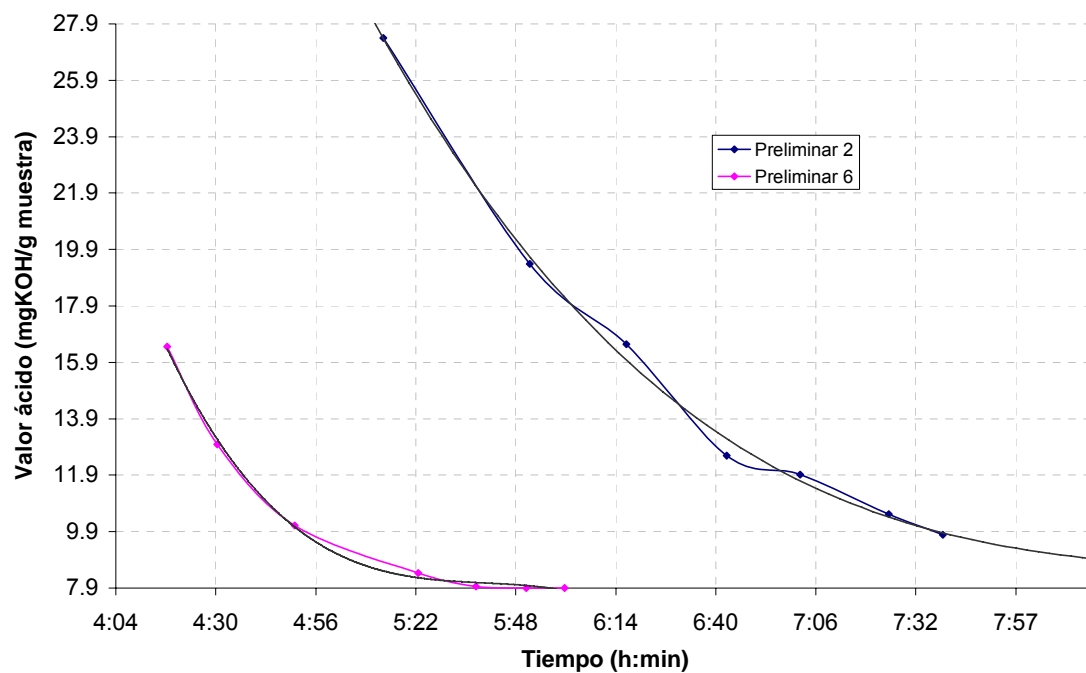


Al graficar las líneas de tendencias polinómicas de los preliminares 1 y 7, donde aumenta el flujo de nitrógeno de 50 a 90 cm³/min a los 200 y 160°C respectivamente, se observa como para el preliminar 1 el valor ácido disminuye lentamente a través del tiempo de reacción, mientras que en el preliminar 7 disminuye rápidamente (Figura 20) por lo tanto sus cambios en el valor ácido son mas notorios en menores tiempos de esterificación.

Esto puede deberse a que al aumentar el flujo de nitrógeno más rápido (preliminar 7), se intensifica el efecto turbulento homogenizando la mezcla dentro del reactor y liberando el agua que contribuye a aumentar la velocidad de la reacción. Sin embargo se debe tener en cuenta que en el preliminar 1 no se obtuvo reflujo durante todo el proceso en cambio para el preliminar 7 se obtuvo reflujo durante la primera hora de la etapa de reacción.

La figura que se muestra a continuación presenta los perfiles de los ensayos donde solo se modificó la velocidad de calentamiento.

Figura 21 Efecto en la variable velocidad de calentamiento sobre el valor ácido de los preliminares dos y seis a través del tiempo.



En los ensayos preliminares 2 y 6 la temperatura de la mezcla de reacción para aumentar el flujo de nitrógeno y para adicionar el xilol no se modifica (180°C), por lo tanto se puede analizar la sublimación con el perfil de calentamiento:(Figura 21)

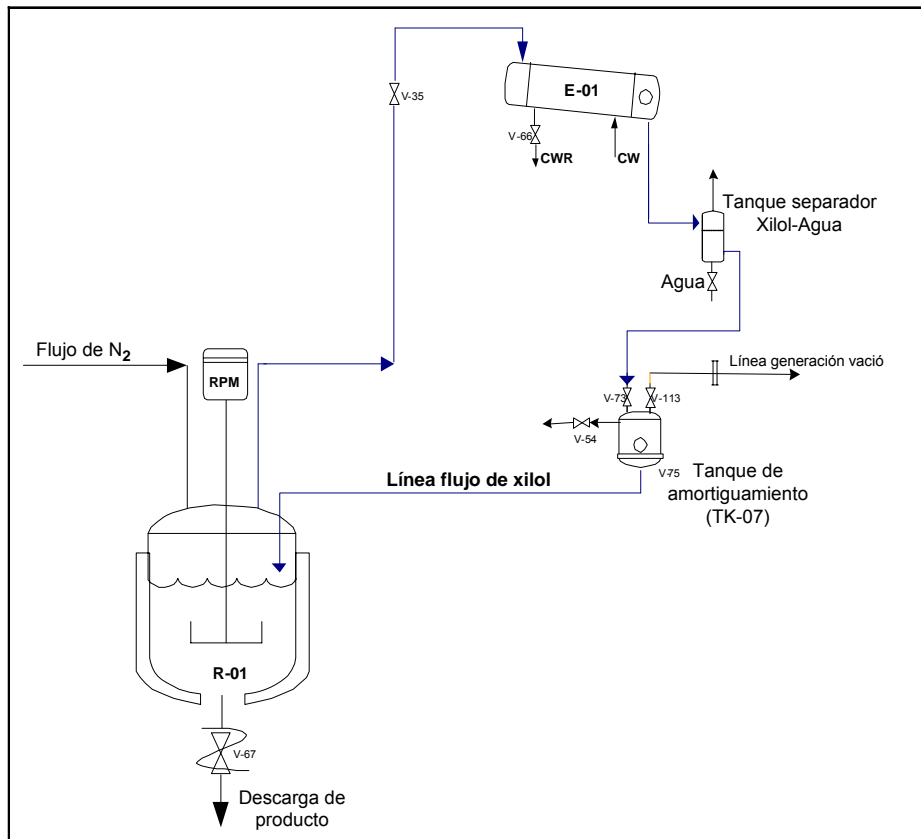
Es importante mencionar que al no tener un buen reflujo de xilol combinado con el flujo de nitrógeno, se corre el riesgo de que todo el anhídrido sublimado lo retire el nitrógeno impidiendo el avance normal de la reacción por déficit de grupos ácidos, adicionalmente dando datos de valor ácido bajos. Con esto se muestra que un valor de ácido bajo, no indica necesariamente una polimerización alta.

6 MODIFICACIONES REALIZADAS EN EL SRB

Se realizaron las siguientes reformas en el SRB con el fin de adecuar el sistema para la realización de los ensayos del diseño de experimentos final.

6.1 MEJORA EN EL SISTEMA DE REFLUJO

Figura 22 Diagrama de flujo del recorrido del xilol en el SRB



Para generar un reflujo continuo de xilol en el sistema se realizaron los siguientes arreglos:

- Inicialmente se ubicó un tanque de amortiguamiento (TK-07) entre el reactor y el tanque separador xilol-agua (figura 22), pero durante los ensayos se observó que la columna líquida generada por el xilol entre el tanque de amortiguamiento y el reactor acarrea una salida de los vapores del reactor por la entrada del reflujo de xilol.

Por lo tanto, se retiró el tanque de amortiguamiento y se instaló el tanque separador a la altura máxima permitida por el intercambiador de calor y así ganar por gravedad la presión generada por la columna líquida.

- Se disminuyó la longitud en la trayectoria del bypass de la torre de rectificación ya que el diseño utilizado en los ensayos preliminares ocasionaba cambios bruscos de 90° en la dirección de los vapores, los cuales perdían energía y se condensaban generando una columna líquida en el bypass constituida por xilol y agua.

Cuando la columna líquida vence la presión del vapor que asciende por la tubería, el agua por ser más densa retorna nuevamente al reactor, al encontrarse a una temperatura tan alta cambia bruscamente de estado generando a su vez un incremento brusco en la presión y retorna a la columna líquida por el bypass. Lo anterior genera un reflujo no continuo de xilol-agua y taponar con resina la manguera que suministra el nitrógeno por encima del reactor.

Figura 23 Sistema de bypass de la torre de rectificación del SRB utilizado en la elaboración los ensayos preliminares antes del cambio



Figura 24 Sistema de bypass de la torre de rectificación del SRB después del cambio



6.2 MODIFICACIÓN EN SISTEMA DE GAS INERTE

La medición del flujo de nitrógeno en los ensayos preliminares se realizó con un rotámetro de 0-100cm³/min de capacidad. Con el fin de trabajar con valores más cercanos a los reportados en la teoría, se implemento un rotámetro con un rango de capacidad (50-500 l/h) en paralelo al anterior (Figura 25).

Figura 25 Sistema de rotámetros en paralelo



7 DISEÑO DE EXPERIMENTOS FINAL (DEF)

A partir de los ensayos preliminares se determinó un valor fijo dentro del intervalo evaluado para las variables T_{mN} y t_C que arroje los mejores resultados. A la variable T_{mX} se le disminuyó el intervalo pero no se halló un valor único donde entregue los mejores resultados.

Para tomar los niveles de la T_{MN} del DEP, se estuvo sujeto a las especificaciones de diseño del rotámetro del equipo, donde el caudal máximo era de 6 l/h (100ml/min), pero su capacidad operativa máxima de 5,4 l/h (90ml/min) aproximadamente. J. Kaska recomienda adicionar en la etapa de reacción una cantidad de Nitrógeno de 28,4 a 42,6 l/h para una cantidad de masa igual a la utilizada en los ensayos.

El valor encontrado por el DEP para la T_{MN} , es útil en ese intervalo que se analizó. Es la respuesta a que en esa temperatura el arrastre de anhídrido ftálico por un aumento en el flujo de nitrógeno no es significativo en el valor ácido final y que por el contrario mejora el tiempo de secado de la pintura.

Para la etapa de reacción este valor no tiene solidez. Ya se encontró la temperatura para realizar el aumento de nitrógeno de 50 a 90 cm³/min a través de la mezcla hasta alcanzar la temperatura de reacción. Ahora se quiere saber si es necesario subir el caudal de nitrógeno de nuevo en la etapa de reacción.

Requerimientos para analizar el flujo de Nitrógeno

Para analizar si era necesario aumentar el flujo del nitrógeno en la etapa de reacción, se necesitó un rotámetro de mayor capacidad. Aprovechando que el

laboratorio contaba con un rotámetro para medir N₂ con una capacidad de 50 l/h a 500 l/h, se decidió poner los dos rotámetros en paralelo.

Con esta nueva especificación de diseño para el caudal de nitrógeno, es posible analizar el efecto de adicionar más caudal en la etapa de reacción. A continuación se explicarán los niveles del nitrógeno para el diseño de experimento final.

Figura 26 Perfil de Nitrógeno 1 (N1)

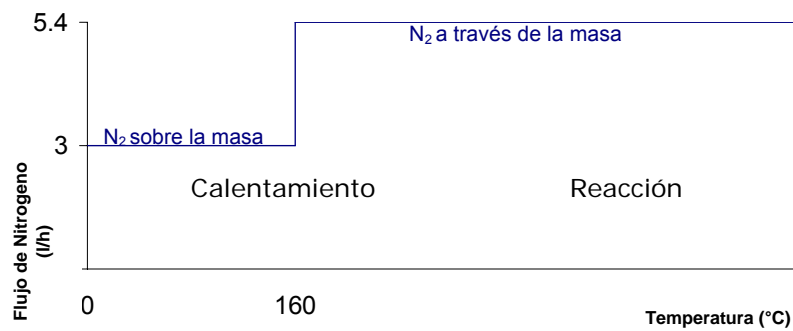
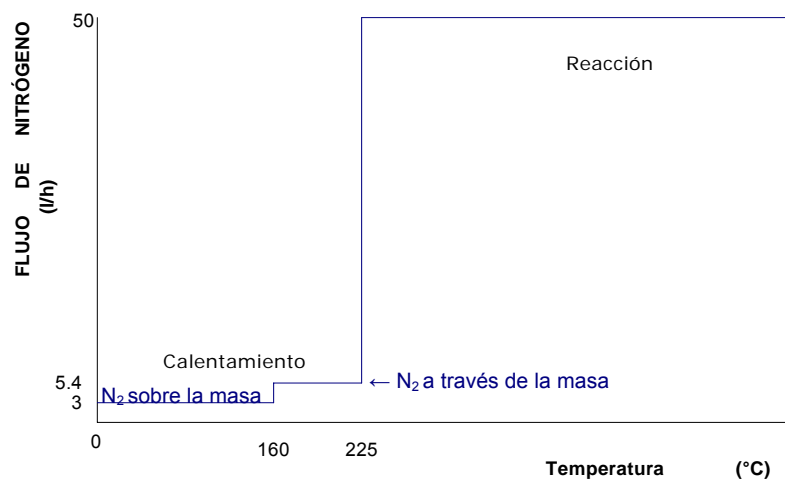


Figura 27 Perfil de Nitrógeno 2 (N2)



Niveles para la temperatura de adición de xilol

El DEP mostró que no era adecuado adicionar xilol a los 150°C y que las diferencias entre 165 y 180°C no son significativas. Para que el xilol tenga un efecto significativo dentro del proceso, debe existir un reflujo continuo y de fácil control. Esto no sucedió al adicionar xilol a los 150 y 190°C. Así, los niveles para el diseño de experimento deben estar dentro de este intervalo.

Como no se vieron diferencias claras entre los niveles de 165°C y 180°C, la distancia entre los niveles debe ser mayor. En la bibliografía la adición de xilol se hace a los 190 °C aproximadamente. Entonces los niveles deben estar más cerca de este valor que de 150°C. Por lo anterior, los niveles escogidos para el Diseño de experimento son los siguientes.

$$T_{NX1}=165 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{NX2}=185 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

7.1 MATRIZ DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL COMPLETO.

Teniendo dos variables a dos niveles, el diseño de experimento final (DEF) seleccionado fue el diseño factorial representado en la tabla 5.

Las variables independientes son:

X → Temperatura de adición de xilol a la mezcla de reacción.

N → Cantidad de flujo de nitrógeno por dentro de la masa durante la etapa de reacción que comienza a los 225°C.

Los niveles para cada variable son:

$$X1 \rightarrow 165^{\circ}\text{C}$$

$$N1 \rightarrow 5.4\text{l/h}$$

$$X2 \rightarrow 185^{\circ}\text{C}$$

$$N2 \rightarrow 50\text{l/h}$$

Tabla 5 Matriz del DEF

| PARAMETROS PARA CADA ENSAYO DEL DEF | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Variable | Nivel | ENSAYO | | | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| | | X1-N1 | X2-N1 | X1-N2 | X2-N2 | X2-N2 | X1-N2 | X2-N1 | X1-N1 |
| T _{adiciónXilol} | 165 °C X1 | | | | | | | | |
| | 185 °C X2 | | | | | | | | |
| Perfil _{N2} | Perfil _{N2} 1 N1 | | | | | | | | |
| | Perfil _{N2} 2 N2 | | | | | | | | |

Para la realización de estos ensayos se procuró mantener constante la rampa de calentamiento antes y después de adicionar el xilol. El tiempo de reacción también se hizo constante y no una variable respuesta, con el fin de facilitar el análisis y enfocarse solamente en las dos variables de interés (xilol y nitrógeno).

8 BALANCE DE ENERGÍA

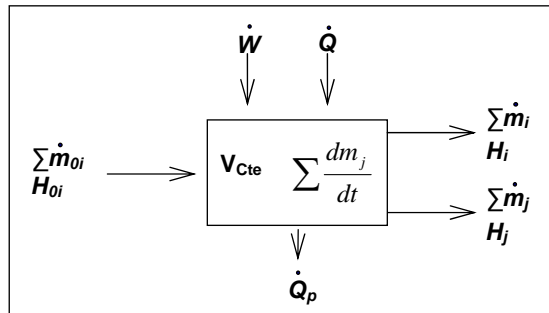
El balance de energía permite encontrar ecuaciones que rigen el comportamiento de la temperatura o de la energía dentro del proceso, una de estas ecuaciones es la ecuación de calentamiento, con la cual se puede encontrar las diferentes pendientes del perfil de calentamiento, las cuales inciden en la sublimación de los anhídridos (fenómeno que afecta los tiempos de esterificación). Por lo tanto, en esta sección se describe el procedimiento para obtener la ecuación de calentamiento o derivada de la temperatura respecto al tiempo (dT/dt).

Para un buen entendimiento en la modelación del balance de energía se divide la sección en tres: Balance de energía general de un sistema en estado no estacionario, Etapas generales de una reacción de esterificación y Balance de energía para la esterificación llevada a cabo en el SRB.

8.1 BALANCE DE ENERGÍA PARA UN SISTEMA EN ESTADO NO ESTACIONARIO.

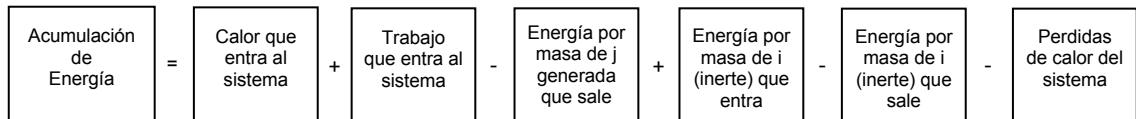
El balance de energía presentado a continuación se basa en el capítulo 8 y 9 de Fogler (1999), adaptando ciertas ecuaciones a nuestro sistema con el fin del claro entendimiento del lector. Se realizó el balance en masa y no en moles como es costumbre, porque toda la información de los ensayos se maneja en esta unidad.

Figura 28 Esquema energético de un sistema abierto.



Para la figura 28 el balance de Energía en estado no estacionario suponiendo mezcla perfecta, o sea sin variaciones espaciales de concentración, volumen específico y temperatura a través del sistema se describe de la siguiente forma

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} - \sum \dot{m}_j H_j + \sum \dot{m}_{oi} H_{oi} - \sum \dot{m}_i H_i - \dot{Q}_p \quad (28)$$



El subíndice j se refiere a las sustancias que se encuentran acumuladas en el sistema y/o a las que salen de éste pero no entran (las que se generan). El subíndice i se refiere a las sustancias inertes que tienen acumulación de masa despreciable, es decir, salen con el mismo flujo que entran.

Para efectos prácticos en la descripción de las siguientes ecuaciones, el subíndice k se referirá a estos dos tipos de especies hasta que se requiera diferenciarlas.

La energía total del sistema E , despreciando la energía potencial y cinética es:

$$E = \sum_{k=1}^n m_k U_k \quad (29)$$

y U_k se relaciona con la entalpía así:

$$H_k = U_k + P v_k \quad (30)$$

Despejando de la Ec.30 la energía interna U_k , replazándola en la Ec.29 y derivando la energía total del sistema respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n m_k (H_k - P v_k) \quad (31)$$

Donde

H_k → Entalpía específica de la especie k .

P → Presión total del sistema

m_k → Cantidad de masa de la especie k .

v_k → Volumen por unidad de masa de la especie k en el reactor.

$$V = \sum_{k=1}^n m_k v_k$$

Al desarrollar la derivada parcial de la Ec.31 se obtiene:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{k=1}^n m_k \frac{dH_k}{dt} + \sum_{k=1}^n H_k \frac{dm_k}{dt} - \frac{\partial \left(P \sum_{k=1}^n m_k v_k \right)}{\partial t} \quad (32)$$

Como se están despreciando los cambios en el volumen (V) y en la presión (P)

total del reactor, se asume que $\frac{\partial(PV)}{\partial T} = 0$ y la Ec.32 se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{k=1}^n m_k \frac{dH_k}{dt} + \sum_{k=1}^n H_k \frac{dm_k}{dt} \quad (33)$$

$\frac{dm_k}{dt}$ se refiere a la acumulación de masa. $m_k \frac{dH_k}{dt}$ al cambio de entalpía total de la especie k en función del tiempo.

Como la acumulación de masa es válida sólo para las especies j , entonces el término k de acumulación másica con respecto al tiempo pasa a ser j y al ajustar el término de acumulación en la figura 28 se llega a la Ec 34

$$\frac{dm_j}{dt} = v_j r_j V - \dot{m}_j \quad (34)$$

Donde:

v_j → coeficiente estequiométrico normalizado de la especie j .

r_j → velocidad de reacción de la especie j ($g^j/l \cdot \text{min.}$).

g^j → gramos de la sustancia j

l → litros de mezcla de reacción

min. → minutos

La derivada de la entalpía total con respecto al tiempo se calcula dependiendo del fenómeno físico que la sustancia experimente:

Si la especie k experimenta un cambio de temperatura debido a la adición de calor sensible se aplica la Ec.35

$$m_k \frac{dH_k}{dt} = m_k C_{p_k} \frac{dT}{dt} \quad (35)$$

Si la especie k se funde:

$$m_k \frac{dH_k}{dt} = \left(m_k - \frac{dm_k}{dt} \Delta t \right) C_{p_{k,s}} \frac{dT}{dt} + \frac{dm_k}{dt} \lambda + \left(\frac{dm_k}{dt} \Delta t - \frac{dm_k}{dt} \right) C_{p_{k,l}} \frac{dT}{dt} \quad (36)$$

Donde:

λ → Energía de fusión específica (J/g)

$\frac{dm_k}{dt}$ → Velocidad de fusión (gramos de k que se funden por minuto)

Δt → Tiempo que lleva la especie k fundiéndose (min)

Cp_{k_s} → Calor específico del sólido k (J/g°C)

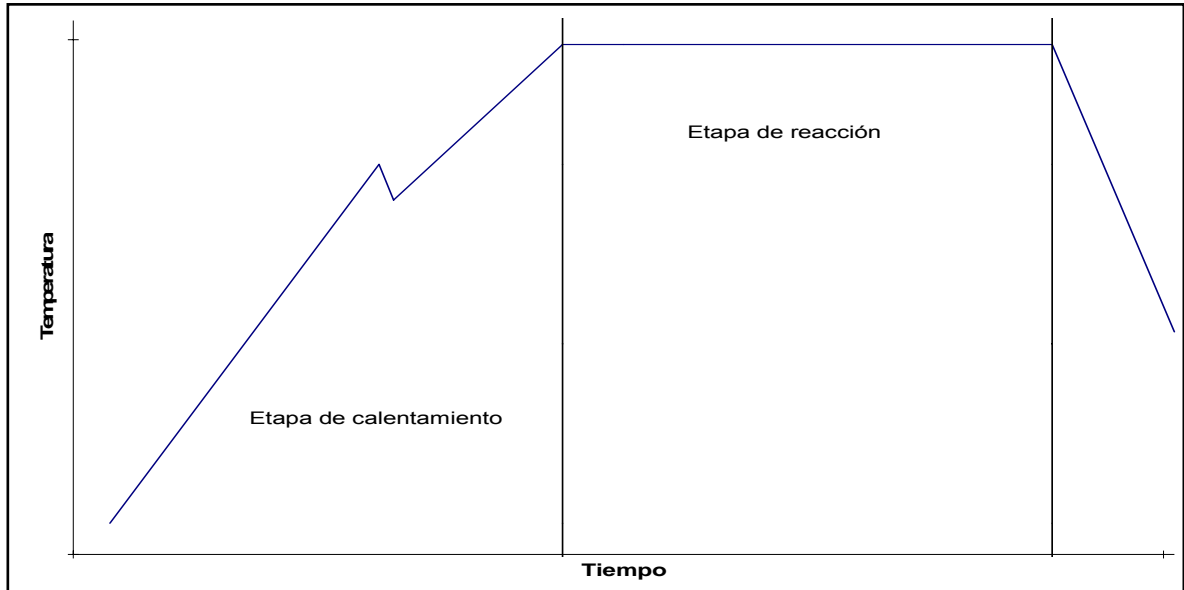
Cp_{k_l} → Calor específico del líquido k (J/g°C)

Retomando la Ec.28 del balance de energía global de un sistema de reacción no adiabático en estado no estacionario, e igualándolo con la Ec.37 se tiene:

$$\sum m_k Cp_{k_s} \frac{dT}{dt} + \sum \frac{dm_k}{dt} \lambda_k + \sum m_k Cp_{k_l} \frac{dT}{dt} + \sum H_j \nu_j r_j V - \sum H_j \dot{m}_j = \dot{Q} + \dot{W} - \sum_{j=1}^m \dot{m}_j H_j + \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} H_{oi} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_i H_i - \dot{Q}_p \quad (38)$$

Si en el sistema de la Fig. 28 se efectúa una reacción de esterificación con características definidas en lapsos de tiempo determinados entonces se puede dividir el sistema en etapas.

8.2 ETAPAS GENERALES APLICADAS A UNA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN.



8.2.1 Etapa de Calentamiento (Ecuación de calentamiento)

En esta etapa la mezcla de reacción se calienta para que las sustancias sólidas puedan fundirse y así, a una temperatura específica reaccionen todas las sustancias en estado líquido. La energía suministrada en forma de calor y trabajo conlleva al aumento en la temperatura y homogenización de la mezcla de reacción. Para efectos prácticos se supone que en esta etapa no hay reacción, entonces el término dm_j/dt es cero:

$$\sum_{k=1}^n m_k C_{p_k} \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^n \dot{m}_k \lambda_k = \dot{Q} + \dot{W} + \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} H_{oi} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_i H_i - \dot{Q}_P = \dot{Q} + \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} \int_{T_{oi}}^T C_{p_i} dT - \dot{Q}_P$$

Reacomodando se obtiene la ecuación de calentamiento:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} + \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} \int_{T_{oi}}^T C_{p_i} dT - \dot{Q}_P - \sum_{k=1}^n \dot{m}_k \lambda_k}{\sum_{k=1}^n m_k C_{p_k}} \quad (39)$$

8.2.2 Etapa de Reacción

El sistema de control del reactor asegura que la reacción se lleva a temperatura constante.

$$\sum_{j=1}^m H_j \nu_j r_j V - \sum_{j=1}^m H_j \dot{m}_j = \dot{Q} + \dot{W} - \sum_{j=1}^m \dot{m}_j H_j + \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} H_{oi} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_i H_i - \dot{Q}_P \quad (40)$$

Como
$$\Delta H_{RXN} = \sum_{j=1}^n \nu_j H_j \quad (41)$$

Entonces la Ec.40 se convierte en:

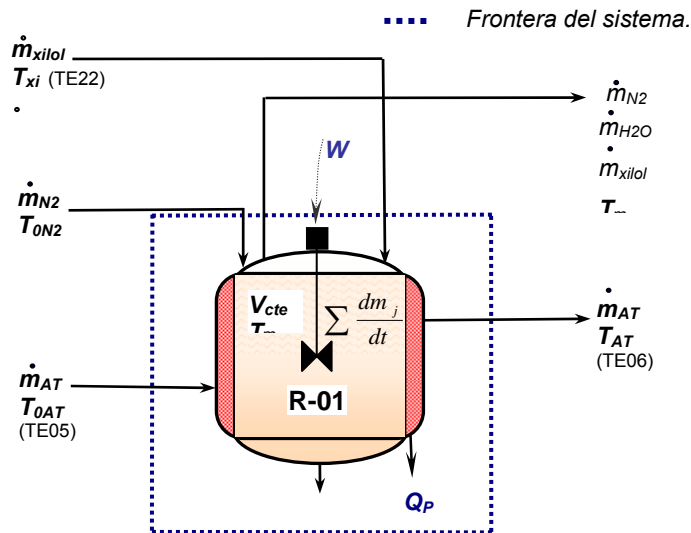
$$\Delta H_{RXN} r_j V = \dot{Q} + \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} \int_{T_{oi}}^T C_{p_i} dT - \dot{Q}_P$$

Reacomodando:

$$\Delta H_{RXN} r_j = \frac{\dot{Q} + \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} \int_{T_{oi}}^{T_i} C_{p_i} dT - \dot{Q}_P}{V} \quad (42)$$

8.3 BALANCE DE ENERGÍA PARA UNA ESTERIFICACIÓN EN EL SRB DEL LABORATORIO DE PROCESOS DE LA UNIVERSIDAD EAFIT

Figura 29 Diagrama del sistema de reacción para el balance de energía



Donde:

T_{0i} → Temperatura de entrada del componente i.

T_i → Temperatura de salida del componente i.

\dot{m}_i → Flujo másico del componente i.

\dot{Q}_p → Pérdidas de calor en el reactor.

T_m → Temperatura de la mezcla de reacción.

8.2.1 Suposiciones y consideraciones para el balance de energía**8.2.1.1 Anhídridos Ftálico y Maléico**

Por observaciones en los ensayos preliminares se puede suponer que el anhídrido ftálico comienza a fundirse en la mezcla de reacción a los 110°C y gracias a las observaciones realizadas por Arango (2006) en sus ensayos experimentales y a la información entregada por Andercol, se supondrá para nuestros ensayos que el anhídrido ftálico se termina de fundir a los 200°C. También se supondrá que esta sustancia se funde linealmente a su velocidad de fusión (entre 10.2 - 22.5 g/min) y que el anhídrido maléico comienza a fundirse en la mezcla de reacción a su temperatura normal de fusión en estado puro (58.3°C) a una velocidad de fusión entre 2.9 - 5.8 g/min

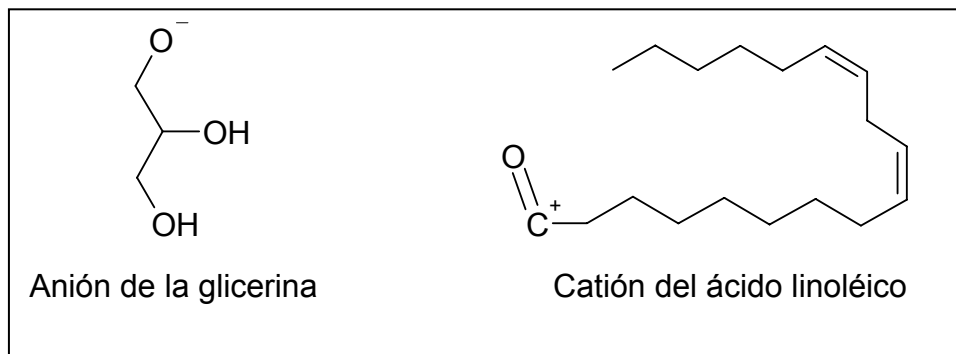
La masa de anhídrido Ftálico y Maléico que sale del reactor por sublimación es insignificante comparada con los flujos de salida de Agua, Nitrógeno y Xilol.

8.2.1.2 Monoglicérido

Debido a que no se encuentra información de las propiedades fisicoquímicas del monoglicérido para calcular el trabajo de eje, se tomará el monoglicérido como glicerina y ácido linoléico en una proporción molar uno a uno. La glicerina para

reaccionar con el ácido linoléico libera un H^+ mientras que el ácido linoléico libera un OH^- , por lo tanto para respetar el balance de masa, el peso molecular de la glicerina tendrá ausencia de un H^+ (91.087g/mol), y el ácido linoléico tendrá ausencia de un OH^- (263.442g/mol). (Figura 30).

Figura 30 Estructura Molecular del Anión de la glicerina y el catión del ácido linoléico



8.2.1.3 Nitrógeno

La acumulación y la generación son cero, por lo tanto $\dot{m}_{N_2} = \dot{m}_{0N_2}$

Antes de salir del reactor el Nitrógeno alcanza la temperatura de la mezcla de reacción. El nitrógeno ocupa el 100% del volumen restante del reactor. (Ec 44).

$$m_{N_2} = \left(V_T - \frac{m_{Mezcla}}{\rho_{Mezcla}} \right) \rho_{N_2} \quad (44)$$

Donde:

m_{N_2} → Masa del Nitrógeno.

m_m → Masa de la mezcla

ρ_{N_2} → Densidad del nitrógeno

ρ_m → Densidad de la mezcla

V_T → Volumen total del reactor (6.4I).

8.2.1.4 Orto-xileno (xilol)

En la etapa de calentamiento la masa de xilol sólo interviene después de ser adicionado como denominador en la Ec.39 donde se incluyen todas las sustancias que están dentro del sistema. Como al principio del calentamiento no entra xilol, entonces la masa es cero.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} + \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} \int_{T_{oi}}^T C_{p_i} dT - \dot{Q}_p - \sum_{k=1}^n \dot{m}_k \lambda_K}{\sum_{k=1}^n m_k C_{p_k}} \quad (39)$$

Al adicionar el xilol a la mezcla de reacción éste solo aumenta de temperatura sin sufrir cambios de estado hasta llegar a la etapa de reacción.

8.2.1.5 Agua de reacción

El agua es una sustancia que se genera, se acumula y sale del reactor; al realizar el balance para el agua en la Ec.40 se cancelan los términos $\sum_{j=1}^m H_j \dot{m}_j$. Por lo tanto en agua no interviene en el balance.

$$\sum_{j=1}^m H_j v_j r_j V - \sum_{j=1}^m H_j \dot{m}_j = \dot{Q} + \dot{W} - \sum_{j=1}^m \dot{m}_j H_j + \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} H_{oi} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_i H_i - \dot{Q}_p \quad (40)$$

8.2.1.6 Calor suministrado al sistema (q)

En el 2002 el estudiante Sergio Jaramillo, ahora graduado en ingeniería de procesos cuantificó experimentalmente la viscosidad cinemática, densidad y calor de combustión del aceite Térmico utilizado en el SRB

Debido a que no se tenía conocimiento el calor específico de este aceite, se procedió a comparar los datos obtenidos de los ensayos experimentales con los

aceites térmicos ofrecidos por Monsanto Company. El aceite que más se aproximó cualitativamente fue TERMINOL 55 por lo tanto para el balance de energía se utilizó el calor específico del TERMINOL 55.

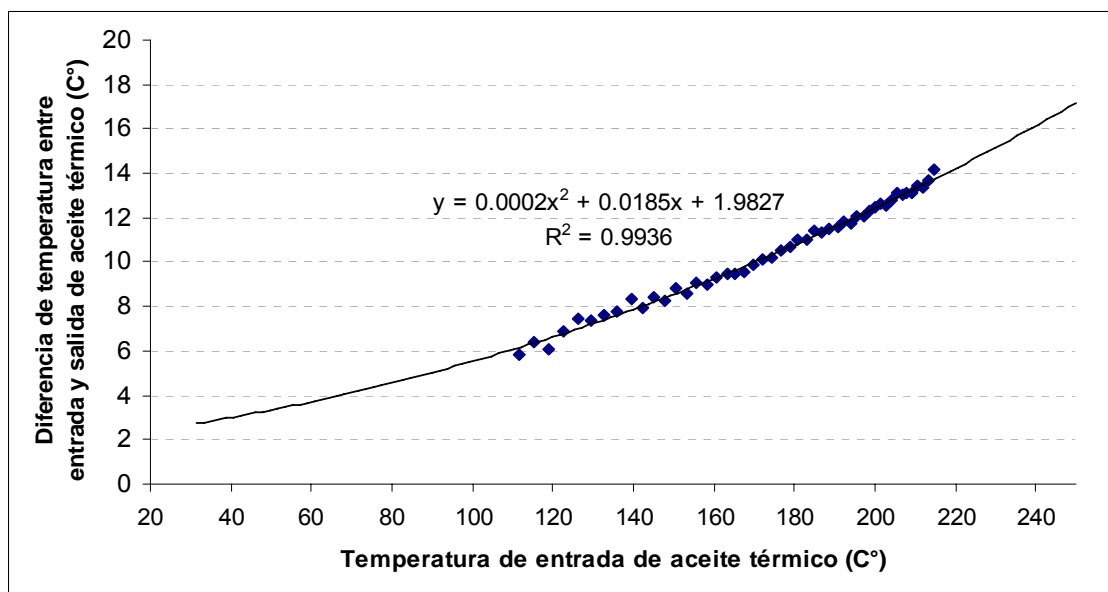
El flujo de aceite térmico es constante a lo largo de las tres etapas del proceso.

8.2.1.7 Pérdidas de calor (Qp)

Las pérdidas de calor se asumen iguales al calor suministrado por el aceite térmico sin masa en el reactor, considerando que el cambio en la temperatura del aceite es debido al paso por el reactor sin tener nada que ver la masa.

Para obtener las pérdidas de calor se prendió el sistema de calentamiento del reactor sin mezcla de reacción por 50 min., de 105.8°C a 214.9°C. Se graficó la diferencia entre la temperatura de entrada y salida del aceite térmico vs la temperatura de entrada de éste obteniéndose una ecuación (Figura 28).

Figura 31 Influencia de la temperatura de entrada del Aceite térmico sobre el cambio de temperatura éste al pasar por el reactor sin mezcla de reacción.



Con esto se puede calcular el calor perdido por el aceite térmico al pasar por el reactor en función de la temperatura de entrada del aceite térmico.

$$\dot{Q}_P = \dot{m}_{AT} \int_{T_a}^{T_b} C_{p_{AT}} dT \quad (45)$$

T_a y T_b son simplemente notaciones para el desarrollo de la siguiente ecuación. Al realizar la integral el término $T_b - T_a = \Delta T$ equivale a:

$$\Delta T = 2E \cdot 10^{-4} T^2 + 0.0185 T + 1.9827$$

Donde:

T es temperatura de entrada del aceite térmico.

8.2.1.8 Trabajo de eje (W_s)

El trabajo de eje es función de correlaciones empíricas que asocian los números adimensionales de Reynolds lRe . y de potencia o trabajo (MCCABE, 1968):

Para bajos números de Reynolds $lRe = \frac{D^2 n \rho}{\mu}$ la densidad deja de ser un factor

importante y el número de potencia se vuelve función del lRe . $K_L = \frac{Constante}{f(lRe)}$. El

subíndice L indica que el flujo es laminar. El trabajo de eje se calcula con la siguiente ecuación (MCCABE, 1968):

$$W = K_L \mu n^2 \phi^3 \quad (46)$$

Donde:

L → Longitud del reactor

ρ → Densidad de la mezcla de reacción

μ → Viscosidad de la mezcla de reacción

\emptyset → Diámetro del agitador

n → Velocidad angular en revoluciones por segundo (RPS)

K_T → Número de potencia para flujo turbulento

K_L → Número de potencia para flujo laminar

Re → Número de Reynolds

Cuando el Re supera los 10,000 el número de potencia es independiente del Re

$K_T = Cte$ El subíndice T indica que el flujo es turbulento.

El trabajo de eje se calcula con la siguiente ecuación:

$$W = K_T \rho n^3 \emptyset^5 \quad (47)$$

Para agitadores tipo ancla:

$$K_L = 215 Re^{-0.995} \text{ si } Re > 100 \quad (\text{GEANKOPLIS, 2003}).$$

$$K_T = 0.35 \quad (\text{ZUFFEREY, 2006})$$

Para flujos en la etapa de transición, donde $100 < Re < 10000$ se escoge el trabajo que arroje el resultado menor entre las Ec.46 y Ec.47, con el fin de ser pesimistas a la hora de entregar la energía generada por el agitador.

8.2.2 Software utilizado para el balance de energía.

El balance de energía de los ensayos experimentales se realizó en Microsoft Excel, donde se puede simular las condiciones de diferentes variables de proceso.

Debido a la escasez de cierta información de propiedades termodinámicas y fisicoquímicas de la mezcla de reacción y sustancias utilizadas en el balance (como monoglicérido, mezcla de reacción), se utilizó HYSYS para encontrar capacidades caloríficas, viscosidades y densidades de dichos componentes.

8.2.3 Ecuaciones para la producción de resina alquídica en el SRB.

8.2.3.1 Ecuación de Calentamiento

En la etapa de calentamiento, las especies k que se encuentran en el reactor son monoglicérido, glicerina, anhídrido ftálico y anhídrido maléico; las que cambian de estado (se funden) son anhídrido ftálico y maléico, el flujo inerte es nitrógeno.

Es importante recordar que el xilol sólo interviene en el balance en el momento en que es adicionado al reactor, por lo tanto al inicio el término $(m^*Cp)_{xilol} = 0$.

Al retomar la Ec 39 se obtiene la ecuación de calentamiento:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} + \dot{W}_{ebe} - \dot{m}_{N_2} \int_{T_{0N_2}}^{T_m} Cp_{N_2} dT - \dot{Q}_p - (\dot{m} \lambda)_{Fta} - (\dot{m} \lambda)_{Mal}}{(mCp)_{Mono} + (mCp)_{Fta} + (mCp)_{Mal} + (mCp)_{Gli} + (mCp)_{xilol}} \quad (48)$$

Recordando que el Monoglicérido esta compuesto por ácido linoléico y glicerina, entonces $mCp_{Mono} = mCp_{gli} + mCp_{lin}$

Donde los subíndices indican:

Gli → Glicerina

Mono → Monoglicérido

Mal → Anhídrido maléico

Fta → Anhídrido ftálico

Xi → Xilol

N₂ → Nitrógeno

m → Mezcla de reacción

Qp → Pérdidas de calor

eb → Ebullición

8.2.3.2 Etapa de Reacción

Retomando la ecuación 42

$$\Delta H_{RXN} r_j = \frac{\dot{Q} + \dot{W} - \sum_{i=1}^n \dot{m}_{oi} \int_{T_{oi}}^{T_i} C_{p_i} dT - \dot{Q}_p}{V} \quad (42)$$

Y ajustándola a los componentes que intervienen en la reacción se tiene:

$$\Delta H_{RXN} r_j = \frac{\dot{Q} + \dot{W} - \dot{m}_{N_2} \int_{T_{0N_2}}^{T_m} C_{p_{N_2}} - \dot{m}_{xi} \left[\int_{T_{oxi}}^{T_{eb_{xi}}} C_{p_{xi}} + \lambda_{eb_{xi}} + \int_{T_{eb_{xi}}}^{T_m} C_{p_{xi}} \right] - \dot{Q}_p}{V} \quad (49)$$

Sin embargo para encontrar el término $\Delta H_{RXN} r_j$ es necesario conocer que cantidad de xilol entra al reactor, la cual no se pudo cuantificar ya que fluctuó mucho debido a variaciones en la presión del sistema. Por tal motivo la ecuación de la etapa de reacción se presenta más no se calcula.

9 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con los experimentos preliminares se encontró que los factores que más afectan el tiempo de esterificación y el tiempo de secado al manejo son: *Flujo de Nitrógeno* y *Temperatura de adición de xilol*, con un tiempo de calentamiento de 2h10min.

Por lo tanto, para analizar estos factores, se divide esta sección en tres partes, Inicialmente se realizan observaciones basadas en los resultados de las tablas 6 y 7. Después se analizan estos resultados con la herramienta estadística Minitab. En la última parte se evalúa la ecuación de calentamiento⁹ y se cuantifica el

⁹ La ecuación de calentamiento se obtuvo en la sección del balance de energía. Ec 48

consumo energético generado por la manipulación del flujo de nitrógeno y la temperatura de adición de xilol de los ensayos preliminares.

9.1 DISCUSIÓN RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DEL DEF

Las tablas 6 y 7 presentan los resultados del diseño de experimentos final (DEF) y los resultados de las pruebas realizadas por Andercol a las pinturas elaboradas con cada una de las resinas alquídicas del DEF.

Tabla 6. * Resultados de ensayos del diseño de experimentos Final (DEF).

| PARÁMETROS | ENSAYOS | | | | | | | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | X1-N1 | X2-N1 | X1-N2 | X2-N2 | X2-N2 | X1-N2 | X2-N1 | X1-N1 |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| *Tiempo de reacción (h:min) | 2:40 | 2:48 | 2:52 | 3:00 | 3:00 | 3:00 | 2:51 | 2:51 |
| *Incremento calentamiento 1 (°C/min) | 1.20 | 1.23 | 1.35 | 1.36 | 1.27 | 1.32 | 1.32 | 1.32 |
| *Incremento calentamiento 2 (°C/min) | 1.16 | 1.17 | 1.13 | 1.07 | 1.00 | 1.09 | 1.05 | 1.18 |
| *Tiempo total de calentamiento (h:min) | 2:42 | 2:42 | 2:28 | 2:30 | 2:32 | 2:30 | 2:34 | 2:26 |
| *Tiempo total (h:min) | 5:22 | 5:30 | 5:20 | 5:30 | 5:32 | 5:30 | 5:25 | 5:17 |
| Pendiente del valor ácido | -15.6011 | -20.1833 | -22.5344 | -29.9241 | -25.2666 | -22.6890 | -20.0791 | -20.0072 |
| Agua retirada por el xilol (g) | 71.9 | 104.61 | 47.34 | 59.99 | 71.2 | 49.05 | 101.54 | 79.76 |
| Xilol remanente (g) | 226.9 | 146.19 | 423.6 | 96.27 | 101.51 | 107.07 | 251.58 | 206.19 |
| Viscosidad Gardner | V | Z+ | Z- | Z1- | Z1 | Z+ | Y- | Y- |

Nota:

- La viscosidad Gardner se tomo en el momento en que se empieza a enfriar la resina, sin haberla diluido en varsol (disolvente alifático).
- La pendiente del valor ácido corresponde a la regresión exponencial de los datos experimentales del valor ácido con respecto al tiempo.

* Variables a controlar: Tiempo de reacción, Incremento de calentamiento 1 y 2, Tiempo total de calentamiento y Tiempo total del proceso.

Variables respuesta: Pendiente del valor ácido, Agua retirada por el xilol, Xilol remanente y Viscosidad Gardner.

X: Temperatura de adición de xilol (X1=165°C X2=185°C)

N: Flujo de nitrógeno (N1:5.4l/h N2=50l/h)

- La cantidad de xilol adicionada en todos los ensayos fue 680g a excepción del ensayo 3 en el cual se adicionaron 800g.

Tabla 7 Resultados de pinturas elaboradas con las resinas del DEF

| Pintura con porcentaje de sólidos entre 37 y 42% | Estandar | ENSAYOS | | | | | | | |
|--|----------|---------|----|----|-----|-----|-----|----|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Viscosidad (KU) | 120-130 | | | | 117 | 80 | 121 | | |
| Secado al polvo (min) | 20,00 | NA | NA | NA | 20 | 20 | 20 | NA | |
| Secado final (min) | 240-360 | | | | 250 | 246 | 312 | | |

La viscosidad de las pinturas realizadas con las resinas 1, 2, 3 y 7 presentaron viscosidades inferiores a 80 KU (unidades Krebbs), no aptas para la aplicación en superficies para realizar las pruebas de secado, y el ensayo 8 no se pudo analizar, ya que se extravió durante el envío. Por tal motivo para la fabricación de la pintura por Andercol solo se utilizaron las resinas 4, 5 y 6.

Las variables respuesta analizadas por Andercol fueron: viscosidad en unidades Krebbs (KU), secado al polvo y secado al manejo (tabla 7). Debido a que sólo se analizaron 3 muestras y el resultado de secado al polvo fue el mismo para las 3, se concluyó que manipular el flujo de nitrógeno y la temperatura de adición de xilol en esos rangos, no afecta el secado al polvo. Las únicas opciones de variable respuesta cuantitativas para el análisis estadístico fueron Pendiente del valor ácido, Agua retirada por el xilol y xilol remanente.

Las pinturas 4 y 5 tienen menor tiempo de secado al manejo que la 6. Las resinas de las dos primeras pinturas se realizaron con un flujo de nitrógeno en la etapa de reacción de 50l/h y una adición de xilol a los 185°C. La resina 6 se realizó con un flujo de 50l/h en la etapa de reacción y una adición de xilol a los 165°C.

Esto muestra que N2 arroja mejores resultados que N1 al analizar el secado al manejo y que adicionar el flujo de xilol a los 185°C tiende a dar un tiempo en el

secado al manejo más bajo que adicionarlo a los 165°C, mas aun si se tiene en cuenta que a mayor cantidad de xilol en la resina, menor tiempo de secado y la resina 6 tiene mayor cantidad de xilol que las resinas 4 y 5.

9.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO CON MINITAB

Se realizó un análisis estadístico empleando el software Minitab para los factores: Temperatura de adición de xilol a la mezcla de reacción (X), y Flujo de nitrógeno dentro de la masa durante la etapa de reacción (N); sobre las variables respuesta: Agua retira por el xilol, Pendiente del valor ácido y Xilol remanente; ya que las dos primeras variables indican el avance en la esterificación y la última genera diluciones en la resina que afectan la viscosidad.

La Tabla ANOVA (tabla 8) permite determinar si la incidencia de los factores sobre las variables respuesta es significativa y cual incide en mayor proporción. MINITAB establece un nivel de confianza del 95%, aceptándose como significativos aquellos factores que tengan un valor-P* menor a 0.05.

El diagrama de Pareto Estandarizado (Figura 34) permite identificar los factores más significativos sobre las variables respuesta. Las barras que sobrepasan la línea vertical son los factores y/o interacciones que afectan las variables respuesta.

Los niveles para cada variable son:

Un valor-P es un valor estadístico que indica la probabilidad de que las observaciones contenidas en un estudio se deban exclusivamente a la casualidad. Así pues, los valores-P pueden usarse como un punto de referencia de cuan seguros estamos con un resultado en particular si el valor-p es mayor de 0.05 significa que el resultado NO es significativo y podría deberse a la casualidad

X1→ 165°C

N1→ 5.4l/h

X2→ 185°C

N2→ 50l/h

9.2.1 Análisis del agua retirada por el xilol

Tabla 8 Análisis de varianza a la cantidad de agua de reacción retirada

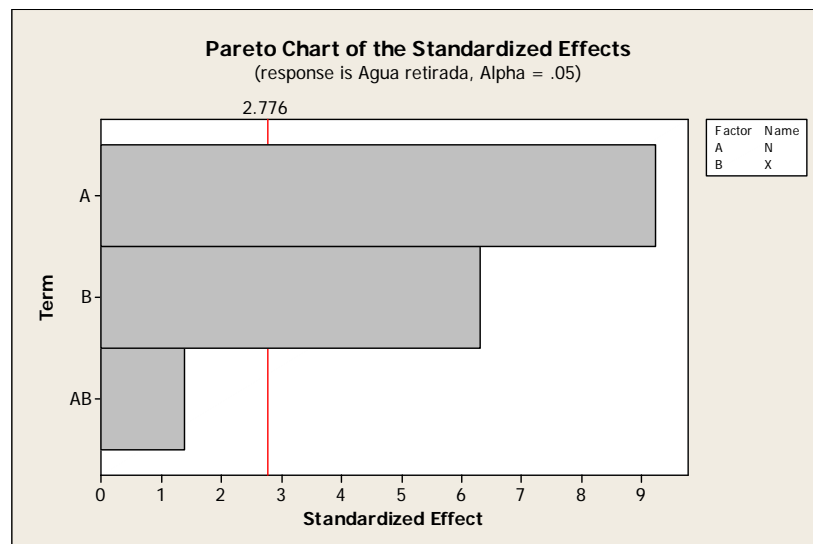
Estimated Effects and Coefficients for Agua retirada (coded units)

| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|----------|--------|--------|---------|-------|-------|
| Constant | | 73.17 | 1.767 | 41.41 | 0.000 |
| N | -32.56 | -16.28 | 1.767 | -9.21 | 0.001 |
| X | 22.32 | 11.16 | 1.767 | 6.32 | 0.003 |
| N*X | -4.92 | -2.46 | 1.767 | -1.39 | 0.236 |

S = 4.99741 R-Sq = 96.94% R-Sq(adj) = 94.65%

El valor P en la interacción de N y X es 0.236, indicando que la incertidumbre es tan alta que no hay confiabilidad para asegurar que la eliminación de agua se deba a la interacción de ambos factores. Se observa que ambas variables influyen en la eliminación del agua teniendo mayor probabilidad de que la remoción de agua se deba al factor N.

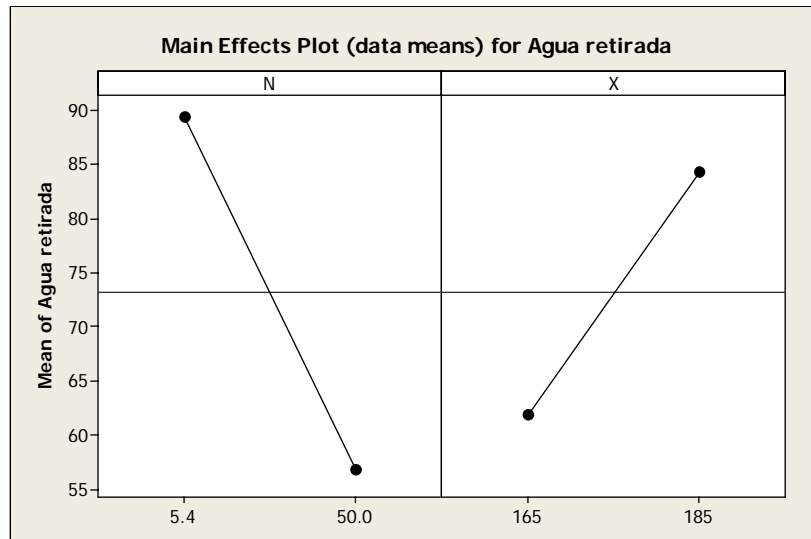
Figura 32 Diagrama de Pareto para el agua retirado por el xilol.



Se corrobora como la interacción entre los dos factores no es significativa, pero los factores de manera individual si, por lo tanto la manipulación de alguno de los dos factores afectan el agua retirada por el xilol.

Al igual que con el diagrama de pareto, se observa en la siguiente figura como hay mayor incidencia sobre el retiro de agua al manipular el factor N. Además se observa que con un flujo de Nitrógeno de 5.4l/h se retira más agua que al utilizar un flujo de nitrógeno a 50l/h, y que con el factor X se puede eliminar más agua a los 185°C que a los 165°C.

Figura 33 Diagrama del Efecto individual de cada factor sobre el agua retirada por el xilol.



9.2.2 Conclusión sobre Agua retirada por el xilol durante la reacción de esterificación.

Con las figuras 33, 34 y la tabla ANOVA (tabla 8) se concluye que el factor que más incide sobre la eliminación del agua es el Flujo de nitrógeno dentro de la masa durante la etapa de reacción a un nivel N1 de 5.4l/h.

En la tabla 6 se observa como los ensayos que trabajaron con dicho nivel (Ensayos 1,2,7 y 8) eliminaron mayor cantidad de agua que los que trabajaron con un nivel X2 de 50l/h, sin embargo dichos ensayos no fueron analizados por Andercol debido a que quedaron con una viscosidad menor a 80KU. Esto no quiere decir que los ensayos que no pasaron el valor de viscosidad en los laboratorios de Andercol, no llegaron a una polimerización adecuada.

La baja viscosidad de estos ensayos se debió al contenido de xilol que por ser un solvente aromático tiene una polaridad mucho mayor que la del varsol (solvente alifático con el que se diluye la resina al final de la reacción). Esto genera la imposibilidad para concluir que los ensayos 4,5 y 6 son los mejores, sino que es necesario analizar otras variables.

Aunque no es posible cuantificar el agua retirada por el flujo de nitrógeno del sistema, se puede considerar que el agua retirada por el flujo de nitrógeno (en forma gaseosa) es insignificante comparada con la retirada por el xilol. Con esto se puede concluir que es más recomendable trabajar con un flujo de nitrógeno de 90 cm³/min comparándolo con un flujo de 833.3 cm³/min

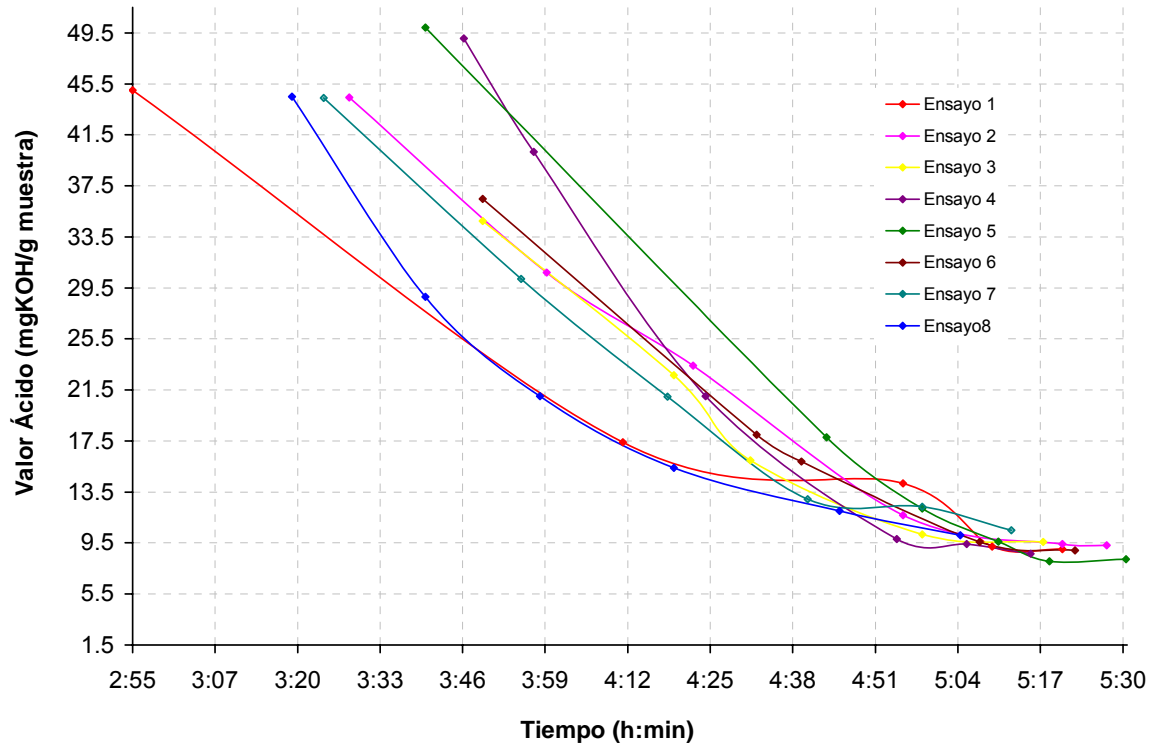
A continuación se enumeran las causas del porque esta conclusión

- ✓ Eliminación mayor de agua
- ✓ Es un proceso más amigable con el medio ambiente.
- ✓ Es un proceso controlable bajo el SRB

9.2.2 Análisis Pendiente del valor ácido.

Debido a que el valor ácido es un parámetro de seguimiento o de control, se analizó su tendencia exponencial. (Figuras 34 y Tabla 9)

Figura 34 Comportamiento del valor ácido en los ensayos del DEF



Las curvas que muestran mayor cambio en el valor ácido a través del tiempo son de aquellos ensayos en los que se utilizó un flujo de Nitrógeno de 50l/h en la etapa de reacción.

En la tabla que se muestra a continuación se encuentran las ecuaciones arrojadas al realizar la regresión exponencial para los ensayos graficados en la figura 34. Mientras mayor sea el valor absoluto del *coeficiente exponencial*¹⁰ menos tiempo de reacción se requiere para obtener un cambio total del valor ácido.

Lo anterior se observa al comparar los coeficientes de las ecuaciones del valor ácido (tabla 9), con las curvas de la figura 34, donde los ensayos con mayor y

¹⁰ Al sacar logaritmo natural en ambos lados de la ecuación del valor ácido (tabla 8), El coeficiente exponencial se convierte en la pendiente logarítmica del valor ácido.

menor valor absoluto del *coeficiente exponencial* (Ensayos 4 y 1), fueron los que requirieron de un menor y mayor tiempo respectivamente.

Tabla 9 Ecuaciones del valor ácido correspondientes a la regresión exponencial de los datos experimentales

| | Ecuacion del Valor Ácido (VA) | R ² |
|-----------------|---|----------------|
| Ensayo 1 | VA = 293.21481e ^{-15.60105 t} | 0.97021 |
| Ensayo 2 | VA = 857.97143e ^{-20.18331 t} | 0.98368 |
| Ensayo 3 | VA = 1236.12111e ^{-22.53443 t} | 0.9645 |
| Ensayo 4 | VA = 5380.07511e ^{-29.92410 t} | 0.98207 |
| Ensayo 5 | VA = 2407.06071e ^{-25.26662 t} | 0.98373 |
| Ensayo 6 | VA = 1334.67102e ^{-22.68899 t} | 0.98847 |
| Ensayo 7 | VA = 770.45989e ^{-20.07911 t} | 0.97688 |
| Ensayo 8 | VA = 635.43700e ^{-20.00720 t} | 0.97204 |

Con un nivel de confianza del 95%, aceptándose como significativos aquellos factores que tengan un valor-P menor a 0.05, se observa que el factor N influye sobre la pendiente del valor ácido, mientras que el factor X no, ni la interacción entre ambos factores (P value > 0.05 o incertidumbre mayor del 5 %).

Tabla 10 Análisis de varianza a la cantidad a la pendiente del valor ácido.

Estimated Effects and Coefficients for Pendiente (coded units)

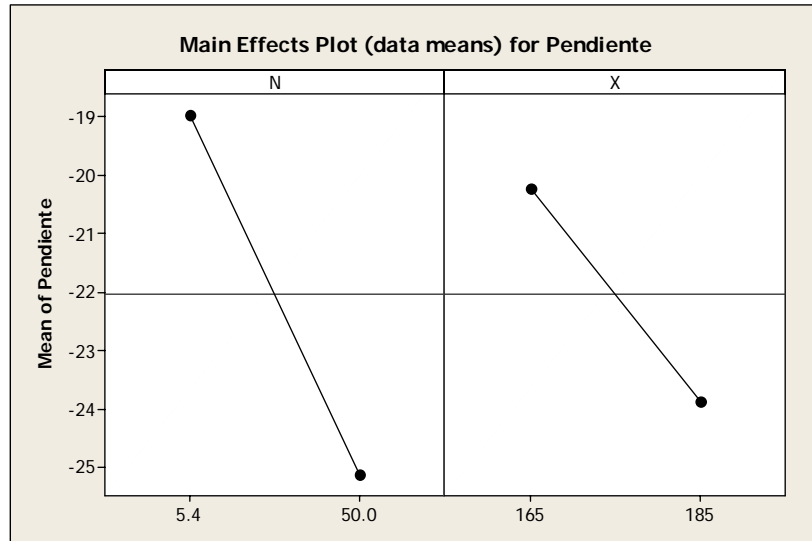
| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|----------|--------|--------|---------|--------|-------|
| Constant | | -22.04 | 0.8018 | -27.48 | 0.000 |
| N | -6.14 | -3.07 | 0.8018 | -3.83 | 0.019 |
| X | -3.66 | -1.83 | 0.8018 | -2.28 | 0.085 |
| N*X | -1.33 | -0.66 | 0.8018 | -0.83 | 0.454 |

S = 2.26774 R-Sq = 83.69% R-Sq(adj) = 71.46%

Del diagrama de pareto, también se pueden corroborar estos datos (Anexo 1)

Mientras mayor sea el grado de inclinación de la línea en el diagrama, mayor incidencia tendrán sobre la variable respuesta, por lo tanto se observa como el flujo de nitrógeno (factor N) incide más sobre la pendiente del valor ácido que con el factor X , Temperatura de adición de xilol.

Figura 35 Diagrama del Efecto individual de cada factor sobre la pendiente del valor ácido



9.2.3 Análisis Xilol remanente.

A continuación se analizara estadísticamente la influencia de los factores X y N sobre el xilol remanente.

Tabla 11 Análisis de varianza al xilol remanente.

Estimated Effects and Coefficients for Xilol remanente (coded units)

| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|----------|--------|--------|---------|-------|-------|
| Constant | | 194.91 | 41.79 | 4.66 | 0.010 |
| N | -25.60 | -12.80 | 41.79 | -0.31 | 0.775 |
| X | -92.05 | -46.03 | 41.79 | -1.10 | 0.333 |
| N*X | -74.39 | -37.20 | 41.79 | -0.89 | 0.424 |

S = 118.192 R-Sq = 34.42% R-Sq(adj) = 0.00%

Haciendo una relación entre la cantidad de xilol remanente y el flujo de nitrógeno en la etapa de reacción de cada ensayo, se observa que para el flujo mayor de nitrógeno (50 l/h o 833.3 ml/min.) queda menos cantidad de xilol en la resina que para el flujo de nitrógeno bajo (5,4 l/h o 90 ml/min.), a excepción del ensayo 3.

Esta excepción puede deberse a que en el ensayo 3 la cantidad de xilol adicionada fue mayor (800 g) que para los demás ensayos (680 g).

La escala de la viscosidad Gardner es cualitativa e indica una mayor viscosidad conforme avanzan las letras en orden alfabético. Conociendo esto, se observa de la tabla 6 que en los ensayos 4, 5 y 6 el xilol remanente en la resina fue menor que para los otros ensayos, por esto al medirles la viscosidad a las pinturas realizadas con las resinas 1, 2, 3 y 7 dieron por debajo de 80 KU.

Otro ejemplo, son los resultados del ensayo 3 y su repetición (Ensayo 6) mostrados en la tabla 7. El xilol remanente en el ensayo 6 fue menor que en el ensayo 3 y la viscosidad de la resina fue Z+ y Z- respectivamente. Sin embargo la pendiente de la regresión exponencial fue similar en ambos ensayos (-22.53 y -22.68) y se eliminó cantidades muy similares de agua.

Esto es lógico analizando que cuando hay mayor flujo de nitrógeno tanto en la mezcla de reacción como en el sistema de reflujo, es mucho más fácil para el sistema generar un mayor flujo de xilol en el reflujo, pues hay una fuerza impulsora mayor que cuando el flujo de nitrógeno es pequeño.

Los ensayos 3 y 6 se realizaron con los mismos valores de las variables de nitrógeno y xilol, pero al fabricar la pintura, el ensayo 3 dió una viscosidad menor de 80 KU. Esta diferencia entre estos dos ensayos de variables idénticas se debe a que el ensayo 3 fue el ensayo en el cual la resina final quedó con mayor cantidad de xilol.

El contenido de xilol en la resina final genera una disminución en la viscosidad considerable puesto que es un solvente aromático que tiene gran capacidad de disolver la resina alquídica. Esto se ve reflejado en los ensayos experimentales donde las pinturas que arrojaron mayor viscosidad fueron los elaborados con las resinas que contenían las menores cantidades de xilol.

La desventaja que tiene el perfil de nitrógeno 2 radica en el excesivo arrastre de xilol, dato que no se pudo cuantificar, pero que cualitativamente fue muy notorio ya que se olía y en ocasiones fastidiaba los ojos.

9.3 ANÁLISIS BALANCE ENERGÉTICO

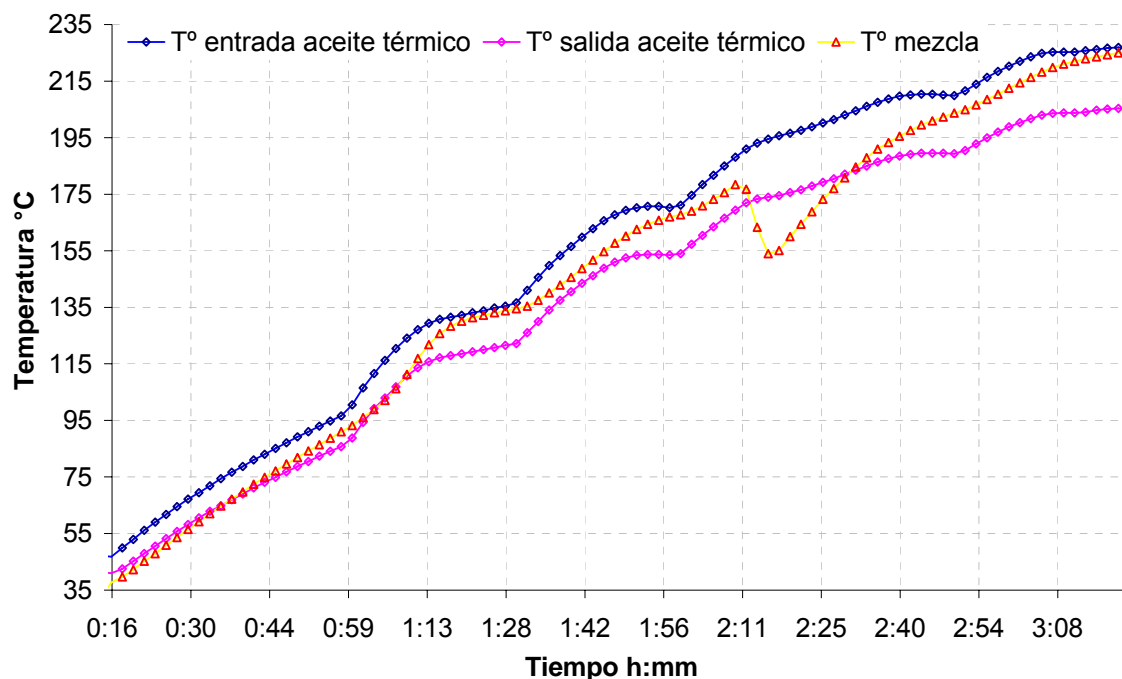
9.3.1 Evaluación de la ecuación de calentamiento

La ecuación de calentamiento (Ec. 48) se evaluó cada dos minutos con los datos entregados por el software del reactor (temperatura de la mezcla de reacción, temperatura del aceite térmico de entrada y salida y temperatura de entrada de nitrógeno), y se comparó con el perfil de la diferencia de la temperatura de la mezcla por minuto $\Delta T/\Delta t$ (°C/min.) hasta llegar a una temperatura de 225 °C, para realizar un análisis comparativo y concluir sobre la capacidad que presenta la ecuación de predecir el comportamiento de la mezcla de reacción.

Para la evaluación de la ecuación de calentamiento se realizaron las siguientes consideraciones:

La gráfica de los perfiles de la temperatura de entrada y salida del aceite térmico y de la mezcla de reacción con respecto al tiempo que se muestra a continuación es similar para todos los ensayos.

Figura 36 Perfiles de temperatura de entrada y salida del aceite térmico y de la mezcla de reacción en el preliminar 1

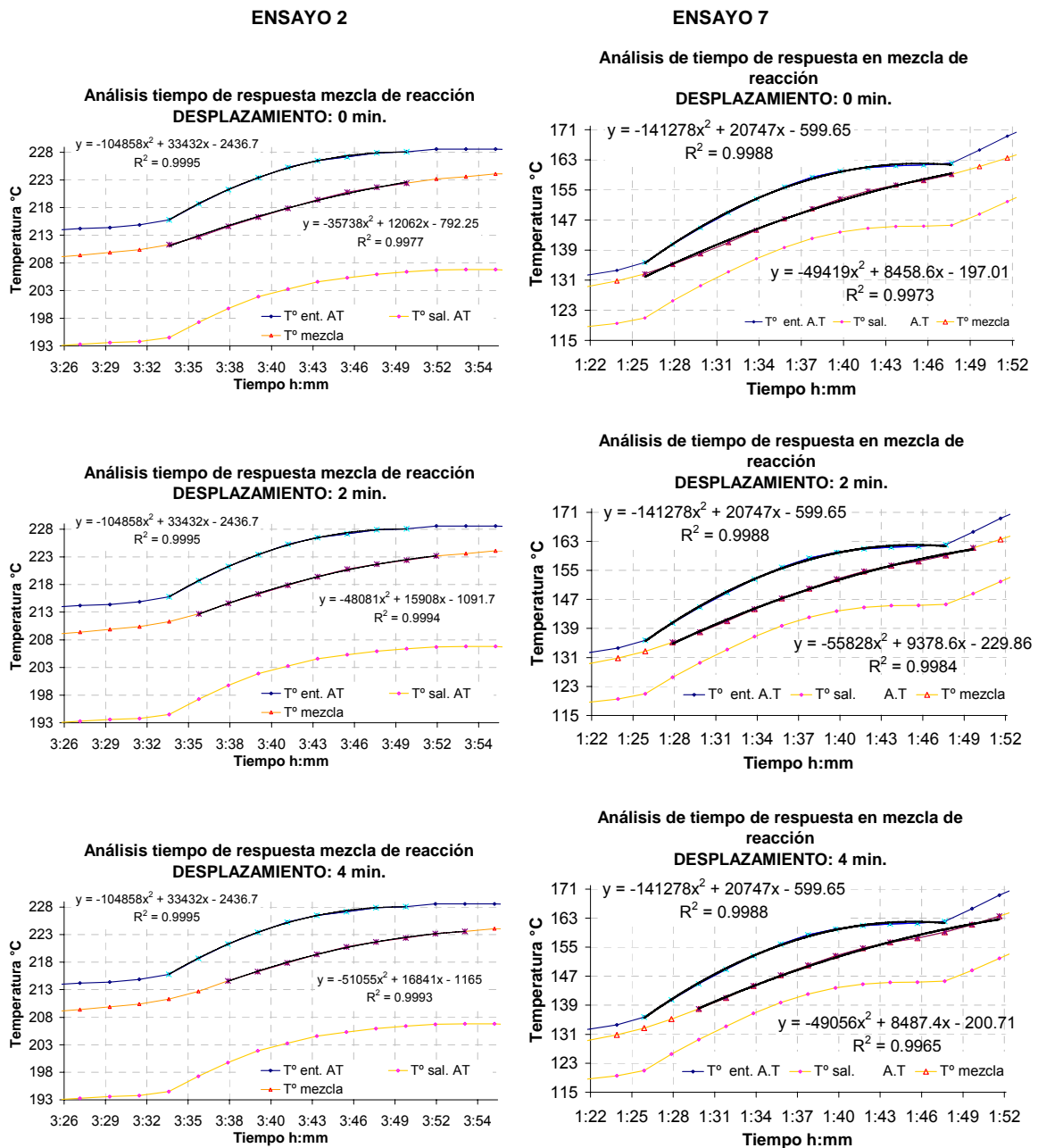


Para los siete ensayos preliminares existe un tiempo de respuesta entre los cambios efectuados en el aceite térmico y los sufridos por la mezcla de reacción.

La determinación del tiempo de respuesta se obtuvo realizando en las zonas donde se vio un cambio claro en los perfiles del aceite térmico, líneas de tendencia tanto para el aceite como para la mezcla de reacción, pero para la mezcla se realizaron tres líneas de tendencia: una en la misma posición que la del aceite térmico y las otras dos desplazadas dos y cuatro minutos. El perfil que dió un mayor nivel de confiabilidad (R ajustado) indica el desplazamiento o tiempo de respuesta de la mezcla de reacción con respecto al aceite térmico.

Lo anterior se le realizó a los ensayos 2 y 7 encontrándose que se obtuvo un R ajustado mayor para un desplazamiento de 2 min.

Figura 37 Análisis en el tiempo de respuesta entre la temperatura de la masa y la del aceite térmico

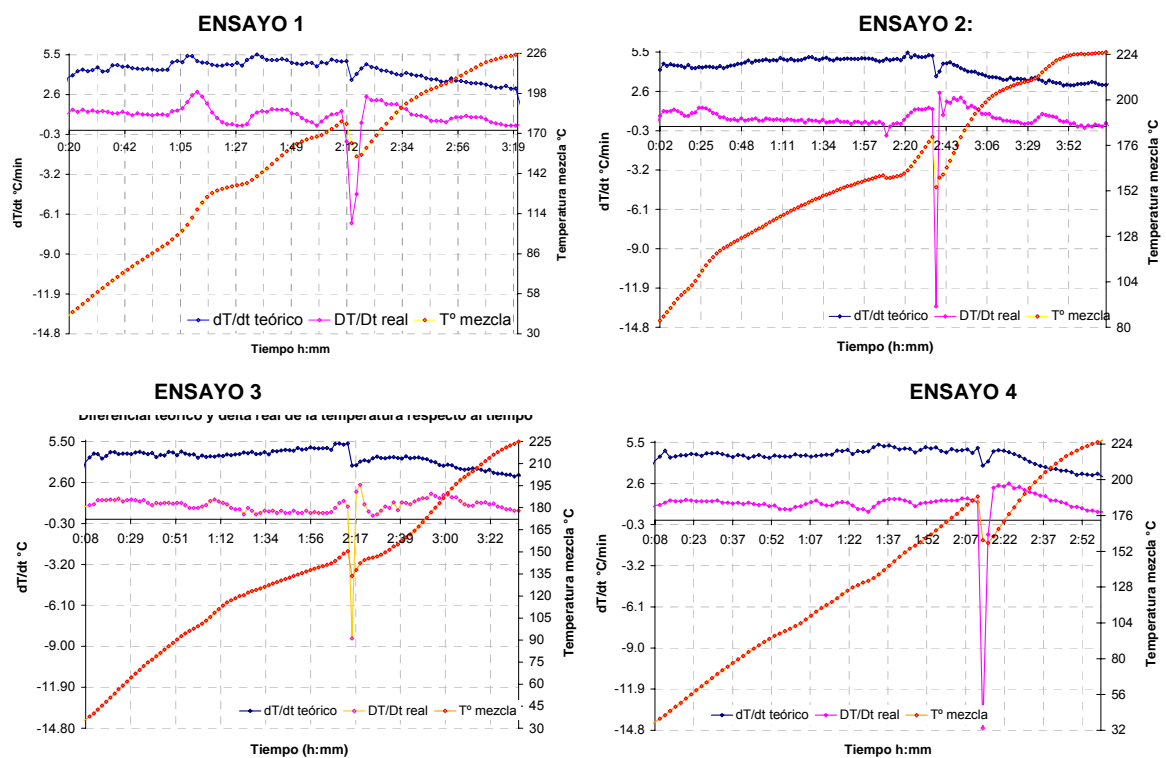


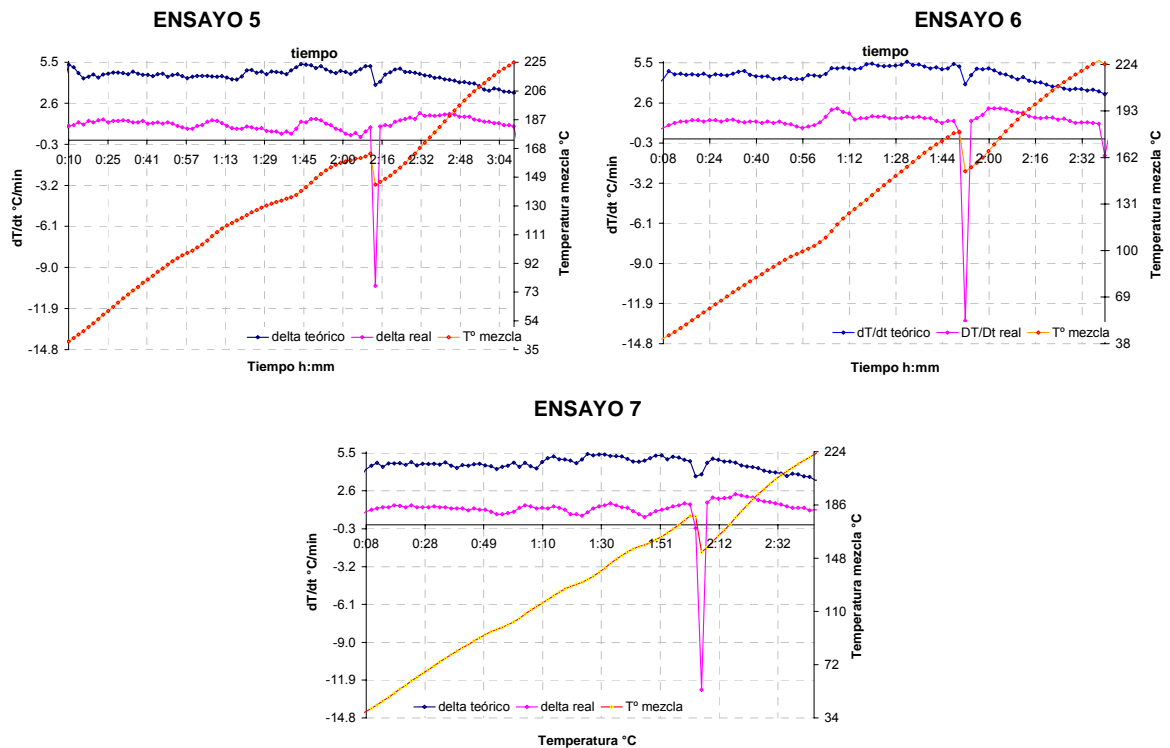
Esto indica que al momento de introducir los datos en la ecuación de calentamiento, se ingresa el valor de la temperatura de la masa y los valores de la temperatura del aceite térmico de entrada y salida de dos minutos antes.

Además, debido a la consideración anterior y al tiempo que tarda en estabilizarse el sistema al principio, se eliminan los primeros 8 min. A los ensayos 3, 4, 6 y 7. a los ensayos 1 y 5 20 y 10 min. Respectivamente por problemas en el sistema de calentamiento al inicio del proceso y al ensayo dos solo los dos minutos debidos a al desplazamiento antes mencionado de los datos del aceite térmico, ya que cuando se inicio el ensayo ya estaba caliente el equipo.

Con todo lo anterior se evaluaron y se obtuvieron los siguientes perfiles

Figura 38 Diferencial teórico y delta real de la temperatura respecto al tiempo con un flujo de aceite térmico de 2157.8 g/min





La diferencia entre los resultados obtenidos con la ecuación de calentamiento y los datos reales son de 2,5 °C/min. Aproximadamente. A pesar de este resultado las tendencias entre los dos perfiles son similares y más adelante se analizarán.

Este desplazamiento indica que hay un valor fijo erróneo. El fenómeno más preponderante en los resultados arrojados por la ecuación de calentamiento es el suministro de calor por el sistema térmico. Mientras el agitador en algún punto de la etapa de calentamiento suministra por ejemplo 0,043 W, el aceite térmico suministra 1391,726 W.

El valor del calor suministrado por el aceite térmico es proporcional al flujo másico de éste y el flujo másico fue obtenido como se explica en la sección 3.45.

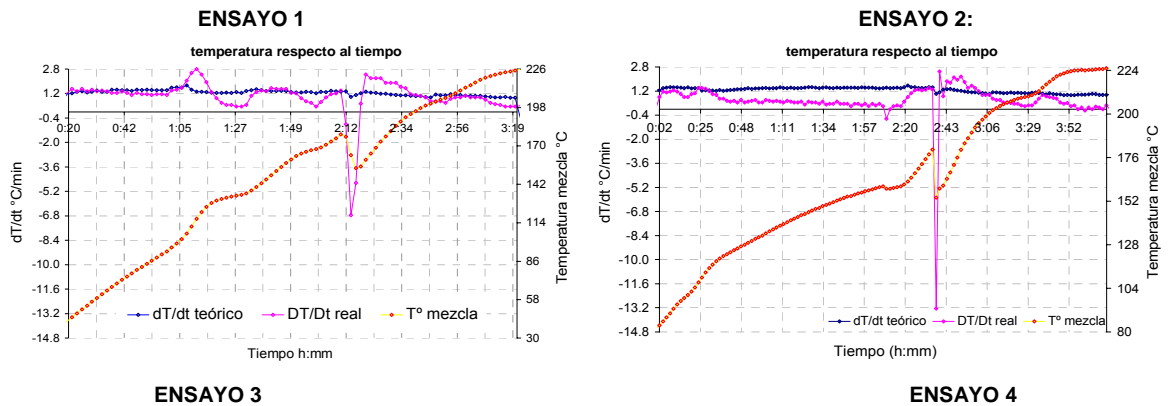
La medición del flujo del aceite térmico no se puede repetir, ya que el sistema de calentamiento es cerrado y el aceite es un flujo continuo y circular. Al abrir el

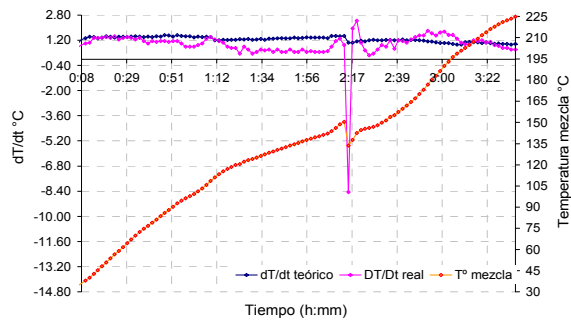
sistema para cuantificar el flujo el ciclo del aceite se corta, lo que hace que el único valor significativo sea el primero, ya que no hay aceite alimentando la bomba entonces el flujo cae rápidamente.

Además la medición no se pudo repetir porque para eso hay que estabilizar de nuevo el sistema, adicionando la misma cantidad de aceite que se retiro nuevo y esperando a que el sistema por si solo elimine el aire que pudo introducirse en la medición. Además no es económicamente viable ya que el aceite térmico tiene un alto costo y cada medición significa la perdida de 500 a 600 g. y por último, por los resultados arrojados por el balance de energía, suponiendo que la ecuación predice bien el comportamiento, muestra que este método de medición no es adecuado ya que se aleja considerablemente del valor real.

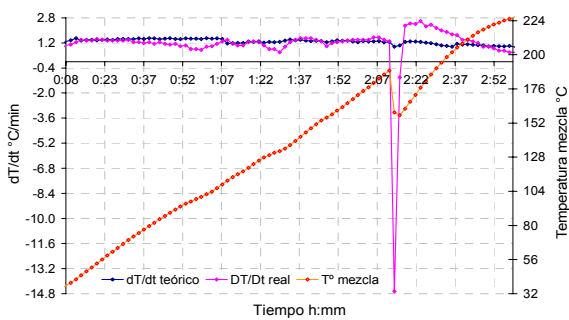
A continuación se mostraran las gráficas del diferencial teórico y el delta real de la temperatura respecto al tiempo con un flujo de aceite térmico de 660 g/min.

Figura 39 Diferencial teórico y delta real de la temperatura respecto al tiempo con un flujo de aceite térmico de 660 g/min

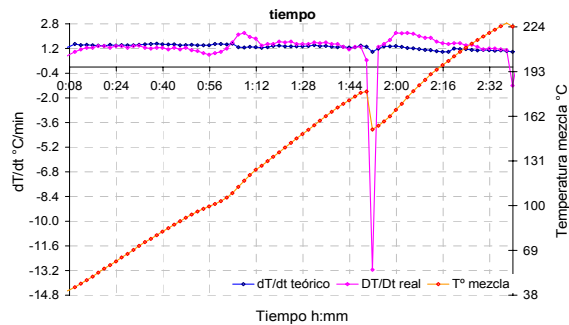
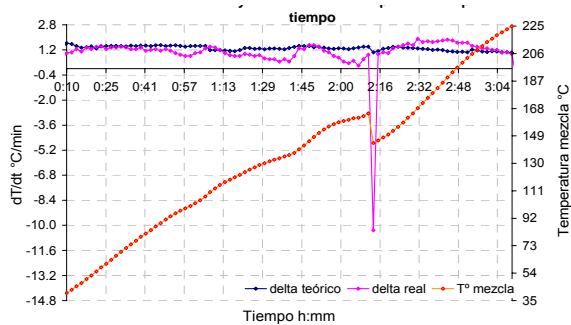




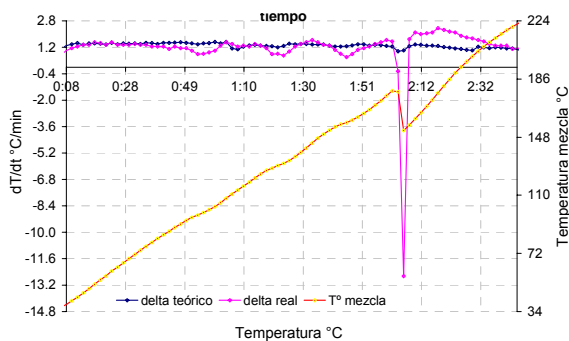
ENSAYO 5



ENSAYO 6



ENSAYO 7



Bajo esta suposición de flujo de aceite térmico se puede ver que los ensayos en los cuales mejor se representó con la ecuación de calentamiento fueron los ensayos en los cuales la mezcla de reacción se calentó bajo una misma pendiente.

El efecto de adicionar el xilol se ve reflejado en el perfil de la ecuación de calentamiento pero muy sutil en comparación con el que realmente ocurre con el cambio de temperatura en la mezcla de reacción, y el calentamiento rápido que tiene la mezcla de reacción después de adicionar el xilol tampoco lo describe

claramente. Ya que el perfil que toma la temperatura de la mezcla no es lineal. Con esto se puede concluir que la ecuación de calentamiento describe bien los deltas de la temperatura de la masa siempre y cuando esta sea calentada de forma controlada y linealmente.

9.3.2 Consumo de energía por la adición del xilol a diferentes temperaturas

El consumo de energía por el xilol en función de la temperatura de adición, se cuantificó tomando una temperatura (180°C) mayor o igual a la temperatura en la que se adiciona el xilol, y se calcula el calor requerido para que el xilol pueda llegar a esta temperatura desde la temperatura en la cual la mezcla de reacción con el xilol queda homogénea y empieza a aumentar debido a la adición de xilol.

Los niveles para el xilol en los ensayos preliminares fueron: 150, 165 y 180°C.

Si la temperatura del mínimo local es menor que la temperatura de evaporación del xilol, el consumo de energía se calcula con la siguiente ecuación:

$$\Delta Q_{150} = m_{x_{150}} \int_{T_a}^{T_{ebu}} C_{p_x} dT + m_{x_{150}} \lambda_{vap_x} + m_{x_{150}} \int_{T_{ebu}}^{T_{180}} C_{p_x} dT$$

Si la temperatura del mínimo local es mayor que la temperatura de evaporación del xilol el consumo de energía se calcula con la siguiente ecuación:

$$\Delta Q_{150} = -m_{x_{150}} \int_{T_{ebu}}^{T_{180}} C_{p_x} dT$$

Los fenómenos en la mezcla relacionados con la adición de xilol y los resultados del consumo de energía se muestran a continuación.

Tabla 12 Energía requerida para que el xilol alcance 180°C en la mezcla de reacción.

| Cantidad de xilol adicionada | T _{inicial xilol} | T _{mezcla adición xilol} | T _{mezcla minimo local} | Energía para que el xilol alcance una T _{mezcla} =180°C |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| 880 | Temperatura ambiente | 150,5 °C | 133,6 °C | 318,54 KJ |
| 700 | | 164,6 °C | 144,0 °C | 251,045KJ |
| 700 | | 179,1 °C | 152,8 °C | 10,62KJ |
| 800 | | 178,4 °C | 154 °C | 12,14 KJ |

De la tabla se puede leer que adicionar 880g de xilol a temperatura ambiente a una mezcla que se encuentra a 150,5°C, genera una disminución en la temperatura de la mezcla de 16,9°C y es necesario adicionar 318.54 KJ más de calor, para que la mezcla con el xilol suban a 180°C en comparación a que la mezcla no se le hubiera adicionado el xilol.

Observando los resultados de los balances de energía se ve muy diferente la pendiente real de la masa con respecto a la hallada con el balance. Esto indica que al principio no es posible modelar con el balance el reactor pues este aun es muy inestable porque apenas se esta empezando a calentar entonces las pérdidas son mayores.

Para controlar la temperatura de la masa se recurrió a controlar el calentamiento del aceite térmico mediante los set point del calentador y del precalentador, esto generó escalones en los perfiles de temperatura de entrada y salida del aceite térmico. Lo que incide en variaciones muy notorias en los resultados del balance de energía. Si el calor suministrado por el sistema de calentamiento no fuera controlado por la temperatura de entrada del aceite térmico si no por el flujo de éste, sería posible que los perfiles de temperatura de entrada y salida del aceite térmico no fueran tan bruscos o escalonados.

9.3.3 Energía total suministrada por el aceite térmico

Tabla 13 Energía total suministrada por el aceite térmico

| Ensayo | Energía (KJ) | Tiempos totales de esterificación |
|--------|--------------|-----------------------------------|
| 1 | 9444.91 | 6h 44min |
| 2 | 11173.30 | 7h 44min |
| 3 | 11715.39 | 8h 24min |
| 4 | 9672.91 | 6h 22min |
| 5 | 8206.62 | 5h 56min |
| 6 | 8924.46 | 6h 06min |
| 7 | 7553.48 | 5h 16min |

El consumo de energía del aceite térmico es proporcional al tiempo de reacción y no se ve afectado por la manipulación que se le hicieron a las variables en estudio.

9.3.4 Consumo de energía por el aumento en el flujo de nitrógeno a diferentes temperaturas

Cambiar el flujo de nitrógeno de 50 a 90 cm³/min desde los 160°C aumenta el consumo de energía en 543.98J, en comparación de si este aumento se hace a los 200°C..

Cambiar el flujo de nitrógeno de 50 a 90 cm³/min desde los 180°C aumenta el consumo de energía en 123,616J, en comparación de si este aumento se hace a los 200°C.

Aumentar el flujo de nitrógeno de 90 a 833,33cm³/min aumenta el consumo energético en 10880,4J/h

Aumentar el flujo de nitrógeno de 50 a 90 cm³/h no tiene un consumo de energía significativo en comparación con la energía suministrada por el aceite térmico, pero aumentar el flujo de 90 a 833,33cm³/h (50l/h) si genera un consumo de energía considerable.

10 CONCLUSIONES

1. Mediante revisión bibliográfica, se encontró que el modelo cinético propuesto por Tapio Salmi y descrito en la sección 3.2, predice la cinética de una reacción de esterificación de una manera sencilla y aplicable a nivel industrial al emplear una aproximación semi empírica ($r = kC_{RCOOH}^n C_{R'OH}$) a la velocidad de reacción. A medida que la esterificación procede se puede predecir el incremento en el orden reacción de uno a dos a lo largo de todo el rango de conversiones de ácidos carboxílicos durante la esterificación. Tapio Salmi asegura que el modelo también puede extenderse a nuevos sistemas de poliesterificación.
2. Con los ensayos preliminares se encontró que el Flujo de nitrógeno incide sobre el tiempo de esterificación y el tiempo de secado al manejo de las pinturas producidas.
3. Al analizar los ensayos preliminares se encontró que los mayores tiempos de esterificación (entre 7 y 8 horas) correspondieron a los ensayos en los cuales nunca se dio reflujo. Al no eliminarse el agua producida en la reacción se conserva el equilibrio químico dentro de la mezcla y se prolonga el proceso de esterificación. Lo que permite concluir que el sistema de reflujo es un factor crítico para el tiempo total de reacción.
4. Con los ensayos preliminares se encontró que cuando el calentamiento procede muy rápido (*1h45min – 1h50min* hasta la temperatura de adición de xilol), el anhídrido sufre una sublimación, la cual se podría interpretar como un cambio brusco en su energía interna. Cuando el calentamiento procede muy lento (*2h35min – 2h40min*), aumenta el tiempo total de reacción, por lo tanto se

debe trabajar bajo un nivel medio en la rampa de calentamiento esto es, llegar a la temperatura de adición de xilol en *2h10min – 2h15min*.

5. La baja viscosidad de los ensayos 1, 2, 3 y 7 se debió al alto contenido de xilol en la resina, el cual tiene una capacidad de dilución 1000 veces mayor que la del varsol (solvente alifático con el que se diluye la resina al final de la reacción). Esto se puede atribuir a su naturaleza polar.
6. No se pudo lograr un adecuado control en la cantidad de xilol remanente en la resina durante todos los ensayos, a este fenómeno se le atribuye como causa que el tanque separador tiene una capacidad baja.
7. Según los análisis estadísticos, se encontró bajo un nivel de confianza del 95% que el factor que más incide sobre la eliminación del agua es el Flujo de nitrógeno durante la etapa de reacción a un nivel de 5.4l/h y a una temperatura de adición de xilol de 185°C.
8. Aunque no fue posible cuantificar el agua retirada por el flujo de nitrógeno del sistema, se puede considerar que esta es insignificante comparada con la retirada por el xilol. Con esto se puede concluir que es más recomendable trabajar con un flujo de nitrógeno de 90 cm³/min comparándolo con un flujo de 833.3 cm³ /min ya que con flujos demasiados altos de nitrógeno se tienen mayores pérdidas de anhídrido ftálico, se genera más consumo energético, mayor contaminación ambiental y mayores costos por flujo de nitrógeno.
9. El parámetro de mayor importancia en el balance de energía es el calor suministrado por el aceite térmico. Mientras el aceite térmico suministra 4369.58 J/min, el trabajo de eje suministra 0.0036 J/min y el calor retirado por el nitrógeno es 0.825 J/min. Estos valores se aumentan proporcionalmente con la temperatura de la mezcla de reacción.

10. El método utilizado en la medición del flujo del aceite térmico no fue el adecuado, ya que los resultados en el perfil de calentamiento obtenidos con este flujo de aceite fue erróneo, con un desfase de $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aproximadamente en comparación de los datos reales.
11. La ecuación de calentamiento tiene capacidad de predecir el sistema, siempre y cuando la mezcla de reacción se caliente a una velocidad constante. Si la temperatura de la mezcla de reacción cambia debido a un aumento brusco en el flujo de nitrógeno o un sistema de reflujo intermitente, entonces la ecuación de calentamiento propuesta no reflejaría el cambio en la velocidad de calentamiento real.
12. Aumentar el flujo de nitrógeno de 50 a $90\text{ cm}^3/\text{h}$ no tiene un consumo de energía significativo en comparación con la energía suministrada por el aceite térmico, pero aumentar el flujo de 90 a $833,33\text{cm}^3/\text{h}$ (50l/h) si genera un consumo de energía considerable.

11 RECOMENDACIONES

1. El procedimiento y la exactitud en la medición del aceite térmico es un factor crítico al momento de realizar balances de energía, por lo tanto para obtener resultados reales es necesario instalar un medidor de flujo en el sistema de calentamiento, lo mismo para la línea de reflujo donde el xilol que entra al reactor puede generar cambios considerables en la mezcla de reacción.
2. El flujómetro cuya escala va de 50 a 500l/h fue útil e indispensable para analizar la variable flujo de nitrógeno. Los resultados obtenidos muestran que

un flujo de 50l/h es muy alto para la capacidad del reactor, por tal motivo se recomienda instalar un flujómetro con una escala de 50 a 500 cm³/min

3. Aunque el sistema de reflujo mejoró con las modificaciones realizadas, aun no se logró obtener un reciclo continuo de xilol debido a condensados en la tubería antes de llegar al condensador. Por tal motivo se recomienda instalar en esta tubería un traicing que evite la condensación de la mezcla azeotrópica
4. Durante los ensayos se detectó la sublimación de los anhídridos por la coloración lechosa del xilol en el tanque separador. Observando esto se propone para futuras investigaciones enfocarse específicamente en un balance de masa (análisis cromatográfico) y de energía para la etapa de calentamiento que cuantifique las pérdidas de la materia prima.
5. Con esta investigación se comprobó la importancia que tiene el flujo de nitrógeno en el proceso de esterificación. Se recomienda avanzar en el estudio de esta variable analizando las diferentes maneras de dispersión del nitrógeno dentro de la masa de reacción como el mecanismo de dispersión tipo flauta.
6. Para futuras investigaciones es importante hacer un ajuste de los sólidos en la mezcla de reacción a través del tiempo. Así se conoce con precisión la viscosidad de la resina aunque esta contenga xilol.

BIBLIOGRAFÍA

ARANGO, Pedro P. y NIETO, Henry D. (2006). Determinación de la influencia de la temperatura de esterificación y del porcentaje de anhídrido maléico en las propiedades fisicoquímicas y de desempeño de una resina alquídica prototipo. Trabajo de Grado (Ingeniería Procesos). Medellín: Universidad EAFIT. Facultad de Ingeniería.

CANO, Liliana. (2002) Producción de resinas alquídicas a partir de los desechos del proceso del poliéster Ingeniera Química, Trabajo de Grado (Ingeniería Química). Medellín: Universidad Nacional, Facultad de Minas. [Artículo Internet].<http://www.minas.unalmed.edu.co/facultad/publicaciones/dyna/136/produccionderesinas.pdf> [Consulta: Enero 4 de 2006].

ESCOBAR, Jaime A, TAMAYO, Martín y MORA, Marcela. (2002). Modelamiento, simulación y desarrollo de software y hardware para un reactor químico agitado tipo Batch; informe final de proyecto de investigación. Medellín. Universidad EAFIT.

FERNANDEZ, Juan Nicolás. (1998). Reacondicionamiento, obtención y aprovechamiento económico del reactor de la facultad de ingeniería química mediante la producción de resinas alquídicas. Proyecto de grado (Ingeniero químico). Medellín: Universidad Pontificia Bolivariana.

FOGLER, H. Scott (1999). Elements of chemical reaction engineering. 3 ed. New Jersey : Prentice Hall. ISBN 0135317088. pg 426-537

GEANKOPLIS, Christie John. (2003). Transport processes and separation process principles (includes unit operations) 4ta Edicion .Prentice-Hall, Pearson Education ISBN-10: 0-13-101367-X; ISBN-13: 978-0-13-101367-4. [Artículo Internet] <http://www.phptr.com/articles/article.asp?p=349046&seqNum=4&rl=1> [Consulta: Diciembre 5 de 2006].

KASKA, J (1991). Process and equipment for alkyd and unsaturated polyester resin manufacture. En: Progress in Organic Coatings. N° 19 P 283-331.

MADRIGAL, Gustavo Adolfo y GIRALDO, Lina Marly. (2004) Análisis de ciclo de vida de una resina isobutilada para la fabricación de lacas catalizadas. Trabajo de Grado (Ingeniería Química). Medellín: Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.

MALDONADO, Gustavo. (1982). Correlación de las Variables Estructurales al Parámetro de Solubilidad en Resinas Alquídicas. Proyecto de grado (Ingeniero químico). Medellín: Universidad de Antioquia.

MAO, Shide y DUAN, Zhenhao (2006). A thermodynamic model for calculating nitrogen solubility, gas phase composition and density of the N₂-H₂O-NaCl system. [Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct]. En: Fluid Phase Equilibria 248 Pg:103-114. [Consulta: Septiembre 29 de 2006].

MCCABE et al. (1968). Operaciones Básicas de Ingeniería Química, 1 ed. Barcelona : Reverte. McGraw-Hill. Pg268-275.

MONSANTO COMPANY. Design Operating & Maintenance Guide THERMINOL. Heat Transfer Fluids. .Registered trademark of Monsanto Company.

MONSANTO COMPANY (1972) The chemistry and processing of alkyd resins.

MORRISON, Robert Thornto y BOYD, Robert Neilson (1990). Química orgánica. 5 ed. Mexico: Addison-Wesley Iberoamericana, ISBN 0201629321. pg. 1242

OTHMER Kirk (1993). Enciclopedia of Chemical Chemical Technology. Tomo XIII.. p.530-546. Tomo VIII p.624-627

PATTON, T.C. (1962). Alkyd Resin Technology, Formulating Techniques and Allied Calculations. Wiley-Interscience Publishers. New York-London

VALLEJO, Gonzalo. (1965) Resinas termoendurecibles. Proyecto de Grado (Ingeniería Química). Medellín. Universidad de Antioquia.

SALMI, Tapio et al. (2004). Kinetic model for the increase of reaction order during polyesterification. [Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct]. En: Chemical Engineering and Procesing 43. Pg:1487-1493. [Consulta: Mayo 18 de 2006].

SKRZYPEK, Jerzy et al. (1998). Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol. Part IV:Non-catalytic process. Final kinetic comparison of the catalysts. [Artículo en Internet, Base de Datos Science Direct]. En: Chemical Engineering and Procesing 37. Pg: 163-167..[Consulta: Junio 13 de 2006].

ZUFFEREY Benoît (2006). Scale-down approach: Chemical Process Optimisation Using Reaction Calorimetry For the Experimental Simulation of Industrial Reactors Proyecto de grado (Ingeniero químico). Suiza: Escuela Politécnica Federal de Lausanne. Pg 47

[Artículo Internet] http://biblion.epfl.ch/EPFL/theses/2006/3464/EPFL_TH3464.pdf
[Consulta: Diciembre 5 de 2006].

ANEXOS

Anexo 1 Resultados estadísticos del diseño de experimentos DEP obtenidos por MINITAB

Tabla 1 Análisis de varianza a la cantidad de agua retirado por el xilol.

Analysis of Variance for Agua retirada (coded units)

| Source | DF | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
|--------------------|----|---------|---------|---------|-------|-------|
| Main Effects | 2 | 3116.57 | 3116.57 | 1558.28 | 62.40 | 0.001 |
| 2-Way Interactions | 1 | 48.46 | 48.46 | 48.46 | 1.94 | 0.236 |
| Residual Error | 4 | 99.90 | 99.90 | 24.97 | | |
| Pure Error | 4 | 99.90 | 99.90 | 24.97 | | |
| Total | 7 | 3264.93 | | | | |

Estimated Coefficients for Agua retirada using data in uncoded units

| Term | Coef |
|----------|------------|
| Constant | -155.429 |
| N | 1.20149 |
| X | 1.42185 |
| N*X | -0.0110370 |

Estimated Effects and Coefficients for Agua retirada (coded units)

| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|----------|--------|--------|---------|-------|-------|
| Constant | 73.17 | | 1.767 | 41.41 | 0.000 |
| N | -32.56 | -16.28 | 1.767 | -9.21 | 0.001 |
| X | 22.32 | 11.16 | 1.767 | 6.32 | 0.003 |
| N*X | -4.92 | -2.46 | 1.767 | -1.39 | 0.236 |

S = 4.99741 R-Sq = 96.94% R-Sq(adj) = 94.65%

Analysis of Variance for Agua retirada (coded units)

| Source | DF | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
|--------------------|----|---------|---------|---------|-------|-------|
| Main Effects | 2 | 3116.57 | 3116.57 | 1558.28 | 62.40 | 0.001 |
| 2-Way Interactions | 1 | 48.46 | 48.46 | 48.46 | 1.94 | 0.236 |
| Residual Error | 4 | 99.90 | 99.90 | 24.97 | | |
| Pure Error | 4 | 99.90 | 99.90 | 24.97 | | |
| Total | 7 | 3264.93 | | | | |

Estimated Coefficients for Agua retirada using data in uncoded units

| Term | Coef |
|------|------|
|------|------|

Constant -155.429
 N 1.20149
 X 1.42185
 N*X -0.0110370

Figura 1 Diagrama de Pareto para el agua retirado por el xilol.

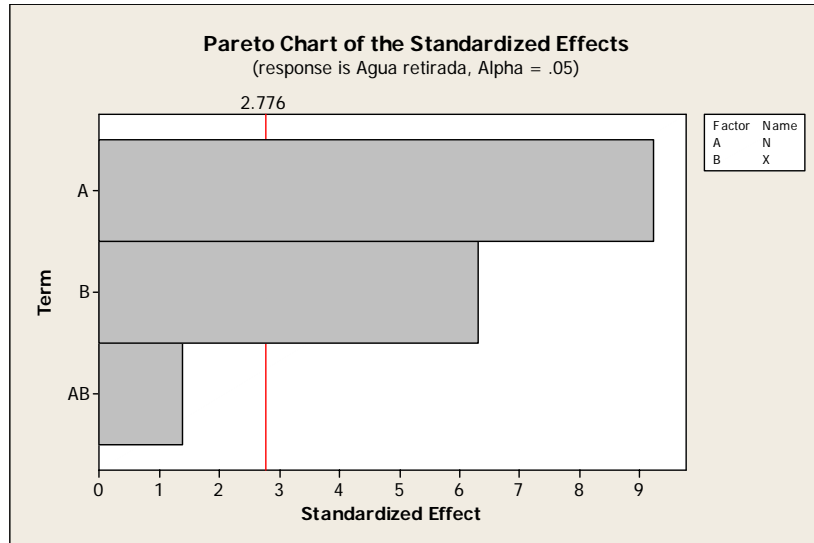


Figura 2 Diagrama del Efecto individual de cada factor sobre el agua retirada por el xilol.

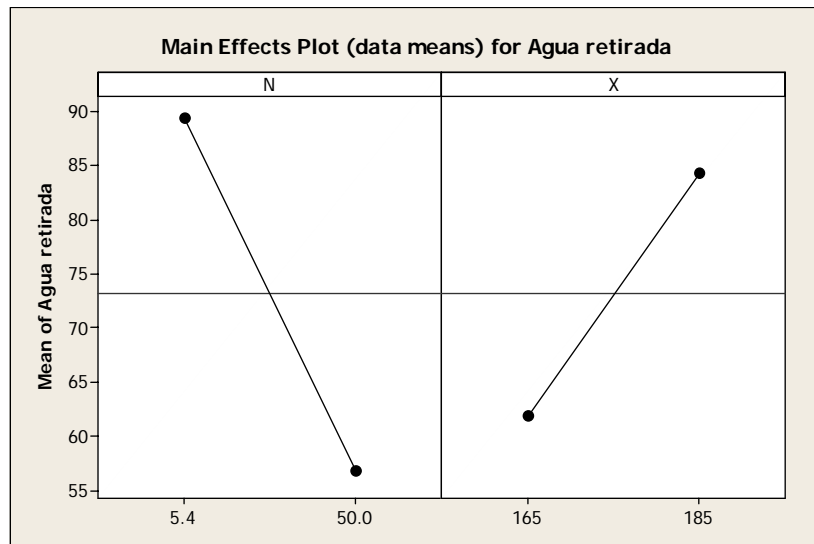


Figura 3 Diagrama del cuadrado para el agua retirada por el xilol.

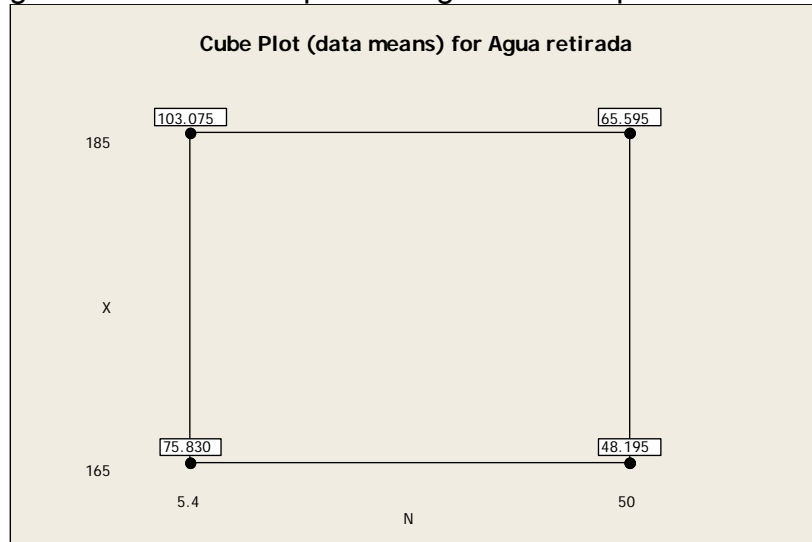


Tabla 2 Análisis de varianza a la pendiente del valor ácido.

Estimated Effects and Coefficients for Pendiente (coded units)

| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|----------|--------|--------|---------|--------|-------|
| Constant | | -22.04 | 0.8018 | -27.48 | 0.000 |
| N | -6.14 | -3.07 | 0.8018 | -3.83 | 0.019 |
| X | -3.66 | -1.83 | 0.8018 | -2.28 | 0.085 |
| N*X | -1.33 | -0.66 | 0.8018 | -0.83 | 0.454 |

S = 2.26774 R-Sq = 83.69% R-Sq(adj) = 71.46%

Analysis of Variance for Pendiente (coded units)

| Source | DF | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
|--------------------|----|---------|---------|--------|------|-------|
| Main Effects | 2 | 102.021 | 102.021 | 51.011 | 9.92 | 0.028 |
| 2-Way Interactions | 1 | 3.529 | 3.529 | 3.529 | 0.69 | 0.454 |
| Residual Error | 4 | 20.571 | 20.571 | 5.143 | | |
| Pure Error | 4 | 20.571 | 20.571 | 5.143 | | |
| Total | 7 | 126.120 | | | | |

Estimated Coefficients for Pendiente using data in uncoded units

| Term | Coef |
|----------|-------------|
| Constant | -0.6772 |
| N | 0.383612 |
| X | -0.100272 |
| N*X | -0.00297821 |

Figura 4 Diagrama de Pareto para la pendiente del valor ácido.

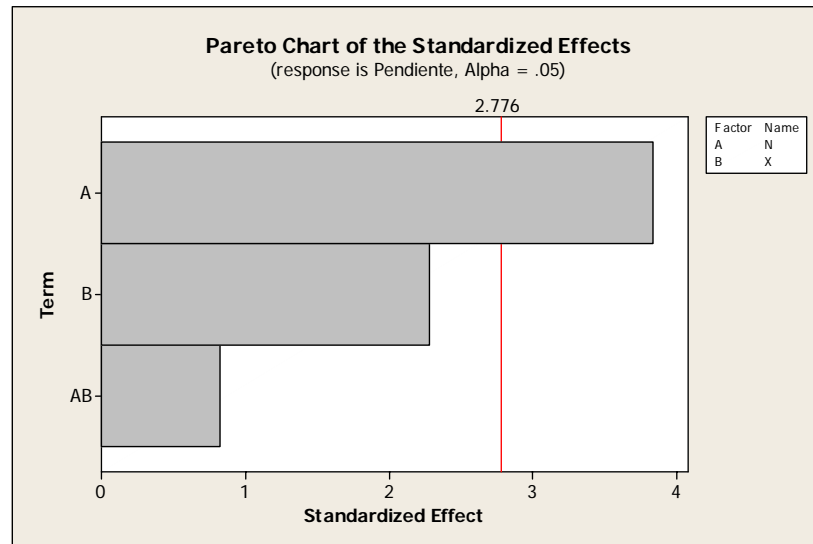


Figura 5 Diagrama del Efecto individual de cada factor sobre la pendiente del valor ácido

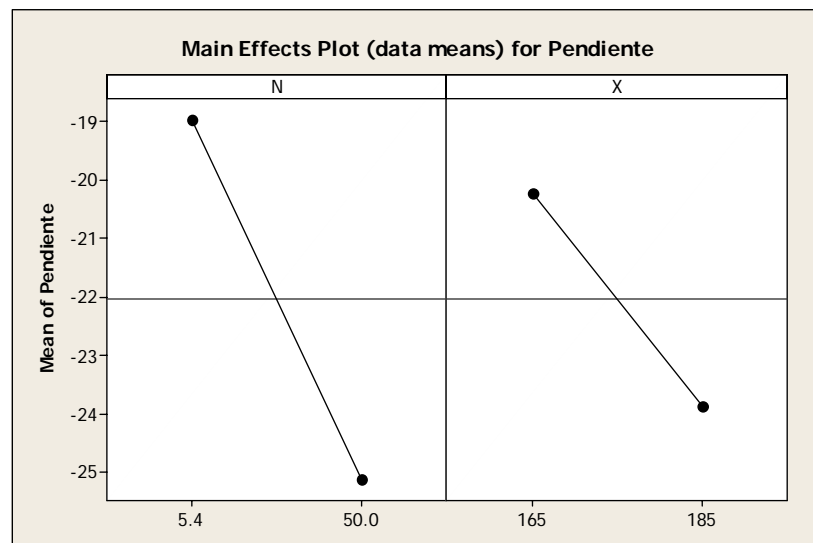


Tabla 3 Análisis de varianza para el xilol remanente.

Estimated Effects and Coefficients for Xilol remanente (coded units)

| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|----------|--------|--------|---------|-------|-------|
| Constant | | 194.91 | 41.79 | 4.66 | 0.010 |
| N | -25.60 | -12.80 | 41.79 | -0.31 | 0.775 |
| X | -92.05 | -46.03 | 41.79 | -1.10 | 0.333 |
| N*X | -74.39 | -37.20 | 41.79 | -0.89 | 0.424 |

S = 118.192 R-Sq = 34.42% R-Sq(adj) = 0.00%

Figura 6 Diagrama de Pareto para el xilol remanente.

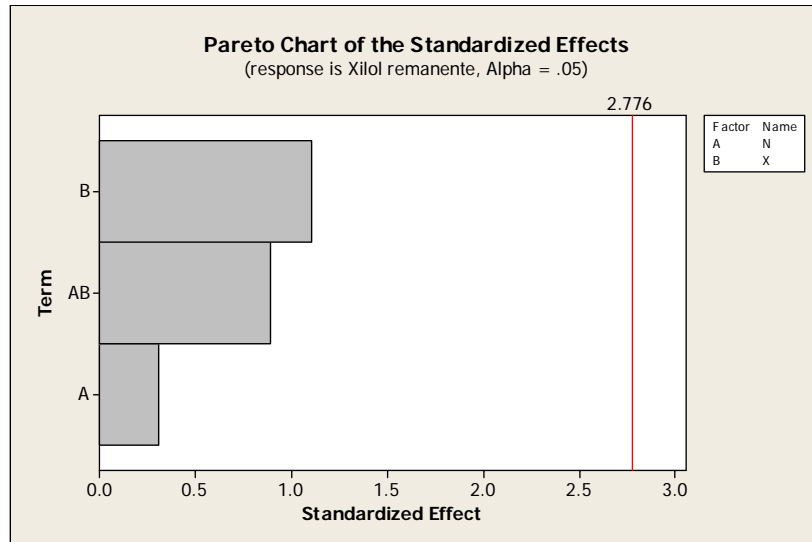


Figura 7 Diagrama del Efecto individual de cada factor sobre el xilol remanente

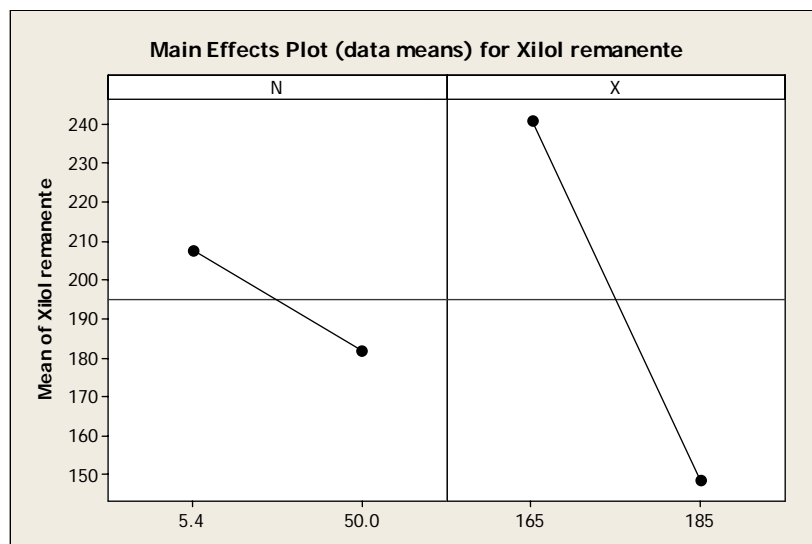


Figura 8 Diagrama de interacción entre los factores N y X xilol remanente

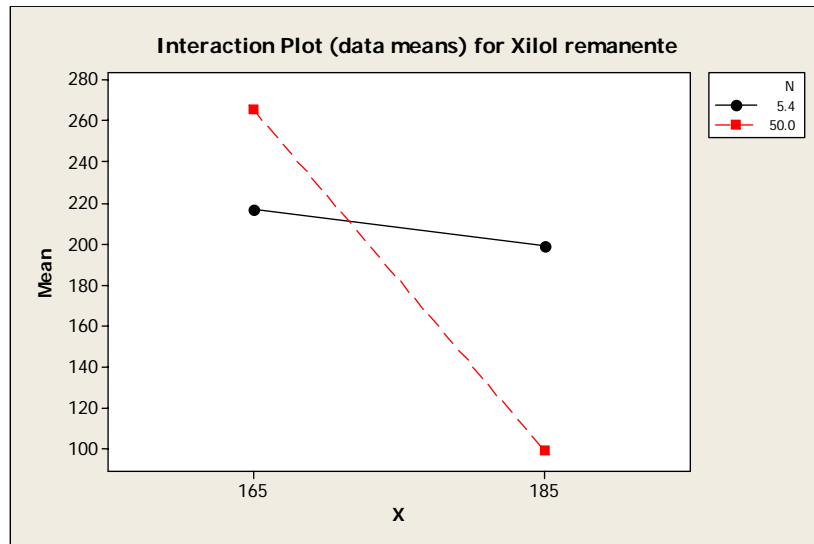


Figura 9 Diagrama del cuadrado para el xilol remanente

