

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA TRANSFERENCIA DE CALOR EN UN REACTOR BATCH

C. R. Resendiz Flores^{1*}, E. Martínez², S. A. Moctezuma², A. M. Mendoza¹, G. Robledo¹

^{1*} División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Cd. Madero. J. Rosas y J. Ureta s/n
Col. Los Mangos. Cd. Madero, Tamaulipas, 89440, México.
auxiliar.id@dynasol.com.mx ; c_rodrigo_resendiz_f@hotmail.com

² Dynasol Elastómeros S.A de C.V. Carretera Tampico-Mante Km. 28.5, Altamira, Tamaulipas, 89600, México.

Abstract- En el presente trabajo se investiga el efecto de las variables de operación tales como el nivel de agitación, la relación solvente / monómero y la temperatura inicial de reacción sobre la transferencia de calor en un reactor batch para la polimerización aniónica de butadieno en solución de ciclohexano iniciada con n-butil litio.

La metodología consiste en variar sistemáticamente las condiciones de operación para el reactor de polimerización a escala de laboratorio, y medir los efectos tanto en la transferencia de calor, como en la velocidad de reacción y en las características del polímero.

Los parámetros de escalamiento derivados de este estudio corregirán las diferencias en adiabaticidad, es decir, la capacidad de retener o conservar calor en las diferentes escalas (laboratorio y comercial) para mantener un perfil de temperaturas y tiempos de reacción similares, manteniendo las características deseadas en el producto.

Introducción

Producir polímeros a nivel de laboratorio con peso molecular, distribución de pesos moleculares y microestructuras controladas, es necesario para la elaboración de diseños experimentales eficientemente. Pero mucho mas importante es que los resultados y conclusiones derivadas de estos diseños experimentales sean escalables y permitan realizar con éxito los cambios y/o el desarrollo de productos a escala piloto y comercial.

El reactor de laboratorio, utilizado para la elaboración de polibutadienos, es operado en condiciones que no reproducen los perfiles de temperatura de los reactores piloto y comercial. Por tales motivos es necesario optimizar la efectividad del reactor de laboratorio y minimizar esta diferencia en el perfil de temperaturas para que tenga la capacidad de predecir el comportamiento del reactor de planta comercial y así evitar repetir experimentación a otros niveles de escalamiento, minimizando con esto el trabajo, el tiempo y el costo en el diseño y/o desarrollo de productos.

En esta investigación se presenta la síntesis aniónica del polibutadieno en solución de ciclohexano iniciada con n-butil litio en un reactor batch de laboratorio, y se determinan los efectos de las variables de operación tales como el nivel de agitación, la relación solvente/monómero y la temperatura inicial de reacción, para establecer las mejores condiciones que logren obtener un perfil de temperaturas y un tiempo de reacción lo más similar posible al reactor comercial sin modificar la calidad del producto.

Sección Experimental

Para la síntesis de los polibutadienos, se emplearon las siguientes materias primas: nitrógeno (agente transportador), ciclohexano (CHX: solvente), butadieno (BTD: monómero), n-butil litio (NBL: iniciador) e isopropanol (i-C₃OH: finalizador), estos dos últimos al 16 % wt y 15 % wt en ciclohexano respectivamente.

La mezcla reactiva se preparó al introducir el CHX en el reactor y este se calentó hasta la temperatura inicial de reacción, posteriormente se agregó el BTD así como también el NBL y por último, tiempo después de alcanzada la temperatura pico, el i-C₃OH.

La metodología experimental, la cual se muestra en la tabla 1, consistió en variar sistemáticamente las condiciones de operación para el reactor de polimerización y medir los efectos en la transferencia de calor (perfil de temperaturas), en la velocidad de reacción (tiempo de reacción) y en las características del polímero. Las condiciones de operación que se mantienen constantes durante la experimentación son el nivel de llenado del reactor, y la concentración del iniciador para un peso molecular objetivo.

Tabla 1.- Diseño experimental

Reactor de Vidrio		
T (°C)	Relación Solvente/Monómero	Agitación N (rpm)
55, 60	5, 6.68	420, 250, 85

La caracterización de los polímeros sintetizados fue hecha mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), para la determinación de los pesos moleculares y distribución de pesos moleculares.

Las mejores condiciones de operación fueron determinadas al obtener una ecuación que relaciona los efectos de las variables de operación sobre la temperatura pico y el tiempo de reacción, misma que resulta de la regresión matemática de los datos obtenidos experimentalmente. Esta regresión se obtuvo al introducir los datos experimentales en el software minitab.

Resultados y Discusión

Los datos que han sido tomados para la elaboración de las tablas, figuras y las ecuaciones que representan la operación del sistema son aquellos obtenidos repetidamente durante la ejecución del diseño experimental

Tabla 2.- $T_o = 50^\circ\text{C}$, $S/M = 6.68$

N (rpm)	DT ($^\circ\text{C}$)	t_{Rxn} (min)
420	5,33	26,5
85	33,2	26,5

Tabla 3.- $T_o = 55^\circ\text{C}$, $S/M = 6.68$

N (rpm)	DT ($^\circ\text{C}$)	t_{Rxn} (min)
420	31,36	19
250	34,7	18,25
85	39,6	14,5

Tabla 4.- $T_o = 60^\circ\text{C}$, $S/M = 6.68$

N (rpm)	DT ($^\circ\text{C}$)	t_{Rxn} (min)
420	38,58	10,82
250	40,5	10,31
85	46,6	8

Tabla 5.- $T_o = 55^\circ\text{C}$, $S/M = 5$

N (rpm)	DT ($^\circ\text{C}$)	t_{Rxn} (min)
420	52,85	12,85
250	57,16	10,75
85	60,4	10,25

Tabla 6.- $T_o = 60^\circ\text{C}$, $S/M = 5$

N (rpm)	DT ($^\circ\text{C}$)	t_{Rxn} (min)
420	57,41	8,37
250	58,92	8,5
85	61,82	7,62

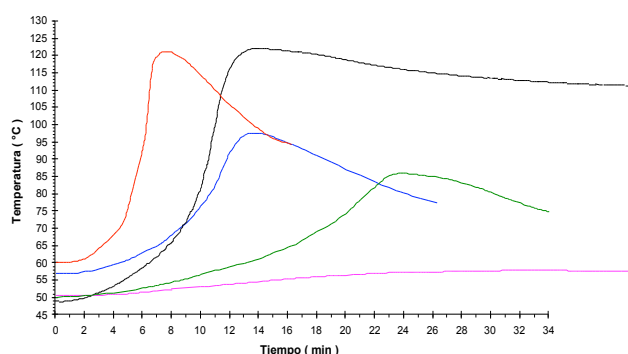


Figura 1.- Perfiles de temperaturas vs tiempo de reacción

---Comercial, ---50 $^\circ\text{C}/6.68/420\text{rpm}$, ---50 $^\circ\text{C}/6.68/85\text{rpm}$, ---60 $^\circ\text{C}/5/85\text{rpm}$, ---55 $^\circ\text{C}/6.68/85\text{rpm}$

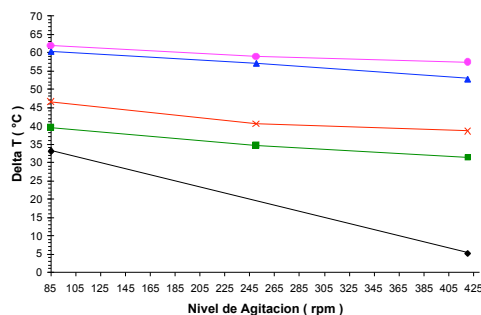


Figura 2.- Perfiles DT vs N

---50 $^\circ\text{C}/6.68$, ---55 $^\circ\text{C}/6.68$, ---55 $^\circ\text{C}/5$, ---60 $^\circ\text{C}/6.68$, ---60 $^\circ\text{C}/5$

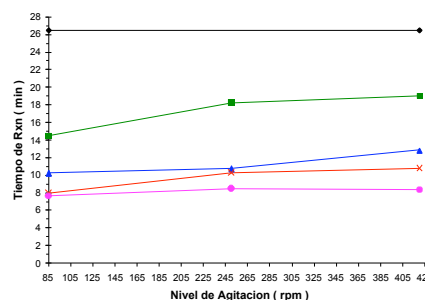


Figura 3.- Perfiles de tiempo de reacción vs N

La tabla 2 muestra los resultados que se obtienen al operar el reactor de laboratorio en las mismas condiciones que el reactor comercial; es evidente la marcada diferencia en el comportamiento de los perfiles, tanto de la temperatura como el tiempo de reacción y efecto del nivel de agitación sobre el perfil de temperaturas a estas condiciones.

En la tablas 3, 4 , 5 y 6 muestran los efectos de cada una de las variables de operación manipuladas durante la experimentación, sobre los perfiles de temperatura y tiempos de reacción.

Se aprecia que ninguna de las condiciones ejecutadas cumple con los dos requisitos de similitud entre las reacciones realizadas en el reactor de laboratorio y comercial. La que cumple con la temperatura pico deseada (122 °C), no satisface el tiempo de reacción (14 min) y la que cumple con el tiempo de reacción deseado, no satisface la temperatura pico deseada.

En la figura 1 aparecen los perfiles de temperatura y tiempos de reacción del reactor comercial, así como los perfiles en cuatro de las diferentes condiciones de operación estudiadas.

En las figuras 2 y 3 aparecen las tendencias que provocan los cambios en el nivel de agitación sobre los perfiles de temperaturas y tiempos de reacción en las diferentes condiciones de operación.

Las principales causas a las que se le atribuyen las diferencias notorias entre el sistema de laboratorio y el comercial son:

1.- El incremento de la velocidad de transferencia de calor por unidad de masa de mezcla reaccionante en el reactor de laboratorio, debido a que la relación del área superficial de transferencia de calor / volumen de reactor incrementa cuando el tamaño del reactor se reduce, es decir, el uso de reactores pequeños incrementa la remoción de calor.

2.- El diferente tipo de material del cual esta formado el reactor.

Las ecuaciones obtenidas mediante el análisis de datos experimentales en el minitab son las siguientes:

$$DT (^\circ C) = 68.2 - 11.6 (S/M) + 0.927 (T ^\circ C) - 0.021 N$$
$$t_{rp} (\text{ min }) = 57.8 + 2.24 (S/M) - 1.07 (T ^\circ C) + 0.00785 N$$

Conclusiones

Es posible determinar teóricamente, mediante análisis estadístico, las mejores condiciones de operación del reactor de laboratorio que reproduzcan con gran similitud los perfiles de tiempos y temperaturas de la escala comercial para la polimerización de butadieno en solución de ciclohexano iniciada con n-butil litio; tales condiciones corresponden a una temperatura inicial de reacción de 50 °C, una relación solvente monómero igual a 3.5 y un nivel de agitación de 85 rpm.

En el escalamiento, especial cuidado debe darse a la transferencia de calor, pues ésta tiende a aumentar cuando el tamaño del recipiente es disminuido. Por tal motivo se recomienda la implementación de un nuevo sistema de reacción en el laboratorio con características de diseño lo más similar posible al reactor comercial, reduciendo así las diferencias significativas en su operación.

Agradecimientos

Agradezco a la División de Estudios de Posgrado del Instituto Tecnológico de Cd. Madero y a la empresa Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. por haberme permitido realizar esta investigación, así como al equipo de trabajo que colaboró en este proyecto. A en CONACYT, la ANIQ y la SEP por el apoyo brindado mediante las becas otorgadas.

Referencias

1. F. Bondy; S. Lippa, *Chem. Eng.*, 1983, 62–71.
2. G. F. Hewitt; G. L. Shires; T. R. Bott, *Process Heat Transfer*, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1994, 937–954.
3. J. M. Smith, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 64, No.8, August 1968, p. 78- 82.
4. Malcolm P. Stevens, *Polymer Chemistry an Introduction*, Second Edition, New York, Oxford University Press, Inc., 1990.
5. G. Odian, *Principles of Polymerization*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- L. Henry Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc, New York, 1996.
6. K. J. Mc Naughton, *The Chemical Enginnering Guide to Heat Transfer vol ii Equipment*, Mc Graw-Hill.