



101
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INGENIEROS PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO CINETICO DE LA TRANSESTERIFICACION DEL
2,6-NAFTALATO DE DIMETILO CON ETILENGLICOL,
EMPLEANDO DIFERENTES CATALIZADORES PARA LA
PRODUCCION DEL BHEN, PRECURSOR DEL
POLI(2,6-NAFTALATO DE ETILENO), PEN"

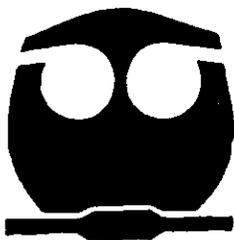
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A

COZUMEL ALLANEC MONROY LEON



MEXICO, D. F.

AGOSTO DE 1999



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente Prof. Mauro Cruz Morales
Vocal Prof. Carlos Guzmán de las Casa
Secretario Prof. Modesto Javier Cruz Gómez
1^{er} Suplente Prof. Luis Cedeño Caero
2^º Suplente Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio E-212 Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

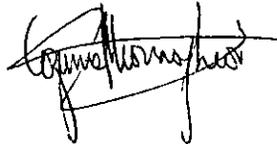
Nombre completo y firma del asesor del tema

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez



Nombre completo y firma del sustentante

Cozumel Allanec Monroy León





A la memoria de mi abuelita Pachita.

Quiero agradecer a todas las personas que de una u otra forma me han ayudado para culminar esta *gran etapa*, que empezó en el kinder y termina hoy, con mis estudios universitarios.

A mis padres, Allanec y Eloy.
Por traerme al mundo y enseñarme a disfrutar la vida.

A mis hermanos, Elo, Eloy, Viri e Ili.
Por motivarme a seguir adelante y compartir mis travesuras.

A mi Abue, mis tíos Gello y Cristi, al igual que todos mis primos y tíos restantes.
Por confiar en mí.

A mis amigos, Adriana, Nahiely, Mayra y Mario.

A Lalitos, por mostrarme que tan sencillas pueden ser las personas.

A mis profesores de la prepa, Martha Rosas y el Ing. Aguiñaga.
Por inculcarme el amor a la Química.

A Astrid, Paola y Carlos.
Por compartir conmigo las peripecias, aventuras y experiencias de la organización de "La Quema de Batas" (19/ Nov./1997).

A los Ingenieros Eduardo Rojo, Federico Galdeano y Alejandro Iñiguez.
Por darme su ayuda incondicional durante la realización de los eventos de la Gen. 95.

A Dubhé, Graciela, Benjamín, Miguel y Miguel Ángel.
Por su amistad y compartir conmigo la ilusión del Posgrado.

Al Ing. Ismael Flores.
Por su ayuda y por la confianza que ha depositado en mí para la realización de la Sociedad de Exalumnos.

A los profrs. Carlos Guzmán, Mauro Cruz y Javier Cruz, al QFB Orlando Abeajan.
Por el apoyo brindado para la realización de esta tesis.

A mi novio, Heiknar.
Por darme ánimos para seguir adelante.

A todos, GRACIAS.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| ÍNDICE DE TABLAS | III |
| ÍNDICE DE FIGURAS | IV |
| LISTA DE ABREVIATURAS | IV |
| LISTA DE NOMENCLATURA | V |
| | |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| | |
| CAPÍTULO I | |
| ANTECEDENTES | 3 |
| 1.0 Materias principales para la producción del PEN | 5 |
| 1.1 Catálisis | 8 |
| 1.2 Cinética de la reacción de transesterificación del DMN con EG | 14 |
| 1.2.1 Reacción de transesterificación | 14 |
| 1.2.2 Mecanismo de reacción | 15 |
| 1.3 Análisis de la oligomerización | 21 |
| 1.4 Propiedades del PEN | 24 |
| | |
| CAPÍTULO II | |
| DESARROLLO EXPERIMENTAL | 28 |
| 2.1 Reactivos utilizados | 29 |
| 2.2 Equipo | 30 |
| 2.3 Técnica no isotérmica | 32 |
| 2.4 Técnica isotérmica | 33 |



CAPÍTULO III

| | |
|--|-----------|
| RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS | 35 |
| 3.1 Resultados | 36 |
| 3.2 Análisis de resultados | 40 |

CAPÍTULO IV

| | |
|---------------------|-----------|
| CONCLUSIONES | 49 |
|---------------------|-----------|

| | |
|---------------------|-----------|
| BIBLIOGRAFÍA | 51 |
|---------------------|-----------|



ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabla 1.1 | Comparación de las propiedades físicas entre el PEN y el PET. | 4 |
| Tabla 1.2 | Constante de rapidez de transesterificación del DMN y DMT con varios catalizadores de acetatos metálicos. | 13 |
| Tabla 1.3 | Principales propiedades físicas del PEN y el PET. | 27 |
| Tabla 2.1 | Reactivos utilizados para la producción del naftalato de bis hidroxietilo (BHEN). | 33 |
| Tabla 2.2 | Cantidades de acetato de zinc. | 34 |
| Tabla 3.1 | Resultados de las corridas con 15×10^{-5} moles de los diferente catalizadores. | 37 |
| Tabla 3.2 | Resultados de tres temperaturas diferentes de 15×10^{-5} moles de acetato de zinc. | 38 |
| Tabla 3.3 | Resultados de las corridas con diferentes concentraciones de acetato de zinc a 175 °C. | 39 |
| Tabla 3.4 | Constante de rapidez de reacción. | 44 |
| Tabla 3.5 | Constante de rapidez de reacción para diferentes concentraciones de acetato de zinc. | 47 |



ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 2.1 | Equipo utilizado en la reacción de transesterificación del 2,6 naftalato de di metilo (DMN) con etilen glicol (EG). | 31 |
| Figura 3.1 | Efecto de la actividad catalítica usando diferentes catalizadores. | 40 |
| Figura 3.2 | Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. | 43 |
| Figura 3.3 | Relación de las constantes de rapidez de reacción con la temperatura. | 45 |
| Figura 3.4 | Comportamiento del acetato de zinc a 175 °C con tres diferentes concentraciones. | 46 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|----------------|---|
| PEN | Poli(naftalato de etileno). |
| PET | Poli(tereftalato de etileno). |
| BHEN | 2,6 naftalato de bis hidroxietilo. |
| EG | Etilenglicol. |
| M | Metanol. |
| DMN | 2,6-naftalato de dimetilo. |
| DMT | Tereftalato de dimetilo. |
| TBT | Titanato de tetrabutilo. |
| p-MCHEN | Naftalato de p-metoxi carbonilo 2-hidroxietilo. |



LISTA DE NOMENCLATURA

| | |
|------------------------|---|
| LCP | Liquid chirstal polymer. |
| PM | Peso molecular. |
| k | Constante de velocidad de reacción. |
| k₁ | Constante de velocidad de la reacción de transesterificación. |
| k₂ | Constante de velocidad de la reacción de oligomerización. |
| Nc | Moles de catalizador. |
| Nb | Moles de etilenglicol. |
| m | Relación inicial de EG con los grupos metiléster. |
| V_{DMN} | Volumen molar de DMN. |
| V_{EG} | Volumen molar de etilenglicol. |
| V_M | Volumen molar de Metanol. |



INTRODUCCIÓN

“Estudio cinético de la transesterificación del 2,6-naftalato de dimetilo con etilenglicol empleando diferentes catalizadores para la producción del BHEN, precursor del poli(2,6-naftalato de etileno), PEN”

En esta tesis se analizan con los datos experimentales obtenidos la constante de velocidad de reacción, las mejores condiciones de operación, de acuerdo al mecanismo de reacción, incluyendo en estas la selección del catalizador, la temperatura de reacción y la concentración del catalizador empleado. Siendo el objetivo comparar los datos obtenidos con los mencionados en la literatura.

Se ha tenido gran interés en el estudio de la reacción de transesterificación del naftalato de bis hidroxietilo (BHEN), es decir, la cinética, los catalizadores y todas las variables que pueden afectar como la concentración del catalizador, el tipo de catalizador, temperatura de reacción, etc. , esto es gracias a que el BHEN es el monómero del PEN.

Esto es debido a que en años relativamente recientes se ha desarrollado una intensa actividad de investigación básica y tecnológica en torno a un polímero de la familia de los poliésteres, que aunque es contemporáneo del PET no se le había producido a escala industrial ya a que no se



contaba de manera accesible con la principal materia prima para su producción: 2,6-dialquilnaftalenos, el polímero resultante, conocido como poli(2,6-naftalato de etileno), PEN, (por su nombre en inglés: poly(ethylene 2,6-naphthalate)) manufacturado mediante el mismo proceso industrial que da origen al PET y al que puede sustituir y superar en muchas de sus aplicaciones, pues sus propiedades mecánicas, térmicas y químicas son superiores. Este polímero, combina en su estructura la rigidez de un anillo naftalénico con la flexibilidad de un grupo etilénico de cadena corta, la presencia del anillo naftalénico hace del PEN un plástico superior con respecto al PEN.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se describirán las bases teóricas para la realización del trabajo experimental de la obtención del 2,6-naftalato de bis hidroxietilo (BHEN), tales como: la reacción de transesterificación, la cinética de la reacción, los principales usos del polímero (obtenido a partir de BHEN) y la comparación de dos plásticos industriales, el poli(tereftalato de etileno), PET, y el poli(naftalato de etileno), PEN.

Aunque la demanda del poli(tereftalato de etileno), PET, es muy grande; se desean mejores propiedades mecánicas y térmicas para algunas aplicaciones. Mientras que las poliimididas son superiores en estas propiedades, el principal obstáculo para su uso es el alto costo de su procesamiento. El desarrollo actual del poli(naftalato de etileno), PEN, ha provocado que este cumpla con las expectativas de los dos polímeros, tanto en las propiedades mecánicas como en el bajo costo de producción.

El PEN con un anillo naftalénico rígido y la flexibilidad de un grupo etilénico, no es difícil de procesar y tiene propiedades físicas y mecánicas superiores a las utilizadas con el PET.



| PROPIEDADES | PEN | PET |
|--|------|------|
| Esfuerzo a la tensión (kg/mm ²) | 60 | 45 |
| Modulo de elasticidad (kg/mm ²) | 1800 | 1200 |
| Tg (°C) | 116 | 69 |
| Tm (°C) | 265 | 256 |
| Temperatura de operación(°C) | 155 | 120 |
| Exclusión oligomérica | 2 | 15 |
| Resistencia a la hidrólisis ^A (h) | 200 | 50 |
| Resistencia a la radioactividad ^B (MGY) | 11 | 2 |
| BDV ^C (V/μm) | 400 | 400 |

Tabla 1.1⁽¹⁾ Comparación de las propiedades físicas entre el PEN y PET.

^A manteniendo 60% de elongación a 130 °C en autoclave

^B cantidad de radiación que disminuye la elongación al 50%

^C propiedad eléctrica

A partir de la superioridad física y mecánica del PEN se han encontrado varias aplicaciones para este nuevo polímero. Yamamoto⁽²⁾ informó que las botellas elaboradas con el poli(naftalato de etileno), PEN, presentan una mejor barrera contra la difusión de los gases, transparencia y una resistencia termal arriba de los 110 °C. Teijin Ltd⁽³⁾ produjo fibras de alta calidad, con flexibilidad, tenacidad, resistencia al calor y la abrasión. Y Tahoda⁽⁴⁾ reportó una película multicapa de poliéster para cintas magnéticas con una buena resistencia al calor y dirección en la máquina.



Con la nueva aplicación del PEN en cintas electrónicas⁽⁴⁾ o en cualquier otra aplicación eléctrica⁽⁵⁾ como: los circuitos impresos flexibles clase F, uso en alambraje, membranas tenaces para switches e intercambiadores flexibles; ICI Americana anunció la construcción de plantas para la producción de nuevos desarrollos de películas con PEN. Debido a este gran interés por el desarrollo del PEN, se está investigando la cinética de este nuevo polímero.

1.0 Materias primas principales para la producción del PEN.

Las materias primas básicas para la producción del PEN, por **transesterificación**, son el 2,6-naftalato de dimetilo (DMN) y el etilenglicol (EG), sin embargo, aún no se han desarrollado procesos industriales que permitan la producción del DMN a precios competitivos con el DMT (tereftalato de dimetilo), por lo que el PEN resulta un material más caro que el PET, pero aún con esta desventaja puede sustituir al PET en algunas aplicaciones en virtud de sus excelentes propiedades.

El DMN se obtiene por la oxidación catalítica de 2,6-dialquilnaftalenos^(14,15), siendo el más utilizado el 2,6-naftalato de dimetilo, con la posterior esterificación del diácido obtenido en el paso anterior. El naftaleno también puede convertirse a 2,6-dialquilnaftalenos.



A pesar de que se han realizado extensas investigaciones mediante procesos catalíticos selectivos con zeolitas, empleando olefinas, halogenuros alquílicos como agentes alquilantes⁽¹⁶⁻¹⁸⁾; alcanos cíclicos⁽¹⁹⁾, o mediante procesos de síntesis⁽²⁰⁾ o de isomerizaciones⁽²¹⁾; la principal dificultad para obtener los isómeros β selectivamente, se debe a que: el naftaleno posee ocho átomos de hidrógeno prácticamente equivalentes que pueden ser sustituidos indistintamente por los grupos alquilo, y a las reacciones secundarias que ocurren durante la alquilación, dando como resultado bajos rendimientos del isómero deseado.

Se ha patentado un número importante de procesos para cada una de las etapas de obtención del DMN:

1. Para la oxidación, por ejemplo, se tiene el siguiente conjunto de condiciones de operación:

Disolventes empleados: ácido acético, ácido propiónico, ácido *n*-butírico, ácido isobutírico, ácido *n*-valérico, ácido caproico y agua y mezclas de ellos.

Catalizadores: compuestos de Br, Co o Mn.

Presión: 10-30 kg/cm².

Temperatura: 150-240°C.

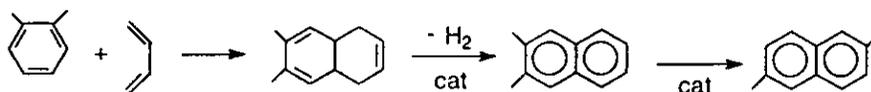
Tanto la presión como la temperatura dependen del tipo de disolvente empleado.

2. La esterificación del diácido 2,6-naftalendicarboxílico se efectúa bajo las siguientes condiciones de operación⁽⁶⁾.



Catalizadores: ácido sulfónico, ácido *p*-toluensulfónico, ácido metanosulfónico, alcóxidos de Ti, Zn, óxidos de Zn, trióxido de molibdeno. Temperatura se fija alrededor de 120°C, la mezcla reaccionante se enfría hasta 20-65°C para cristalizar el DMN formado.

Uno de los procesos más prometedores para la síntesis del 2,6-naftalato de dimetilo es el desarrollado por la Compañía Amoco⁽⁶⁾, que consiste en una adición de Diels-Alder del *o*-xileno y el butadieno, posteriormente se llevan a cabo la deshidrogenación, isomerización y oxidación para llegar al producto deseado (DMN).



El PEN es un poliéster obtenido industrialmente mediante un proceso de dos etapas:

- La policondensación del 2,6-naftalato de dimetilo (DMN) con etilenglicol (EG), con liberación de metanol el cual debe removerse continuamente del medio reaccionante (para evitar el desplazamiento hacia reactivos); en esta etapa se obtiene como principal monómero intermediario al 2,6-naftalato de bis hidroxietilo (BHEN) y algunos de sus oligómeros.



(b) El monómero obtenido en la etapa inicial se policondensa en una segunda etapa en la que se libera etilenglicol y en la que los procesos de difusión de masa revisten una gran importancia.

Al igual que el PET, el PEN también se puede obtener mediante un proceso de **esterificación** directa del ácido 2,6-naftalendicarboxílico pero el inconveniente principal es que no se han desarrollado procesos industriales económicamente atractivos para la obtención del ácido con la pureza requerida (>98%), por esta razón se prefiere llevar a cabo la esterificación del ácido y trabajar con el diéster.

1.1 Catálisis

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que, las velocidades de reacción están sujetas a la influencia de sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química durante la reacción. Esta sustancia se conoce con el nombre de *catalizador*. Básicamente se considera que el catalizador forma un compuesto intermedio con alguno de los reactivos que a su vez, interactúa con los otros reactivos para formar los productos deseados y regenerar el catalizador. De esta manera, el catalizador permite el desarrollo de una reacción a una velocidad mayor siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación que la que se necesita en la reacción no catalizada.



La catálisis se clasifica por lo común en dos clases generales, esto es, reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas. En la primera, el catalizador forma una base homogénea con la mezcla de reacción mientras que en la segunda, dicho catalizador existe como una fase distinta de la mezcla de reacción.

a) *Catálisis homogénea*: se ha observado que las reacciones catalíticas homogéneas se desarrollan ya sea en una fase gaseosa o en una líquida. La mayor parte de las catálisis homogéneas ocurren en fase líquida. La catálisis ácido-base es el tipo de reacción catalítica en fase líquida que se ha estudiado minuciosamente.

En el caso de reacciones catalizadas mayormente con ácido o mayormente con base, la relación entre eficacia del catalizador (en términos de la constante de velocidad) y la fuerza del ácido o la base (constante de ionización) se ha expresado por medio de la ecuación de Brønsted.

$$k = CK^a$$

En donde k representa la constante de velocidad, K es la constante de ionización ya sea del ácido o la base, y C y a son las constantes empíricas gobernadas por el tipo de la reacción, la temperatura y el disolvente.

Además de las catálisis de ácido-base, se conocen otras clases de reacciones catalíticas en fase líquida, y éstas incluyen mecanismos catalizados por varios iones metálicos, muchos de los cuales forman un complejo estable del tipo quelato.



b) *Catálisis heterogénea*: las reacciones catalíticas de este tipo comprenden sistemas con dos o más fases, entre gaseosas, líquidas y sólidas. El catalizador está presente en una fase distinta a la de los reactivos. Las reacciones en fase fluida, catalizadas con sólidos son las más importantes y se desarrollan con mayor frecuencia en los procesos industriales. Se encontrarán ejemplos de catálisis sólidas en gran cantidad de procesos que generan tanto compuestos inorgánicos como orgánicos, por ejemplo: ácidos minerales (HCl, H₂SO₄, HNO₃, etc.), amoníaco, metanol, petroquímicos y polímeros sintéticos superiores. Vale la pena mencionar que la producción de compuestos petroquímicos en los que los catalizadores sólidos desempeñan papeles claves en diversas reacciones incluyendo la polimerización, isomerización, aromatización y la deshidrogenación.

Existen tres constituyentes principales en la preparación de un catalizador heterogéneo característico: el soporte o portador, el agente activo del catalizador y los promotores que a menudo se utilizan.

A) Soporte o portador: los materiales utilizados con frecuencia son sólidos porosos con áreas superficiales totales elevadas (interna y externa), que proporcionan altas concentraciones de sitios activos por unidad de peso de catalizador. Estos materiales incluyen alúminas sílices y aluminosilicatos activados. El área superficial total disponible de estos materiales varía no sólo de acuerdo con su estructura cristalina sino además con el método de preparación del catalizador. El soporte del catalizador puede acrecentar la función del agente del catalizador



B) Agente activo del catalizador: este es el principal constituyente responsable de la función catalítica e incluye metales, semiconductores y aisladores. En general, el agente activo debe prepararse mediante una o más de las diferentes etapas de procesamiento químico, como por ejemplo: precipitación, lixiviación, descomposición térmica y fusión térmica. Para catalizadores que requieren soporte, el agente procesado así se deposita sobre el soporte por medio de rocío o inmersión, seguido de una etapa de secado, calcinación y en caso necesario, reactivación por métodos como la reducción o la oxidación.

C) Promotores: los compuestos que se agregan para mejorar la función física o química del catalizador se llaman promotores. Estos compuestos se pueden incorporar al catalizador en cualquier etapa de su procesamiento químico. En algunos casos, los promotores se agregan en el transcurso de la reacción. Un ejemplo característico de un promotor físico es el Al_2O_3 , que se agrega al catalizador de hierro para la síntesis de amoníaco, con objeto de evitar el crecimiento del agente activo (cristales de hierro). Los promotores químicos aumentan por lo general la actividad del agente del catalizador, pero ciertos promotores se agregan para retardar reacciones laterales indeseables.

Las velocidades de transesterificación de un diéster con un diol en presencia de varios compuestos organometálicos^(11,12) como catalizadores, son determinados cuantitativamente por la cantidad de metanol producido. Esto es demasiado simple como significado de evaluación pero insuficiente para correlacionar la actividad catalítica con el mecanismo de reacción.



Lo más importante en el mecanismo catalítico de la transesterificación es la integración entre el complejo metálico y la carga negativa del oxígeno en el grupo carbonilo del éster. El valor de la carga eléctrica del ion metálico, la fuerza del enlace entre el oxígeno y el ion son factores que gobiernan la actividad catalítica de los compuestos metálicos.

Como se ve en la *tabla 1.2* la constante de velocidad de reacción en la transesterificación catalítica del 2,6-naftalato de dimetilo (DMN) con etilenglicol (EG) son mucho menores a aquellas con tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG), excepto para el Na^{+1} y el Ca^{+2} . Las razones pueden ser:

- El efecto de resonancia en el anillo naftalénico, es más fuerte que en el anillo bencénico.
- El efecto estérico en el anillo naftalénico es mayor que en el anillo bencénico.

Para sales metálicas muy básicas, como el acetato de sodio y el acetato de calcio, la constante de rapidez de reacción es demasiado grande en las etapas iniciales, pero decrece rápidamente al avanzar la reacción. Una posible causa del decremento de la basicidad en la mezcla reaccionante; es que en las sales altamente básicas, en la transesterificación del DMN con etilenglicol, se forman grupos carbonilos como resultado de una reacción paralela.



| Especie metálica | k (L ² mol ⁻² min ⁻¹) | |
|------------------|---|-----------------------|
| | <u>PEN</u> | <u>PET</u> |
| Pb ²⁺ | 6.97 | 14.5 |
| Zn ²⁺ | 6.47 | 14.5 |
| Co ²⁺ | 1.7*10 ⁻¹ | 6.78 |
| Mg ²⁺ | 1.4*10 ⁻¹ | 4.18 |
| Ni ²⁺ | 7.9*10 ⁻¹ | --- |
| Sb ³⁺ | 5.3*10 ⁻¹ | 8.14*10 ⁻¹ |
| Ca ²⁺ | 3.47 | 7.96*10 ⁻¹ |
| Na ⁺ | 2.0 | 1.34*10 ⁻¹ |

TABLA 1.2⁽¹⁰⁾ Constante de rapidez (k) en la transesterificación del DMN y DMT
Con varios catalizadores de acetatos metálicos

Un parámetro de evaluación de la actividad catalítica⁽¹⁴⁾ de las especies metálicas es la basicidad, por lo menos en la etapa inicial de la reacción. Las investigaciones previas en la transesterificación del DMN con etilenglicol⁽¹³⁾ donde la electronegatividad de cada especie metálica fue propuesta como un factor de evaluación de la actividad catalítica no es enteramente satisfactorio por las siguientes razones:

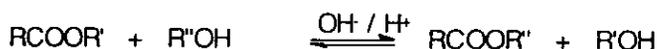
- La actividad catalítica cambia con el reactante, y la electronegatividad presenta valores uniformes sin depender de los reactivos.
- La electronegatividad no sigue el cambio de la valencia en la especie metálica.



1.2 Cinética de la reacción de transesterificación del DMN con EG

1.2.1 Reacción de transesterificación

En la esterificación de un ácido, un alcohol puede actuar como un agente nucleofílico, y en la hidrólisis de un éster el alcohol es desplazado. Sabiendo esto no es de sorprenderse que se encuentre un alcohol capaz de desplazar a otro alcohol. A esta alcoholólisis se le da el nombre de transesterificación.



Esta reacción corresponde a un intercambio reversible de grupos alcoholilos. Este proceso tiene ya lugar a la temperatura ordinaria bajo la influencia catalítica de un poco de alcoholato sódico.

El grupo alcóxido de los ésteres es también muy lábil, por cuyo motivo los ésteres constituyen una materia prima excelente para numerosas transformaciones que, o bien no son practicables con los ácidos carboxílicos libres o lo son difícilmente. Por la acción del sodio sobre la disolución hirviente de los ésteres en alcohol etílico o amílico se originan los alcoholes primarios:



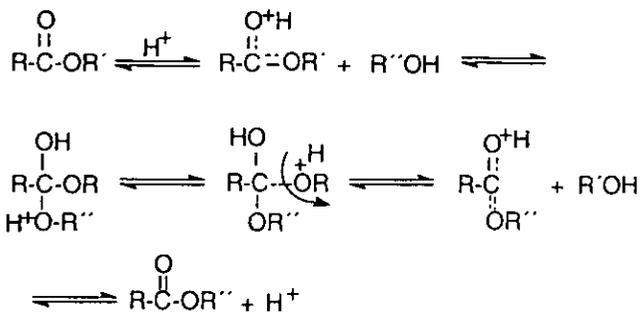
La transesterificación es una reacción de equilibrio. Para desplazar el equilibrio hacia la derecha, es necesario un gran exceso de alcohol el cual se convertirá en éster, o bien eliminar algún producto que se forme en la mezcla reaccionante.

Los ésteres son líquidos incoloros, algunos más ligeros que el agua no miscibles en ella y de reacción neutra. Poseen generalmente un olor muy agradable a frutas y por ello se preparan industrialmente como esencias de frutas. Otros ésteres, además tienen importancia técnica como disolventes.

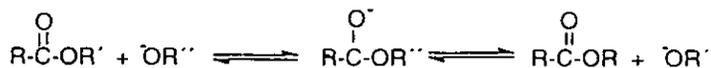
1.2.2 Mecanismo de reacción

La transesterificación es catalizada por un ácido tal como el sulfúrico (H₂SO₄) o el clorhídrico (HCl). El mecanismo de ambas reacciones es exactamente análogo.

Para la transesterificación catalizada con un ácido tenemos:

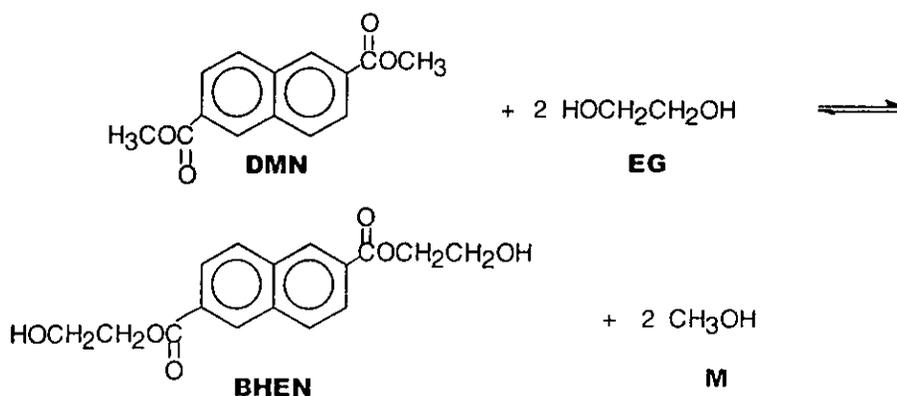


Para la reacción catalizada con una base, en la cual interviene un grupo alcóxido:



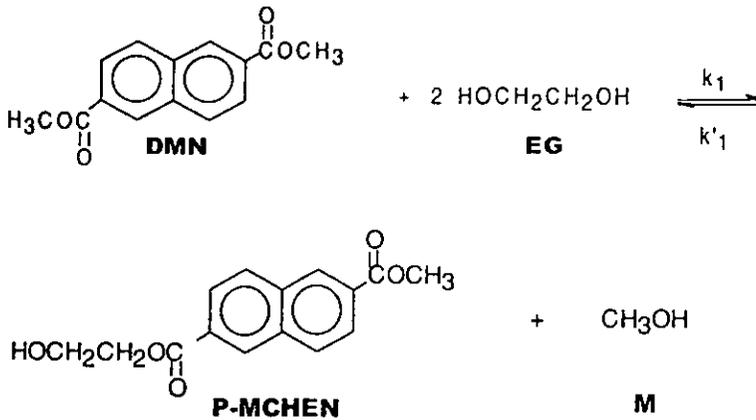
El proceso de transesterificación es generalmente el preferido para la manufactura del PEN, y varios estudios preliminares confirman que es el mejor método de producción. Aunque hay muchos estudios cinéticos del proceso poliéster, no hay ninguno concerniente a la cinética de transesterificación entre el 2,6-naftalato de dimetilo (DMN) y el etilenglicol (EG).

La transesterificación del 2,6-naftalato de dimetilo con etilenglicol es representada por la siguiente reacción, donde se produce el 2,6-naftalato de bis hidroxietilo y el metanol.

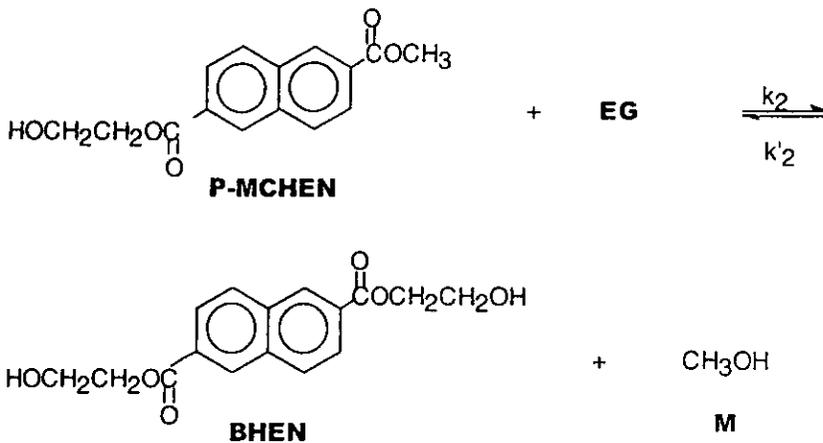


El proceso de formación del BHEN se considera en dos pasos consecutivos. El primero es la formación del naftalato de p-metoxi carbonilo 2-hidroxi etilo (PMCHEN) el cual reacciona después con otra molécula de EG produciéndose así el BHEN, las reacciones son las siguientes:

A)



B)



Un problema importante en el tratamiento de la cinética de la reacción de transesterificación es la diferencia entre las constantes de rapidez de reacción del primer paso en relación con la reactividad del grupo metiléster del DMN y en el segundo paso relacionado con la reactividad del grupo metiléster del p-MCHEN.

Challa⁽⁷⁾ y Tomita-Iida⁽⁸⁾ reportan que ambas constantes k_1 y k_2 son esencialmente las mismas, por otra parte Peebles y Wagner⁽⁹⁾ reportan una diferencia. De experimentos con modelos compuestos Chun-Shan⁽¹⁰⁾ reporta que la diferencia es despreciable, por lo que la formación del BHEN se ve simplemente como la reacción del grupo hidroxilo del EG.

Para la simplificación del modelo cinético se asumen:

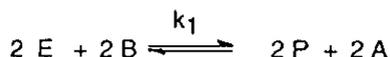
- La reacción reversible es despreciable debido a la eliminación del metanol producido.
- Debido a esto, el decremento de volumen provocado produce una constante corrección de los volúmenes de los reactivos (DMN y EG) en el sistema.
- El orden de reacción con respecto a los reactivos y catalizadores es de uno.

El orden de reacción es determinado experimentalmente por Fontana⁽¹¹⁾ en donde se reporta que la reacción es de tercer orden con respecto a los dos reactivos (DMN y EG) y el catalizador.



El análisis del posible intercambio éster y de las reacciones de transesterificación en la producción del 2,6-naftalato de bis hidroxietilo (BHEN) a partir del 2,6-naftalato de dimetilo y el etilenglicol lleva a la conclusión que las reacciones de oligomerización no se llevan a cabo significativamente⁽²¹⁾ a 185°C y con sales de zinc, plomo y calcio como catalizadores.

A partir de la información⁽⁶⁾ de que los grupos metiléster del DMN tienen la misma reactividad es posible el análisis de las especies moleculares y el sistema de reacción se reduce a:



Donde E y P son grupos metiléster y 2 hidroxietilo, y A el metanol producido.

El modelo cinético para la rapidez de reacción de los grupos metiléster está dado por:

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = 2k_1 \frac{N_c N_e N_b}{V V V} \quad \text{ec.1}$$

Donde N_c es la cantidad de catalizador en moles, N_e son los equivalentes de los grupos metiléster, N_b las moles de etilenglicol y k_1 esta definido en termino de los equivalentes de los grupos hidroxilo y metiléster.



Los balances de materia de la reacción son:

$$Ne = Ne_0(1 - x) \quad ec.2$$

$$Nb = Nb_0(M - x) \quad ec.3$$

$$Nm = Ne_0x \quad ec.4$$

Donde x es la conversión de los grupos metiléster, M es la relación inicial de EG con los grupos metiléster ($M = Nb_0/Ne_0$), y Nm es la cantidad de metanol producida en moles. Siendo M menor o igual a uno.

El volumen de reacción V esta definido por:

$$V = V_n(1 - Ex) \quad ec.5$$

$$E = (V_n - V_f) / V_n \quad ec.6$$

Donde E es la variación del volumen, V_n es el volumen inicial y V_f el final, es decir, a una conversión completa de los grupos metiléster.

Los volúmenes al cero y cien por ciento de conversión esta dados por:

$$V_0 = V_{DMT} \frac{Ne_0}{2} + V_{EG} Nb \quad ec.7$$

$$V_f = V_n - V_m Ne_0 \quad ec.8$$

Donde V_{DMT} , V_{EG} , y V_m son los volúmenes molares del DMT, EG y metanol, respectivamente⁽¹¹⁾.

Usando las ecuaciones 2, 3, 4 el modelo de la ecuación 1 se transforma en⁽¹⁵⁾:



$$\frac{dx}{dt} = k_a C e_0 \frac{(1-x)(M-x)}{(1-Er)^2} \quad \text{ec.9}$$

Donde $k_a = 2k_1 Nc/V_0$. La expresión de rapidez de la ecuación 1 y 9 esta referida al modelo de grupos metiléster.

1.3 Análisis de la oligomerización

La reacción de oligomerización es un paso importante, ya que la presencia de los oligómeros ayuda a disminuir los monómeros producidos durante la primera etapa y la volatilización de estos mismos en las siguientes etapas (realizadas al vacío) del proceso de producción del elastómero copoli(naftalato de etileno de poli(oxietileno)).

Se busca un perfil de temperaturas óptimo para así tener control en:

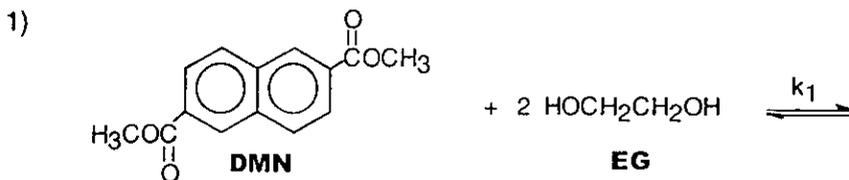
- La formación de los subproductos, los cuales provocan notables cambios en las propiedades físicas del producto final.
- Una mejor producción del BHEN.

El número promedio de oligómeros es función de la temperatura final y la velocidad de calentamiento aplicada. En la reacción de transesterificación es necesario remover la cantidad de metanol producido constantemente para así obtener una alta conversión de DMN.



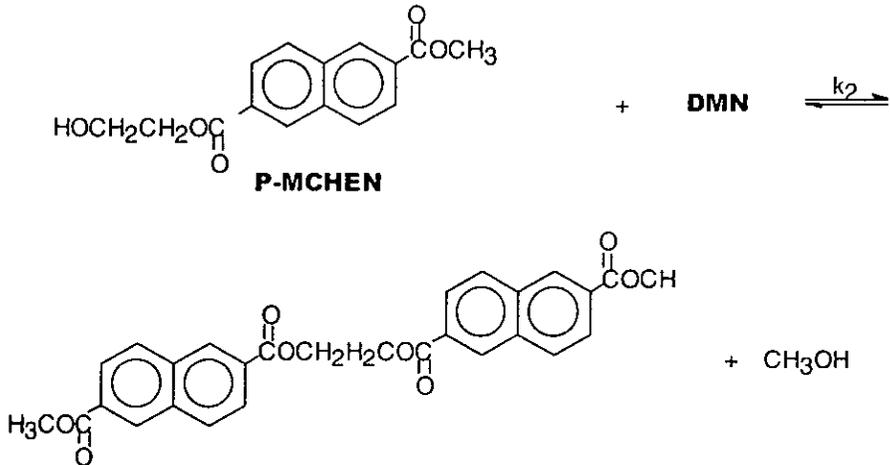
En 1959, Peebles y Wagner⁽⁹⁾ reportaron que las reactividades de los grupos finales de hidroxietilo y para el EG y MHET son iguales ($k_1=k_2$) y la reactividad del grupo metiléster en el DMT es tres veces mayor a la reactividad del mismo grupo en MHET. En 1968, Fontana⁽¹¹⁾ sugirió que la reactividad de los grupos hidroxilos del EG es dos veces mayor a la del MHET ($k_1=2k_2$). Yamanis⁽¹⁵⁾ estudio la reacción de transesterificación y determinó basándose en los resultados obtenidos (usando el método integral) que durante esta reacción. La oligomerización del DMN con MHEN no es significativa ($k_1 \gg k_2$). En 1981, Ravindranath⁽²⁶⁾ comparó el avance de la reacción para valores de $k_2/2k_1=0.005$ y $k_2/2k_1=0.25$ y observaron que entre este rango no hay un cambio significativo en el avance de reacción. Hasta ahora el estudio más reciente⁽²⁷⁾ reporta que la relación de constantes $K=k_2/2k_1=0.5$ da el mejor arreglo experimental en los datos experimentales de metanol y concluye que los oligómeros pueden ser producidos a más de 30% en peso para EG/DMN=3 y 70% en peso para EG/DMN=1. Por lo que se ve que la relación de constantes, K, puede ser función de por lo menos tres variables: la naturaleza del catalizador, la relación molar de los reactivos y la geometría del reactor.

El esquema de reacción de oligomerización es la siguiente:





2)



El modelo cinético esta basado en la hipótesis de que las reactividades sean iguales, dando así las siguientes suposiciones:

- La reactividad de los grupos metiléster en el DMN, MHEN y en el oligómero es la misma.
- La reactividad de los grupos hidroxietilo en el MHEN, BHEN y en el oligómero es la misma, pero diferente a aquella en el grupo del EG.



El modelo cinético de la transesterificación del DMN con EG consiste en resolver las ecuaciones diferenciales⁽²⁰⁾ A, B, C, las cuales describen la desaparición del EG y la formación del p-MCHEN y del metanol (M).

$$\begin{aligned} \frac{dEG}{dt} &= -2k_1(Em) \frac{EG}{V1} && \text{ec. A} \\ \frac{dEg}{dt} &= 2k_1(Em) \frac{EG}{V1} - k_2(Em) \frac{EG}{V1} && \text{ec. B} \\ \frac{dM}{dt} &= 2k_1(Em) \frac{EG}{V1} + K_2(Em) \frac{EG}{V1} && \text{ec. C} \end{aligned}$$

Donde Em y Eg son los equivalentes de los grupos metilo y 2-hidroximetilo respectivamente, DMN y M son las moles de DMN y metanol respectivamente; V1 es el volumen de la mezcla reaccionante.

1.4 Propiedades del PEN

En los últimos años, se han publicado un número importante de investigaciones acerca del PEN, sus mezclas y/o copolímeros (principalmente con el PET), con el objeto de producir un copolímero o una mezcla de polímeros que combine las excelentes propiedades térmicas, mecánicas, químicas, de barrera, resistencia a la luz ultravioleta y los bajos costos de producción del PET. Siendo la finalidad: producir un material económicamente atractivo pero, con mejores propiedades que el PET. Estas investigaciones han orientado principalmente hacia las siguientes áreas:



a) Caracterización del PEN, sus mezclas y copolímeros: diversos estudios espectroscópicos se ha llevado a cabo, con la finalidad de desentrañar sus estructuras moleculares, sus grados de cristalinidad y relacionar estas con las propiedades macroscópicas de estos materiales. En el caso de las mezclas y copolímeros, estos normalmente se obtienen mediante inyección o extrusión reactivas de los materiales poliméricos individuales (PET y PEN), sin embargo, la extensión de la reacción de transesterificación entre los dos polímeros está íntimamente relacionada con las propiedades observables del material resultante, tales como: grado de cristalinidad, propiedades físicas y químicas y la transparencia del copolímero o mezcla obtenida, se sabe que mezclas de PEN y PET con un por ciento en peso de PEN entre 50 y 80 %, presentan un impermeabilidad al oxígeno de aproximadamente la mitad que las correspondientes al PET, sin embargo la inmiscibilidad del PEN en PET dio como resultado un alto grado de opacidad en el producto debido a la insuficiente transesterificación entre ambos polímeros⁽²⁷⁾.

b) Determinación de la morfología y propiedades físicas y químicas del PEN, sus mezclas y copolímeros. Independientemente de que el PEN posee excelentes propiedades mecánicas como plástico de ingeniería, se han desarrollado investigaciones mezclando PEN con polímeros líquidos cristalinos (LCP) termotrópicos, mejorando notablemente algunas de sus propiedades mecánicas como: la resistencia a la tensión y a la flexión. Se encontró que la magnitud de la mejoría observada está en función del contenido de LCP, mezclas con más del 60% en peso de LCP presentaron



una resistencia a la tensión superior a la de LCP y PEN puros⁽²⁸⁾, esto sugiere el desarrollo in situ de un nuevo compuesto que actúa sinérgicamente. Este descubrimiento abre amplias posibilidades para producir materiales de ingeniería con características específicas para usos determinados, mediante el mezclado de LCP y una matriz polimérica más flexible con la finalidad de reforzar la matriz o mejorar su estabilidad dimensional.

Tomando en cuenta que el PEN es considerado un material que puede sustituir al PET en la mayoría de las aplicaciones, no resulta sorprendente que se haya desarrollado una intensa investigación de las propiedades físicas y químicas de este polímero⁽¹⁷⁾, tendientes a una caracterización que permita conocer la magnitud de estas propiedades y establecer usos que pueda sustituir, así como la exploración de nuevas aplicaciones.

En la *tabla 1.3* se presentan las propiedades del PEN más importantes reportadas comparadas con las del PET.

Sin embargo, poco se ha publicado referente a la cinética de las principales reacciones de la síntesis del PEN, así como de las reacciones de degradación que se presentan durante el proceso. Se ha demostrado^(9, 11) que los valores de las constantes de velocidad de la transesterificación del DMN con etilenglicol y varios catalizadores son menores que aquellos reportados para la transesterificación de DMT.



Esto puede atribuirse, entre otros, a los siguientes factores:

1. Los efectos de resonancia del anillo naftalénico son mayores que los correspondientes al bencénico, por lo tanto, el intermediario formado a partir del ataque nucleofílico del grupo carbonilo resulta más estable en el naftaleno que en el benceno y por consiguiente la reacción procede más lentamente.
2. Los impedimentos estéricos del anillo naftalénico son también superiores a los del anillo bencénico.

| PROPIEDAD | PEN | PET |
|--|------|-------|
| Módulo de Young (Mpa) | 5000 | 3800 |
| Temperatura de transición vítrea (°C) | 121 | 78 |
| Resistencia térmica (°C) | 160 | 120 |
| Permeabilidad al O ₂ (g/m ² , 24hr) | 0.8 | 2.1 |
| Resistencia a la hidrólisis (hr) | 200 | 50 |
| Resistencia a la radiación | 11 | 2 |
| Esfuerzo a la tensión (Mpa) | 265 | 190 |
| Elongación a la ruptura (%) | 80 | 140 |
| Encogimiento térmico (%. 150°C) | 0.9 | 1.5 |
| Resistencia a la tensión (kg/cm ²) | 60 | 40 |
| Permeabilidad al vapor (g/m ² , 24hr) | 6.7 | 21.30 |
| Permeabilidad al CO ₂ (g/m ² , 24hr) | 3.7 | 13 |
| Absorción de humedad (%) | 0.3 | 0.40 |
| Temperatura de fusión(°C) | 265 | 255 |

Tabla 1.3 Principales propiedades físicas del PEN y PET.



CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán las técnicas experimentales, los reactivos y el material empleado para la obtención del 2,6-naftalato de bis hidroxietilo, BHEN. Siendo las dos técnicas utilizadas las siguientes:

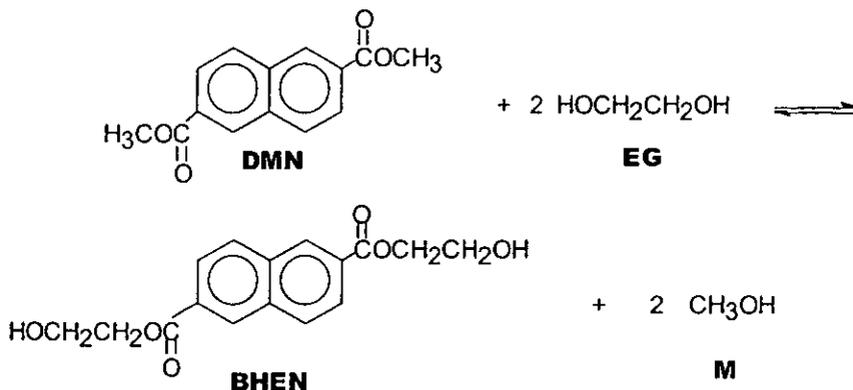
A) Técnica no isotérmica, donde se comparan 4 diferentes catalizadores (acetato de zinc, acetato de litio, óxido de molibdeno y TBT) a una misma concentración, eligiendo así el mejor catalizador.

B) Técnica isotérmica, con el mejor catalizador obtenido de la técnica anterior, se hacen tres corridas con la misma cantidad de éste, a tres diferentes temperaturas. Después con una temperatura específica se varía la cantidad de catalizador.

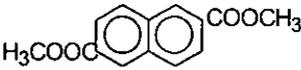


2.1 Reactivos utilizados

De acuerdo a la reacción efectuada, que es la siguiente:



Los reactivos utilizados fueron:

| NOMBRE | FORMULA | PM (g/mol) |
|---|---|---------------|
| 2,6-naftalato de dimetilo (Amoco Chemical) |  | 244.25 |
| Etilenglicol (J.T.Baker) | OH-CH ₂ -CH ₂ -OH | 62 |
| Acetato de zinc | (CH ₃ CO ₂) ₂ Zn·2H ₂ O | 219 |
| Acetato de litio | CH ₃ CO ₂ Li·2H ₂ O | 102 |
| Oxido de molibdeno | MoO ₃ | 154 |
| Titanato de tetra butilo | Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄ | 340 |



2.2 Equipo

El equipo utilizado para la producción del naftalato del bis hidroxietilo, BHEN, es el siguiente:

- Mantilla eléctrica de 500 ml.
- Reostato
- Agitador mecánico
- Columna empacada. Para la segunda técnica sé omitió
- Refrigerante
- Probeta graduada como recolector

El equipo montado se muestra en la figura 2.1.



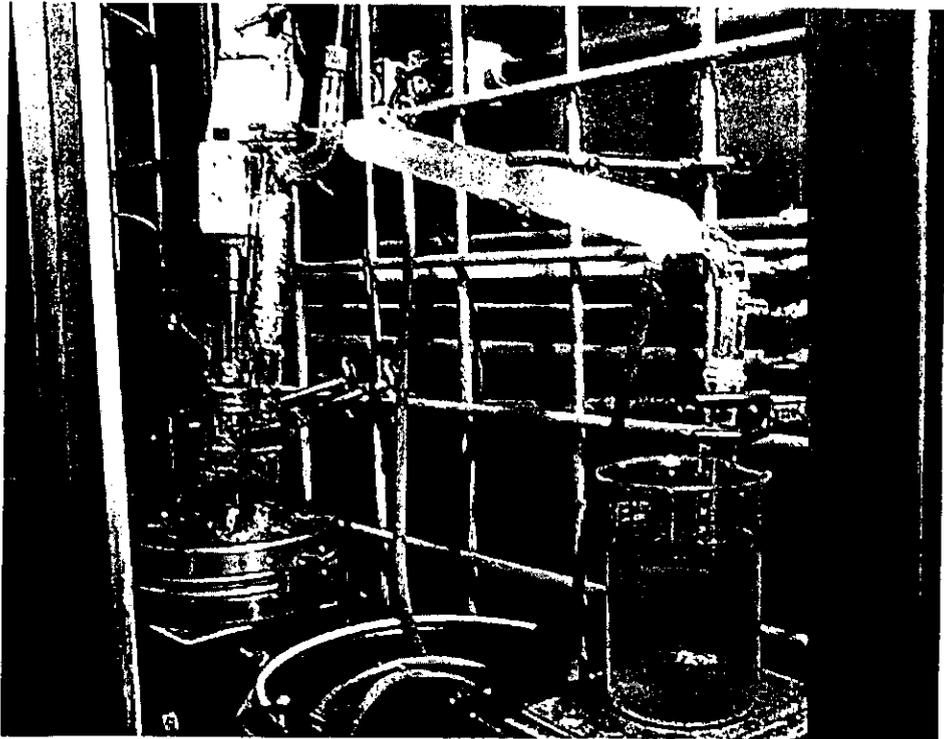


Figura 2.1 Equipo utilizado en la reacción de transesterificación del 2,6-naftalato de dimetilo (DMN) con etilenglicol (EG)



2.3 Técnica no isotérmica

El procedimiento seguido fue el siguiente:

1. Se monta el equipo como se mostró en la figura anterior.
2. Se pesa las cantidades estequiométricas de los reactivos y el catalizador.
3. Se introduce el 2,6-naftalato de dimetilo (DMN), el etilenglicol (EG) y el catalizador correspondiente al reactor.
4. Empezar a calentar.
5. Se alimenta el flujo de nitrógeno (N_2).
6. Una vez que esta fundida la mezcla se empieza la agitación mecánica.
7. A partir de que cae la primera gota al recolector, cada 15 minutos se toma la lectura de los mililitros de metanol liberado y se reporta la temperatura.
8. Una vez alcanzada la conversión deseada, se apaga el equipo y se desmonta.

Las cantidades estequiométricas se muestran en la tabla 2.1:



| REACTIVO | MOLES | GRAMOS |
|-------------------------------|---------------------|---------|
| 2,6-naftalato de dimetilo | 0.25 | 61 |
| Etilenglicol | 0.50 | 31 |
| Acetato de zinc | $7.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.0137 |
| Acetato de litio | $7.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.00495 |
| Oxido de molibdeno | $7.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.0115 |
| Titanato de tetrabutilo (TBT) | $7.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.0255 |

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la producción del naftalato de bis hidroxietilo (BHEN)

2.4 Técnica isotérmica

Esta técnica es similar a la anterior, con la diferencia que se agrega el catalizador cuando se haya alcanzado la temperatura deseada. Aquí debido a que se utilizó reostato, se debe estar siempre pendiente de cualquier variación de temperatura mostrada, para así mantener la reacción a una misma temperatura.

1-Las temperaturas utilizadas fueron 165 °C, 175 °C y 180 °C, estas corridas se realizaron a 15×10^{-5} moles de acetato de zinc, aquí se mantuvo constante la temperatura mediante el cuidadoso control del reostato, el cuál está conectado en serie con la chaqueta de calentamiento. La máxima posible fue la de 180 °C debido a que el etilenglicol empieza a ebulir a esta temperatura en la Cd. de México



Las cantidades utilizadas en esta sección fueron:

| REACTIVO | MOLES | GRAMOS |
|---------------------------|----------------------|--------|
| 2,6-naftalato de dimetilo | 0.25 | 61 |
| Etilenglicol | 0.50 | 31 |
| Acetato de zinc | $15 \cdot 10^{-5}$ | 0.014 |
| Acetato de zinc | $7.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.007 |
| Acetato de zinc | $22.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.021 |

Tabla 2.2 Cantidades de acetato de zinc

1-La comparación de las tres diferentes concentraciones de acetato de zinc se realizó con una temperatura de reacción de 175 °C.



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Una vez concluidas las reacciones y con los datos experimentales se obtuvo la cinética de la reacción de transesterificación, usando acetato de zinc como catalizador, a tres diferentes temperaturas (165 °C, 175 °C y 180 °C) y a una misma concentración, dicha concentración fue de 15×10^{-5} moles de catalizador.

También se analizó la cinética de este mismo catalizador (acetato de zinc) a 175 °C con tres diferentes concentraciones, 7.5×10^{-5} moles, 15×10^{-5} moles y 22.5×10^{-5} moles de acetato de zinc/mol DMN, para así poder comprobar que la velocidad de reacción depende de la concentración de catalizador.

La comparación de los cuatro diferentes catalizadores se efectuó al analizar el mayor volumen obtenido en el menor tiempo. Se puede ver que el TBT cumple mejor con estas características, pero debido a que el acetato de zinc está reportado en la literatura⁽¹⁰⁾, este se tomó como referencia.



3.1 Resultados

A) Técnica no isotérmica

Se realizaron cuatro corridas diferentes con cuatro diferentes catalizadores, los cuales fueron: acetato de zinc, óxido de molibdeno, acetato de litio y titanato de tetrabutilo (TBT).

Los datos experimentales obtenidos de volumen de metanol (ml) y tiempo de reacción (min) a una misma concentración (15×10^{-5} moles de catalizador / mol DMN) se reportan en la *tabla 3.1*:

B) Técnica isotérmica

Para la cinética del acetato de zinc se efectuaron cinco corridas de las cuales 3 fueron con 15×10^{-5} moles de catalizador a tres diferentes temperaturas y las otras dos a $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ con dos diferentes concentraciones de catalizador.

Los resultados de las corridas con concentración constante de catalizador a, $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ se muestran en la *tabla 3.2*.

Para las corridas efectuadas a $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, con diferentes concentraciones de catalizador (7.5×10^{-5} moles, 15×10^{-5} moles, 22.5×10^{-5} moles de acetato de zinc/mol DMN) los datos experimentales se encuentran en la *tabla 3.3*.



| TIEMPO t (min) | Acetato de litio V1 (ml) | Oxido de molibdeno V2 (ml) | Acetato de zinc V3 (ml) | TBT V4 (ml) |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 0.5 | 2 | 4 | 6 |
| 30 | 1 | 3.5 | 8.2 | 11.5 |
| 45 | 2 | 4.5 | 13 | 16 |
| 60 | 2.5 | 5 | 17 | 20 |
| 75 | 3 | 6 | 20.5 | 24 |
| 90 | 4 | 6.5 | 24 | 27.5 |
| 105 | 4.5 | 7 | 27 | 30.5 |
| 120 | 5 | 8 | 30 | 33.5 |
| 135 | 5 | 8.3 | 33 | 36.5 |
| 150 | 5 | 8.5 | 34.5 | 39 |
| 165 | 5 | 9 | 36 | 40 |
| 180 | 5 | 9.5 | 36 | 41 |
| 195 | 5 | 9.5 | 36 | 41 |

Tabla 3.1 Resultados de las corridas con 15×10^{-5} moles
de los diferentes catalizadores



| Temperatura 165 °C | |
|--------------------|--------------|
| Tiempo (min) | Volumen (ml) |
| 0 | 0 |
| 10 | 1.8 |
| 20 | 3.2 |
| 30 | 4.4 |
| 40 | 5.4 |
| 50 | 6.4 |
| 60 | 7.2 |
| 70 | 7.9 |
| 80 | 8.5 |
| 90 | 9 |
| 100 | 9.4 |
| 110 | 9.7 |
| 120 | 10 |
| 130 | 10.2 |
| 140 | 10.4 |
| 150 | 10.55 |
| 160 | 10.7 |
| 170 | 10.76 |
| 180 | 10.8 |

| Temperatura 175 °C | |
|--------------------|--------------|
| Tiempo (min) | Volumen (ml) |
| 0 | 0 |
| 10 | 3.5 |
| 20 | 5.3 |
| 30 | 6.7 |
| 40 | 7.8 |
| 50 | 8.8 |
| 60 | 9.6 |
| 70 | 10.3 |
| 80 | 11 |

| Temperatura 180 °C | |
|--------------------|--------------|
| Tiempo (min) | Volumen (ml) |
| 0 | 0 |
| 10 | 5.5 |
| 20 | 8.4 |
| 30 | 10.4 |
| 40 | 12 |

Tabla 3.2 Resultados de 3 temperaturas diferentes
con 15×10^{-5} moles de acetato de zinc



| 22.5x10⁻⁵ moles | | 15x10⁻⁵ moles | | 7.5x10⁻⁵ moles | |
|-----------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|
| Tiempo (min) | Volumen (ml) | Tiempo (min) | Volumen (ml) | Tiempo (min) | Volumen (ml) |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 3.5 | 10 | 2.4 | 10 | 1.8 |
| 20 | 5.3 | 20 | 3.7 | 20 | 3.2 |
| 30 | 6.7 | 30 | 5.1 | 30 | 4.4 |
| 40 | 7.8 | 40 | 6.3 | 40 | 5.4 |
| 50 | 8.8 | 50 | 7.2 | 50 | 6.4 |
| 60 | 9.6 | 60 | 7.9 | 60 | 7.2 |
| 70 | 10.3 | 70 | 8.7 | 70 | 7.9 |
| 80 | 11 | 80 | 9.2 | 80 | 8.5 |
| 90 | 11.5 | 90 | 9.7 | 90 | 9 |
| 100 | 12 | 100 | 10.4 | 100 | 9.4 |
| 110 | 12.4 | 110 | 10.6 | 110 | 9.7 |
| 120 | 12.8 | 120 | 10.7 | 120 | 10 |
| 130 | 13.2 | 130 | 11 | 130 | 10.2 |
| 140 | 13.4 | 140 | 11.1 | 140 | 10.4 |
| 150 | 13.6 | 150 | 11.4 | 150 | 10.55 |
| 160 | 13.85 | 160 | 11.6 | 160 | 10.7 |
| 170 | 14 | 170 | 11.7 | 170 | 10.76 |
| 180 | 14.1 | 180 | 11.8 | 180 | 10.8 |

Tabla 3.3 Resultados de las corridas con diferentes concentraciones de acetato de zinc a 175 °C.



3.2 Análisis de resultados

A) Técnica no isotérmica

A partir de los datos experimentales de la página 37, se obtiene la *figura 3.1*, en donde los subíndices, l, o, z, t, corresponden al acetato de litio, óxido de molibdeno, acetato de zinc y titanato de tetrabutilo (TBT), respectivamente.

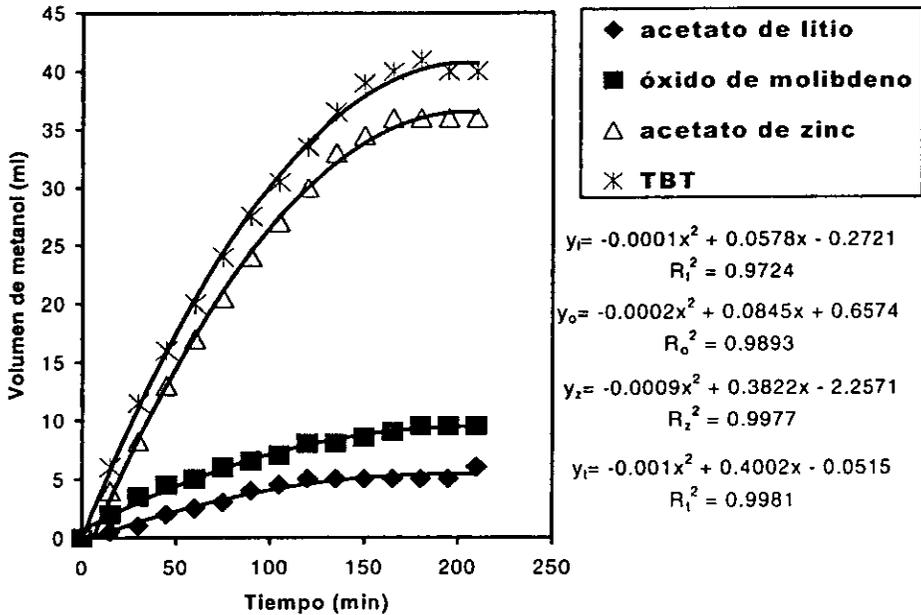


Figura 3.1 Efecto de la actividad catalítica usando diferentes catalizadores



Como podemos observar en la *figura 3.1* el acetato básico de litio tiene una actividad catalítica menor al acetato de zinc, ya que se obtuvieron 6 ml de metanol en 210 min (3h 30 min). Los mililitros generados, condensados y recolectados de metanol proporcionan el avance de la reacción.

La actividad catalítica se ve afectada en la reacción de transesterificación por la naturaleza del catalizador, que en este caso es la acidez de la sal metálica y su electronegatividad^(8,12,13). Como se ve el óxido de molibdeno tuvo un rendimiento bajo ya que éste no es soluble en etilenglicol, es decir, pertenece (en este medio de reacción) a un catalizador heterogéneo.

Los resultados obtenidos eran esperados, ya que en la literatura¹⁰ se ve que el acetato de zinc para esta reacción es el más eficiente de las especies organometálicas, provocando así, un mayor volumen en menos tiempo. Como se dijo anteriormente, el TBT tiene mayor actividad catalítica a comparación de los otros tres catalizadores, pero debido a que no se encuentra reportado en la literatura⁽⁸⁾ se utilizó el acetato de zinc para la técnica isotérmica, ya que así es posible cumplir con el objetivo, el cual es comparar los resultados obtenidos con los reportados en la literatura.

La reacción de oligomerización se puede llevar a cabo debido⁽²⁰⁾ a la alta temperatura de reacción, al catalizador y al tiempo en que se tenga la mezcla reaccionante en el reactor. Debido a esto se analizó la cinética de cada catalizador para el caso de oligomerización.



Los resultados se muestran en la *tabla 3.4*, a partir de esta tabla podemos obtener las ecuaciones de cinética de la reacción intercambio éster. Siendo estas:

$$\ln k_1 = - \frac{A_1}{T} + E_1$$

$$\ln k_2 = - \frac{A_2}{T} + E_2$$

| | Acetato de litio | Oxido de molibdeno | Acetato de zinc | TBT |
|--|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| A_1 (L mol ⁻¹ min ⁻¹) | 1.02979x10 ⁶ | 1.3956x10 ⁶ | 1.5979x10 ⁶ | 1.62271x10 ⁶ |
| E_1 (Cal mol ⁻¹) | 10.5659 | 15.0901 | 25.1682 | 27.3341 |
| A_2 (L mol ⁻¹ min ⁻¹) | 1.0219x10 ⁶ | 1.2989x10 ⁶ | 1.4297x10 ⁶ | 1.5219x10 ⁶ |
| E_2 (Cal mol ⁻¹) | 8.8289 | 14.9154 | 23.5602 | 26.8976 |

Tabla 3.4 Cinética de la reacción intercambio éster a una misma relación de constantes K=0.5

Como se ve, la energía de activación (E_2) en la segunda reacción es menor en todos los casos, esto es, la reacción de oligomerización se produce más fácilmente. Estos resultados no siguen el mismo comportamiento reportado en la literatura⁽²⁰⁾, ya que ésta supone una misma reactividad para ambos grupos funcionales. Esta variación se puede deber a que el perfil de temperaturas no fue constante, ya que en los cálculos se ve que si se toma un perfil más estrecho, los resultados mejoran.



B) Técnica isotérmica

1-La transesterificación del DMN con etilenglicol se llevó a cabo a 165 °C, 175 °C y 180 °C usando acetato de zinc (15×10^{-5} moles/mol DMN) como catalizador. Los resultados obtenidos (página 38) son ilustrados en la figura 3.2 en donde se ve el comportamiento de la reacción a varias temperaturas.

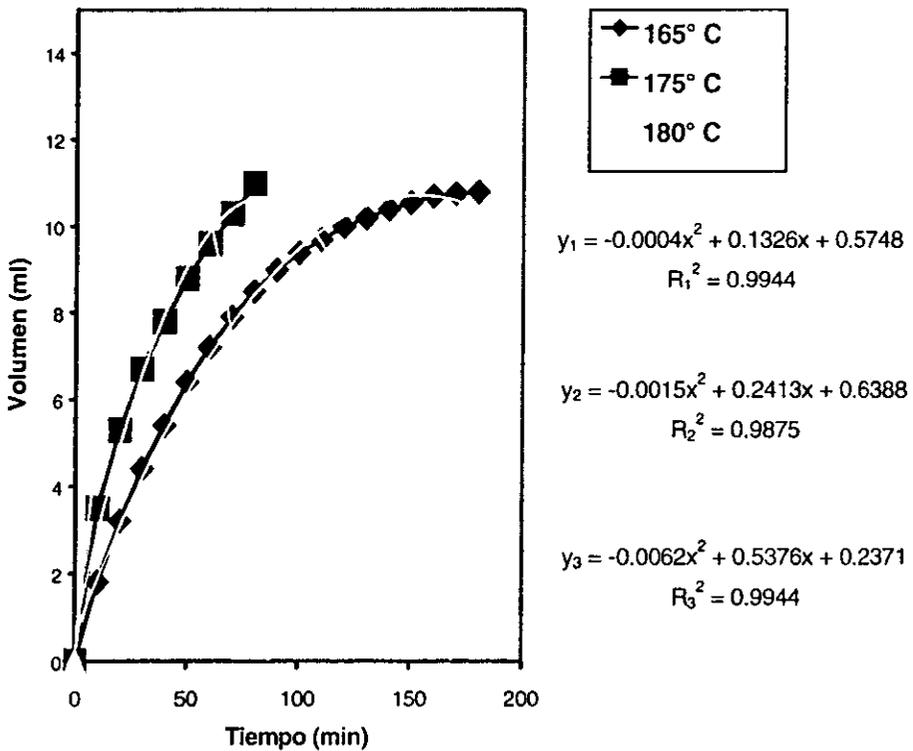


Figura 3.2 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.



A partir de estos datos se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de reacción a cada temperatura, al utilizar la ecuación 9. Dichos valores se reportan en la *tabla 3.4*. La *figura 3.3* muestra la integración $(1/(1-x))^{-1}$ de la ecuación 9.

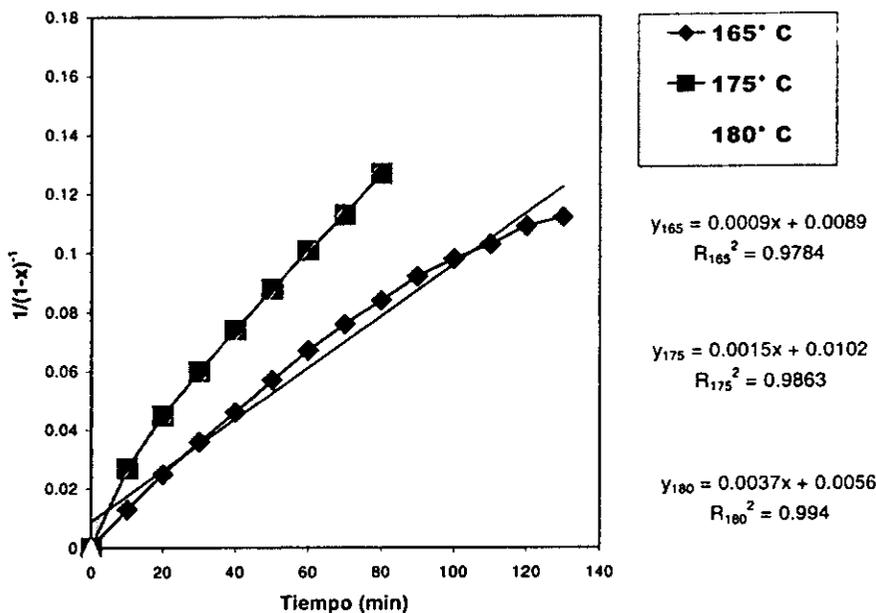


Figura 3.3

| TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$) | k ($l^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) |
|----------------------------------|---|
| 165 | 0.267 |
| 175 | 0.438 |
| 180 | 1.069 |

Tabla 3.4 Constantes de rapidez de reacción



Los resultados indican que la constante de rapidez (k) aumenta con el incremento de la temperatura. Al graficar los datos de la *tabla 3.4* (*figura 3.4*) se obtiene la energía de activación, y la constante cinética de la reacción a 185 °C; utilizando la ecuación de Arrhenius.

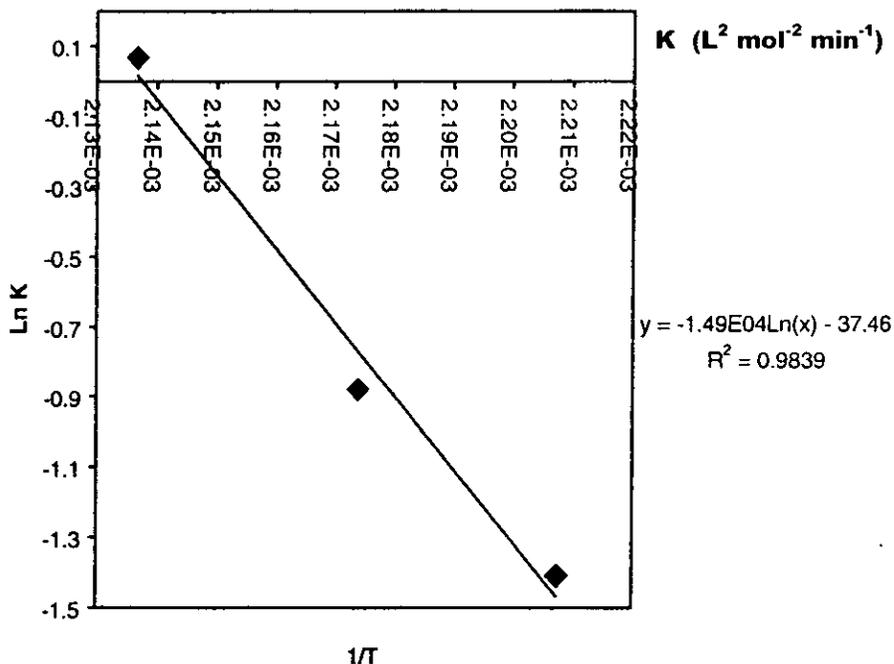


Figura 3.4 Relación de las constantes de velocidad de reacción con la temperatura.

La energía de activación tiene un valor de 29.68 kcal/mol, y la constante de velocidad de reacción a 185 °C es de $1.332 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$. El coeficiente de correlación es de 0.9839.



La energía de activación obtenida es mayor⁽¹⁷⁾ al reportado por Tomita⁽⁸⁾, éste alto valor en la energía de activación comprueba la baja reactividad del anillo naftalénico del DMN a comparación del anillo bencénico. Para el caso de constante de velocidad de reacción da un valor parecido al reportado por el de Peebles y Wagner⁽⁹⁾, el cual es de $1.350 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{min}^{-1}$ a la misma temperatura, de $185 \text{ }^\circ\text{C}$.

2- En éste estudio, transesterificación del DMN con EG, la actividad catalítica del acetato de zinc a 7.5×10^{-5} moles, 15×10^{-5} moles y 22.5×10^{-5} moles es evaluada por medio de las constantes de rapidez de reacción, las cuales son obtenidas de la ecuación 9.

Como se puede ver en la *figura 3.5* la curva de 22.5×10^{-5} moles de catalizador es la más rápida, pues se obtuvieron casi 15 ml en una hora y media. Estas curvas indican que el avance de la reacción es proporcional a la cantidad que interviene en la reacción, pero los resultados experimentales muestran que la corrida con 7.5×10^{-5} moles da mejor rendimiento que la de 22.5×10^{-5} moles.



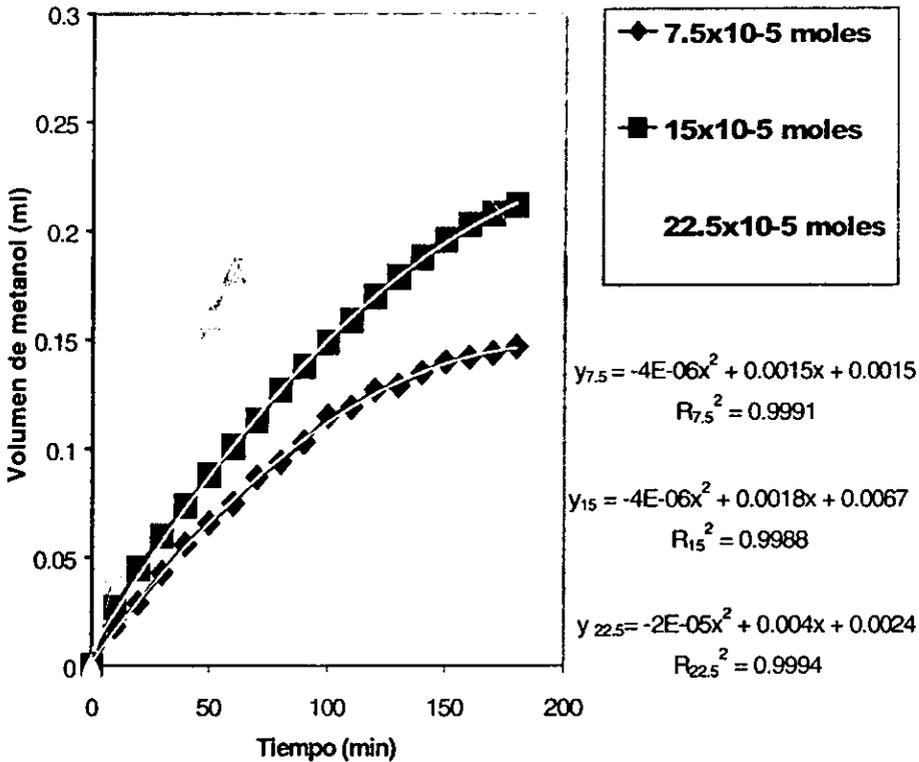


Figura 3.5 Comportamiento del acetato de zinc a 175 °C con tres diferentes concentraciones.

Para corroborar este comportamiento se obtuvieron las constantes de rapidez de reacción que se muestran en la *tabla 3.5*. a partir de la *figura 3.6*.

| CONCENTRACION | k (L ² mol ⁻² min ⁻¹) |
|-----------------------|---|
| 7×10^{-5} | 0.332 |
| 15×10^{-5} | 0.438 |
| 22.5×10^{-5} | 0.707 |

Tabla 3.5 Constantes de rapidez de reacción para diferentes concentraciones de acetato de zinc



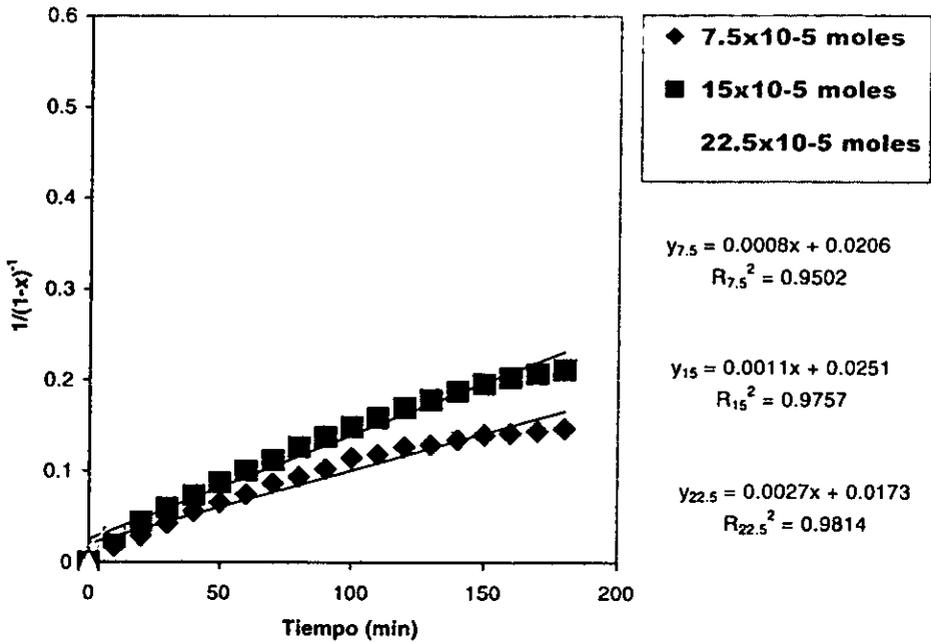


Figura 3.6

Como se puede observar dichas constantes aumentan al incrementar la concentración de catalizador, esto es debido a que la constante de rapidez de reacción es función de la concentración de catalizador, como se muestra en la ecuación 9.



CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

ESTRATEGIA DE LA INVESTIGACIÓN

Como se ve en el análisis de resultados, el TBT y el acetato de zinc son catalizadores homogéneos con una buena actividad catalítica para la reacción de transesterificación del DMN con EG, por lo que para el proceso de producción del PEN se recomiendan estos catalizadores. La baja actividad catalítica obtenida con el óxido de molibdeno (en este medio de reacción) fue debido a que este catalizador es heterogéneo.

La variación entre las constantes de rapidez de reacción reportadas en la literatura⁽¹⁸⁾ y la que se obtuvo experimentalmente se debe a la deficiencia en el equipo. La utilización del reostato como controlador no da una buena precisión en la temperatura como un controlador digital. La eliminación de la columna provocó que el etilenglicol arrastrado provocara una inexactitud en el volumen de metanol.

En el caso de la comparación de los diferentes catalizadores, la cual se llevó a cabo no isotérmicamente, no se encuentra un valor único para la constante de velocidad de reacción^(19,20), ya que hay varias soluciones satisfactorias la ecuaciones de solución, esto es, para cada temperatura (de una misma corrida) se obtiene un valor diferente de la constante de rapidez de reacción.



La comparación realizada (para la cinética de la reacción de transesterificación con EG y DMN), a partir de los artículos en donde se explica la cinética de reacción de transesterificación con EG y DMT, fue posible ya que tanto el DMN como el DMT tienen los mismos grupos funcionales. La diferencia entre el anillo bencénico y naftalénico es despreciable para este caso.

Se ve que el modelo propuesto por Yamanis⁽¹⁹⁾ si ajusta la reacción de transesterificación del DMN con etilenglicol, ya que como se ve en las *figuras* 3.3 y 3.6 la ordenada al origen es muy cercana a cero (concentración inicial de BHEN).

Para evitar el arrastre del etilenglicol, ya que se trabaja a temperaturas muy cercanas a su punto de ebullición, éste debe ser dosificado a la mezcla reaccionante.



BIBLIOGRAFÍA

1. K.YUKI, Ed., *Saturated Polyester Resin Handbook*, Nikan Industrial Publisher, Jpn, 1990. P. 874
2. K. YAMAMOTO and K. NIIMI, *Jpn Kokay* 90-217, 222 (190); *Chem. Abstr.* 113, 233082v; *Jpn. Kokay*, 91-39, 250 (1991).
3. *Jpn. Kokay*, 81-49,014 (1981); *Chem Abstr.* 95, 44663j
4. T. TAHODA, A. HAMANO and K. KUSE, *Jpn. Kokay*, 91-224, 722 (1991); *Chem. Abstr.*,116, 611645
5. T. ONDA, A. KIDAI and M. FUKUHARA, *Jpn. Kokay*,92-100, 914 (1992); *Chem. Abstr.*,117, 71577p.
6. *Amoco US Patent No. 4,886,901 (1989)*
7. G. CHALLA, *Makromol Chem.*, 38,123 (1960)
8. K. TOMITA and H. IDA, *Polymer*,14, 55 (1973)
9. L.H. PEEBLES and W.S. WAGNER. *J. Am. Chem. Soc*; 63, 1206 (1957)



-
10. CHUNG-SANG WANG and YIH-MIN SUN, *J. Polym. Sci.*, 32, 1295-1304 (1994).
 11. C.M. FONTANA, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 2313 (1968).
 12. W. GORDY and W.J.THOMAS,*J. Chem. Phys.*,24, 439 (1956)
 13. K. YODA, *Makrol. Chem.*,136,311 (1970).
 14. K. TOMITA and H. IDA, *Polymer*,16,185-190 (1975)
 15. J. YAMANIS and M. ADELMAN, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*,14 , 1945 (1976).
 16. G. CHALLA, *Rec. Trav. Chim*, 79, 90 (1960).
 17. *J. Polym. Sci.*,20, 3447-3450 (1982)
 18. J. YAMANIS and M. ADELMAN, *J. Polym. Sci.*, 20, 3447-3450 (1982).
 19. J. YAMANIS and M. ADELMAN, *J. Polym. Sci.*, 14, 1945-1959 (1976).
 20. C. De la CRUZ and J. CRUZ. *Latin Am. Appl. Research*, 27, 61-68 (1997)
 21. C.M. FONTANA, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 2348 (1968).



22. W. STEVENSON and R. NETTLETON, *J. Polym. Sci.*, A1, 6, 889-900 (1968)
23. G. HOVENKAMP and P. MUNTING, *J. Polym. Sci.*, A-1, 8, 679-682 (1970)
24. J. OTTON and S. RATTON, *J. Polym. Sci.*, A, 26, 2199-2224 (1988)
25. G. HOVENKAMP and P. MUNTING, *J. Polym. Sci.*, A-1, 9, 3617-3625 (1971).
26. RAVINDRANATH K. and MASHELKAR R, *J. Polym. Sci.*, 27 2625-2652 (1982)
27. BESNOIN J. and LEI G., *AICHE J.*, 35 (1), 17-32 (1989).

