

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**ESTRATIFICACIÓN DE COLOFONIA CON  
GLICERINA: ESTUDIO CINÉTICO Y  
FENOMENOLÓGICO.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**Miguel de Gracia Mena**

Bajo la dirección de los doctores

Félix García-Ochoa Soria  
Miguel Ladero Galán

**Madrid, 2010**

**ISBN: 978-84-693-8345-2**

© Miguel de Gracia Mena, 2009

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



*ESTERIFICACIÓN de COLOFONIA con  
GLICERINA: ESTUDIO CINÉTICO y  
FENOMENOLÓGICO.*

Memoria que para optar al grado de doctor  
presenta:

**Miguel de Gracia Mena**

BAJO LA DIRECCIÓN DE LOS DOCTORES:  
FÉLIX GARCÍA-OCHOA SORIA  
MIGUEL LADERO GALÁN

Madrid, 2009

*A mi Familia y a Anita*

El Profesor Dr. Félix GARCÍA-OCHOA SORIA, Catedrático de Universidad de la Universidad Complutense de Madrid, y el Dr. MIGUEL LADERO GALÁN, afirman haber dirigido el presente trabajo en el Departamento de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Los Directores,

Dr. Félix García-Ochoa Soria

Dr. Miguel Ladero Galán

*Quisiera agradecer a varias personas y entidades la ayuda que me han prestado en la realización de esta Tesis Doctoral. Entre ellas, y en primer lugar, a mis directores, por todo lo que me han enseñado y lo que me han transmitido durante estos años:*

*A Félix García-Ochoa Soria por haber confiado en mí en todo momento para la realización de esta Tesis y, además, por su inestimable ayuda y enseñanzas, sin las cuales hubiera sido muy difícil la realización de este trabajo. Ante todas las dificultades que se han presentado, siempre ha estado dispuesto a dedicarme su tiempo y su conocimiento. Se lo agradezco de corazón.*

*También quiero agradecer la ayuda de Miguel Ladero, siempre dispuesto a ayudarme, aconsejarme y a enseñarme, y, cómo no, a arreglar cualquier desaguisado que se presentara, tanto con los múltiples equipos que manejábamos como en la sufrida corrección de la tesis. He aprendido mucho de ti, muchas gracias, querido amigo.*

*Me faltarían días en la vida para mostrarle todo mi agradecimiento a Souto, gran amigo y mejor persona. Sin duda alguna, es la persona que más desinteresadamente me ha ayudado, en la tesis y en otros disparates, y siempre ha estado ahí cuando le he necesitado. Este trabajo es parte tuya, por lo que te estoy muy agradecido. A Gema y a Vanessa, por haber iniciado diversas líneas de investigación, muchas de las cuales se han visto culminadas en esta Tesis. No puedo olvidar tampoco a Sara y a Juanjo, con los que inicié tema de investigación. Gracias también al resto de personas que en su día trabajaron en el laboratorio: Paula, colaboradora directa en los experimentos, a Iván, a Laura, a Carol, y a Jaime. También muchas gracias a D. José Timón, por su simpatía y gracejo a la hora de montar los equipos experimentales y solucionar los imprevistos. También, por su apoyo y compañía durante estos años, a Inma, y Maribel. Y al resto de los amiguetes del pasillo: Ernesto, Pedro, Sergio, Fernando, Lilian, José M. Aragón.*

*Gracias a la nueva gente que he conocido en Indra, sobre todo, a Pedro, por su educación, y a mi amiga Gloria, por su divertida imaginación. Vosotros habéis hecho que los sufridos momentos de cualquier trabajo fuesen mucho más amenos.*

*A mis queridísimas amigas del voley, porque que me han hecho pasar los mejores años de mi vida. Su cercanía, sincera amistad, y los simpáticos e inolvidables momentos que seguimos viviendo han hecho que la escritura de esta tesis haya sido mucho más llevadera en estos últimos meses tan cargadísimos de actividades y compromisos. A Vecky, un encanto de niña, capaz de dar alegría, a todo, allá donde va. A Martita, que demostró su amistad incluso aquel día de la recogida del título de inglés. A María, porque es muy risueña. A Rocío, por detallar todo aquello que puede ser detallado. A Leti, por habernos invitado a Escocia. A Elena, la Soriana, porque intenta centrarme en lo que hago para que no me disperse. A los Coviantos y Tito por ser tan entrañables y simpáticos. A Mónica e Iván por ser unos guías tan estupendos en las excursiones. A Rocío la exuberante por ser tan divina. Y a Ángela porque siempre escucha.*

*Y, sobre todo, a Anita. El amor de mi vida. La persona que más me ayuda, más fuerza me da, más me aconseja, más me inspira, más motes me pone, con la que más me divierto, porque me alegra la vida, la que más feliz me hace, y la que más quiero. También a sus padres, Antonio y Heli, les agradezco el grandísimo trato recibido, las excursiones a Ávila y a Soria (todavía sigo digiriendo la matanza) y sus múltiples anécdotas.*

*Y a toda mi familia: en especial a mis abuelos, a mis padres y a mi hermano. Han sido un apoyo constante, y me lo han dado todo y siguen mimándome y apoyándome cada día. Todas las personas que han sido aquí citadas han colaborado en la realización de esta Tesis. Unos, directamente conmigo en el laboratorio, y otros, transformando los días en momentos únicos. Cada página ha tenido una parte de vosotros, porque todas ellas están dedicadas a vosotros, amigos.*

*Por último, quiero agradecer la financiación de este trabajo, tanto al Ministerio de Educación y Ciencia, a través del proyecto PTR 1995-0821-OP, como a la empresa La Unión Resinera Española (LURESA). A esta última, le agradezco no sólo la financiación de parte del presente trabajo, sino también su continuo apoyo y consejo, en la persona de Fernando Trujillo. También he de agradecer al personal de la planta de LURESA en Coca, en especial a Inmaculada López de Ahumada, los análisis y datos proporcionados. Sin estas ayudas, este trabajo no hubiera sido posible.*

# INDICE

<b>1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.- Esterificación .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2.- Intensificación de procesos .....</b>	<b>10</b>
1.2.1.- Intensificación en la termodinámica de los procesos .....	11
1.2.2.- Intensificación de fenómenos de transporte.....	13
<b>1.3.- La colofonia.....</b>	<b>15</b>
<b>1.4.- Reactividad de la colofonia.....</b>	<b>34</b>
<b>1.5.- La glicerina .....</b>	<b>39</b>
<b>1.6.- Esterificación de colofonia con glicerina.....</b>	<b>41</b>
<b>1.7.- Objeto y alcance del trabajo.....</b>	<b>42</b>
<b>2.- MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
<b>2.1.- Materiales.....</b>	<b>46</b>
2.1.1.- Reactivos .....	47
2.1.2.- Catalizadores .....	50
2.1.2.1.- Catalizador de ácido p-toluensulfónico (PTSA) .....	50
2.1.2.2.- Catalizador de cloruro del ácido PTSA (PTSC).....	51
2.1.2.3.- Otros catalizadores .....	52
2.1.3.- Disolventes.....	53
<b>2.2.- Equipos utilizados.....</b>	<b>53</b>
2.2.1.- Equipo de reacción .....	53
2.2.2.- Equipo para la medida de la solubilidad .....	57
2.2.3. Otros Equipos.....	59
2.2.3.1.- Cromatógrafo GCP y HPLC .....	59
2.2.3.2.- Técnicas Microscópicas.....	61
2.2.3.3.- Espectrofotómetro .....	63
2.2.3.4.- Estufa .....	63
2.2.3.5.- Mufla.....	63
<b>2.3.- Métodos de preparación y caracterización de los catalizadores.....</b>	<b>64</b>
2.3.1.- Catalizador de ácido propil-sulfónico impregnado en sílice .....	64
2.3.1.1.- Preparación del catalizador.....	65

2.3.1.2.- Catalizadores Propil-sulfónico sintetizados .....	66
2.3.2.- Catalizador de ácido p- Toleunsulfónico (PTSA) en sílice .....	68
2.3.2.1.- Preparación del catalizador .....	68
2.3.2.2.- Catalizadores PTSA soportados sintetizados.....	69
<b>2.4.- Métodos de Análisis .....</b>	<b>70</b>
2.4.1.- Volumetría ácido – base .....	71
2.4.2.- Cromatografía de Permeación de Gel (GPC) .....	71
2.4.3.- Comparación entre volumetría y GPC.....	76
2.4.4.- Resonancia Magnético Nuclear (RMN) .....	77
2.4.5.- Análisis por Microscopía Óptica (MO) .....	81
2.4.6.- Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	81
2.4.7.- Determinación del Color .....	83
2.4.8.- Determinación del Punto de Reblandecimiento .....	84
<b>2.5.- Procedimiento Experimental .....</b>	<b>85</b>
2.5.1.- Reacción de Esterificación .....	85
2.5.2.- Pruebas de Solubilidad .....	89
<b>2.6.- Métodos de ajuste y cálculo de parámetros .....</b>	<b>91</b>
<b>3.- ESTERIFICACIÓN TÉRMICA DE COLOFONIA CON GLICERINA .....</b>	<b>96</b>
<b>3.1.- Introducción.....</b>	<b>96</b>
3.1.1.- Esquema y condiciones de reacción .....	98
3.1.2.- Mecanismo de reacción y modelos cinéticos propuestos .....	102
3.1.3.- Objeto y alcance del estudio .....	106
<b>3.2.- Resultados experimentales.....</b>	<b>107</b>
<b>3.3.- Justificación del análisis por GPC .....</b>	<b>117</b>
<b>3.4.- Determinación del modelo cinético .....</b>	<b>126</b>
3.4.1.- Ajuste del modelo cinético potencial de orden 1.....	126
3.4.2.- Ajuste del modelo cinético potencial de orden 2.....	133
3.4.3.- Ajuste del modelo hiperbólico .....	139
3.4.4.- Modelo cinético propuesto.....	145
<b>3.5.- Simulación del proceso a escala industrial.....</b>	<b>149</b>
3.5.1.- Simulación empleando el modelo cinético propuesto.....	152
3.5.2.- Estudio experimental del arrastre de glicerina .....	155
3.5.3.- Simulación de la operación industrial en semicontinuo.....	161

3.5.4.- Simulación de la operación industrial en con pérdidas de glicerina .....	166
<b>3.6.- Justificación fenomenológica del modelo cinético propuesto .....</b>	<b>172</b>
3.6.1.- Solubilidad de glicerina en colofonia, en condiciones iniciales de velocidad de reacción .....	179
3.6.2.- Solubilidad de glicerina en mezclas de colofonia y triéster .....	191
3.6.3.- Solubilidad de glicerina en colofonia, con reacción química.....	196
3.6.4.- Comprobación del modelo cinético propuesto.....	201
<b>4.- ESTERIFICACIÓN DE COLOFONIA CON GLICERINA con     CATALIZADORES .....</b>	<b>208</b>
<b>4.1.- Introducción.....</b>	<b>208</b>
4.1.1.- Catalizadores empleados .....	209
4.1.2.- Mecanismo de la catálisis: Ácida y Básica .....	212
4.1.3.- Objeto y alcance del capítulo .....	214
<b>4.2.- Experimentos previos de catalizadores .....</b>	<b>217</b>
<b>4.3.- Estudio de la reacción de esterificación catalizada por PTSA en fase         homogénea .....</b>	<b>220</b>
4.3.1.- Resultados experimentales.....	220
4.3.2.- Determinación del modelo cinético .....	226
4.3.3.- Modelo cinético propuesto para la reacción catalizada por PTSA.....	246
4.3.4.- Solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA.....	251
<b>4.4.- Modelo cinético de la reacción de esterificación catalizada por PTSA en         fase heterogénea.....</b>	<b>267</b>
4.4.1.- Experimentos previos.....	268
4.4.2.- Resultados experimentales.....	270
4.4.3.- Ajuste de los modelos cinéticos propuestos.....	273
4.4.4.- Estudio de la solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA soportado.....	277
<b>4.5.- Estudio de la reacción de esterificación catalizada por PTSC en fase         homogénea .....</b>	<b>282</b>
4.5.1.- Resultados experimentales .....	282
4.5.2.- Determinación del modelo cinético .....	287
4.5.3.- Solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSC.....	289

4.6.- Estudio de la reacción de esterificación catalizada por I-1425 en fase homogénea.....	295
4.6.1.- Resultados experimentales .....	295
4.6.2.- Determinación del modelo cinético .....	299
4.6.3.- Solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de I-1425.....	301
4.7.- Comparación de resultados con diversos catalizadores .....	305
4.7.1.- Velocidad de reacción térmica y catalítica.....	305
4.7.2.- Importancia de la descarboxilación.....	306
4.7.3.- Características comerciales del producto final .....	311
5.- RESUMEN y CONCLUSIONES.....	314
5.1.- Resumen .....	314
5.2.- Conclusiones.....	323
6.- NOMENCLATURA.....	335
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	340

# ***1.- INTRODUCCIÓN***

## **1.- INTRODUCCIÓN**

Este trabajo trata sobre la esterificación de colofonia y glicerina, reacción muy impedida por la escasa reactividad del grupo ácido de los ácidos resínicos que constituyen la colofonia. Este hecho implica la necesidad de trabajar a elevadas temperaturas para activar dicho grupo ácido, cuya desprotonización permite la formación de carbocationes y la activación del mecanismo clásico de esterificación.

La colofonia es la parte menos volátil de la miera o resina de pino y está constituida en un 90% por ácidos abiéticos y pimáricos, con un carboxilo unido a una estructura multicíclica muy apolar. Este producto natural ha sido empleado habitualmente en recubrimientos (desde la Edad Media se ha usado como última capa de muchos óleos sobre tela, como capa de protección) y, aún hoy, la mayoría de sus aplicaciones y las de sus derivados tienen que ver con su capacidad de formar una capa o barrera que ralentiza o detiene la difusión de compuestos dañinos o de otros que se pretenden dosificar (como abonos y fármacos, por ejemplo).

Su reactividad está ligada al grupo ácido, en reacciones tales como la esterificación y la descarboxilación, y también está ligada a la estructura multicíclica y a sus enlaces dobles (conjugados o no) en la formación de dímeros con ácidos dicarboxílicos, o en reacciones de isomerización, de hidrogenación y de dismutación o estabilización por deshidrogenación e hidrogenación a ácidos dehidro- y dihidro-abiéticos; de hecho, esta última reacción permite el uso de derivados de la colofonia como catalizadores en reacciones de polimerización de resinas SBR. Además, estas reacciones de estabilización se suelen buscar en casi todos los productos derivados de la colofonia, para aumentar la resistencia a la oxidación.

Como se explica más adelante, los derivados de la colofonia más utilizados son sus ésteres de polialcoholes, principalmente de glicerina y pentaeritrita. Estas reacciones de esterificación, aunque se realizan industrialmente desde hace casi un siglo, están muy poco descritas en la literatura científica. En consecuencia, se decidió realizar un estudio básico, primero sin catalizador y luego probando distintos catalizadores. Durante el transcurso del trabajo, se puso de manifiesto un posible problema de fases, por la baja solubilidad de la glicerina en la colofonia, que provocó el estudio del contacto y solubilidad, dando paso a un enfoque desde la "intensificación de procesos", como se detalla más adelante.

## 1.1- ESTERIFICACIÓN

Las reacciones de esterificación cubren un amplio abanico de reactivos y se dirigen a una pléyade de industrias diversas: farmacéutica, cosmética, alimenticia, de plásticos y polímeros, y también a la industria química de base. La obtención de monoglicéridos y de otros emulsionantes, de surfactantes a partir de carbohidratos, de aromas con ácidos de cadena corta, de productos farmacológicos (anticancerígenos, entre otros), entre otros productos, implican este tipo de reacción de condensación entre alcoholes y otros productos que

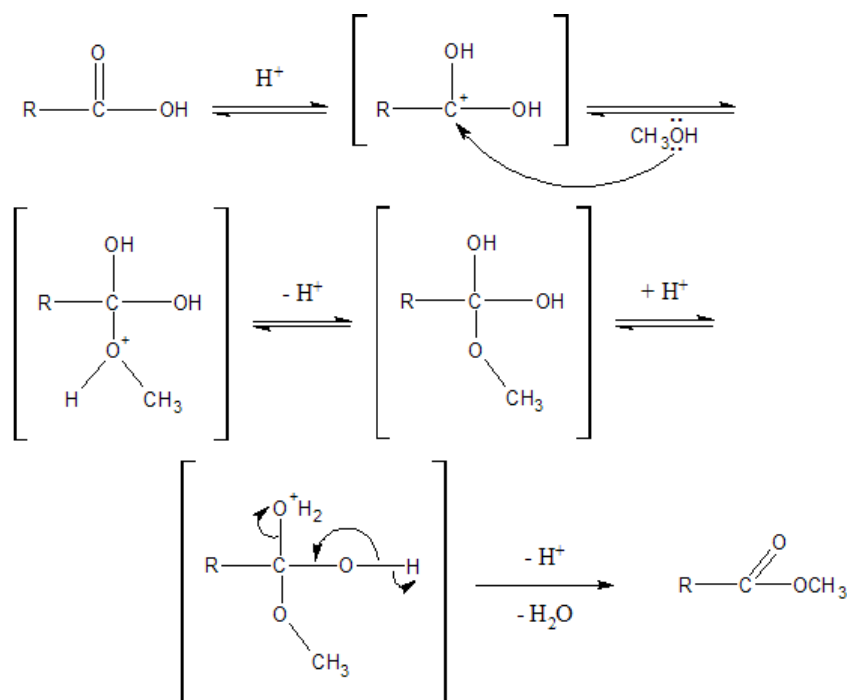
ceden el grupo ácido (ácidos carboxílicos, anhídridos de los mismos y otros ésteres distintos al buscado). La esterificación propiamente dicha implica un grupo ácido carboxílico y un grupo hidroxilo, con liberación de una molécula de agua. Es una reacción normalmente en equilibrio, es decir, no se llega a la completa desaparición de los reactivos por existir una reacción de descomposición del éster formado con el agua que también se da (hidrólisis), reacción que es inversa a la formación del éster.

El desplazamiento de este equilibrio se tiende a lograr por diversos medios: tecnología de membranas (pervaporación), vacío, altas temperaturas, tamices moleculares, sales higroscópicas, y, sobre todo, paso de un producto de la reacción a otra fase, normalmente por evaporación-separación del agua formada (Urriaga y col., 2003; Wang y col., 2007 y Petkar y col., 2008). Por otra parte, es de sumo interés lograr que la esterificación se lleve a cabo a una velocidad lo mayor posible; en este punto es fundamental encontrar un catalizador adecuado (Soltés y col., 1989).

### **Mecanismo de la esterificación**

La reacción de la esterificación implica un ataque nucleofílico del oxígeno de una molécula del alcohol al carbono del grupo carboxílico. El protón migra al grupo hidroxilo del ácido que luego es eliminado como agua.

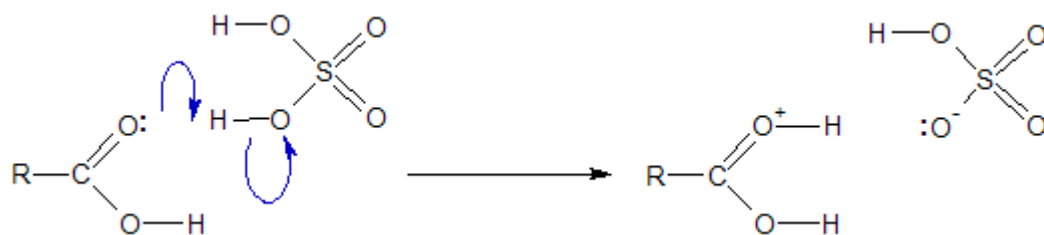
El rol del catalizador, normalmente añadido a este tipo de reacciones, es el de aumentar la actividad carbonílica (la carga parcial positiva sobre el átomo de carbono) por protonación de uno de los oxígenos del ácido. Lo mismo se puede conseguir utilizando derivados más activos del ácido como los haluros o los anhídridos. El mecanismo de la reacción de esterificación se muestra en la Figura 1.1.



**Figura 1.1.-** Mecanismo de la esterificación empleando un catalizador ácido

### **Catalizadores de esterificación**

La esterificación es una reacción que se promueve tanto con catalizadores ácidos como con catalizadores básicos. El catalizador suele ser de tipo ácido, ya que tiende a ceder un protón al ácido carboxílico, activándolo y transformándolo, de esta forma, en un carbocatión, como se ilustra en la Figura 1.2. Por el contrario, el catalizador básico toma un protón del alcohol, cediéndole su catión y creando una sal inestable que tiende a reaccionar con el ácido. El uso de catalizadores básicos es más habitual en procesos de transesterificación, como en el caso de la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel), donde la acción se centra en activar el grupo hidroxilo del alcohol (Barrault y col., 2008 e Ishihara y col., 2009). En muchas reacciones de esterificación, y algunas de transesterificación, existe una tendencia general a utilizar catalizadores de tipo ácido, que actúan activando el grupo ácido, en la esterificación, o el éster, en la transesterificación. De hecho, ésta es la otra vía clásica para la obtención de ésteres, empleando comúnmente ácidos inorgánicos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluensulfónico y otros.



**Figura 1.2.-** Activación de un éster por un catalizador ácido

Los citados catalizadores, ácidos y básicos, pueden ser tanto homogéneos (que se mezclan con reactivos y productos en la misma fase) como heterogéneos (soportados sobre polímeros y/o cerámicas o bien másicos). El estado de agregación inicial del catalizador no determina su comportamiento: por ejemplo, mientras que los ácidos sulfónicos se disolverán en un medio relativamente apolar, como la colofonia, no lo harán así óxidos minerales, como el óxido de zinc o el de calcio, mientras que las sales orgánicas de metales como Li, Ca, Zn (acetatos, bases conjugadas de ácidos grasos, bases conjugadas de ácidos arílicos, etc.) lo harán hasta un cierto límite. Por lo tanto, la catálisis puede ser homogénea y heterogénea a la vez, es decir, darse sobre la superficie sólida del catalizador, mientras que moléculas disueltas del mismo actúan como catalizadores homogéneos.

En los últimos años (desde 1995) se han ido desarrollando catalizadores ácidos heterogéneos, tanto porosos como no porosos, que permiten unas reacciones a menores temperaturas y que evitan la coloración típica que suele provocar el uso del ácido sulfúrico o la presencia de sales, típica del uso de carbonatos e hidróxidos de metales alcalinos (Barrault y col., 2008). Por otra parte, los catalizadores heterogéneos tienen una serie de propiedades que los hacen muy deseables, a pesar de introducir nuevas etapas de transferencia de materia que pueden limitar la velocidad del proceso: mejoran la separación, permiten un aumento de rendimiento por ser más selectivos (efectos estéricos), precisan de condiciones más suaves que los catalizadores homogéneos, pueden usarse reiteradas veces y dan lugar a corrientes menos tóxicas.

En las reacciones de esterificación se utilizan, principalmente, dos tipos de catalizadores heterogéneos: las resinas de intercambio iónico y los catalizadores basados en soportes inorgánicos (arcillas ácidas, óxidos de metales de transición y silicio –zeolitas entre ellos- y óxidos de Li y de Mg). Las primeras se han de considerar como una excelente opción tecnológica con temperaturas de operación inferiores a 110 °C, por lo que encuentran una buena aceptación en la preparación de ésteres de bajo peso molecular (Teo y Saha, 2004). Entre los catalizadores heterogéneos de tipo inorgánico se encuentran varios catalizadores que permiten su uso a temperaturas de hasta 220-250 °C. Existen productos no porosos, que se obtienen de la calcinación de sales orgánicas e inorgánicas de magnesio, de sodio o de litio (Barrault, 2002). Se pueden utilizar además arcillas ácidas, que tienen una estructura laminar y que permiten una activación por sulfatación que suele dar lugar a catalizadores muy eficaces, con centros ácidos de Lewis y de Brönsted (Saha, 1999). Para obtener las arcillas ácidas, la montmorillonita cálcica se trata con ácidos minerales concentrados (sulfúrico, fosfórico o clorhídrico), a temperaturas moderadas (90 °C). Las zeolitas comerciales pueden permitir la síntesis selectiva de ésteres; Machado y col. (2000) emplearon zeolitas de tipo Y,  $\beta$  y mordenita con diferentes relaciones Si/Al, optimizando la carga de catalizador, la velocidad de agitación, la temperatura y la relación glicerol/ácido láurico para la síntesis de monolaurato de glicerol. Estos autores (Machado y col., 2000) demostraron que la zeolita  $\beta$  era la más activa y selectiva hacia el monoderivado, por su estructura porosa. Por otra parte, la zeolita HZSM-5, convenientemente modificada, presenta una elevada actividad en la reacción de obtención de acetato de etilo (Wu y Chen, 2004). En general, este tipo de catalizadores ha demostrado un buen comportamiento en la síntesis de ésteres relativamente complejos utilizados como aromas (Climent y col., 2004).

Los catalizadores basados en óxido de zirconio sulfatado (un catalizador de tipo superácido) se utilizan en muchas clases de reacciones (Yadav y Nair, 1999) y presentan una elevada actividad en la esterificación de ácidos grasos

(Omota y col., 2003; Ardizzone y col., 1999). Este tipo de catalizadores requieren de un medio poco hidratado, para evitar la eliminación de la fase activa por lixiviación. Por otra parte, el agua en el medio de esterificación reduce el rendimiento final y es perjudicial para la mayor parte de los catalizadores que se emplean, incluidos los enzimáticos.

Los óxidos de estaño sulfatado tienen una actividad aún mayor (Furuta y col., 2004). En general, la acidez de los sitios catalíticos es esencial para la actividad del catalizador, lo que también se comprueba en el caso de óxidos de titanio soportados (Jiang y col., 2003). También se han preparado catalizadores superácidos basados en óxidos binarios Si-Ti sulfatados, estudiando el efecto de su composición en su actividad catalítica (Yang y col., 2003). Estos catalizadores son muy activos y selectivos para reacciones de esterificación de ésteres de bajo peso molecular (que es el tipo de compuesto con los que se ha probado). Lo mismo pasa con los óxidos de niobio soportados (Tanabe, 2003).

Además de la precipitación de óxidos y del tratamiento con ácidos, también se han activado las superficies cerámicas con silanos sulfurados, con una oxidación controlada posterior, lo que da lugar a catalizadores de esterificación interesantes (Shilesh y col., 2004).

Las reacciones de esterificación pueden llevarse a cabo en diversas condiciones, empleando diferentes aditivos y catalizadores, e, independientemente de la forma de operación seleccionada, existen varios problemas comunes. Los tiempos de reacción suelen ser demasiado prolongados, lo que se traduce en que una de las reacciones secundarias que pueden tener lugar, la descarboxilación, ocurra en mayor extensión. La citada reacción secundaria, e indeseable, se describirá detalladamente en posteriores capítulos del presente trabajo. Esto hace que los productos obtenidos sean de peores propiedades, si no se eliminan los compuestos ligeros generados durante la descarboxilación. La estabilidad de los productos es pobre y se forma color. Esta inestabilidad de los ésteres se pone especialmente de manifiesto

durante el almacenamiento inicial donde se forman peróxidos e hidroperóxidos que van a degradar el material y serán responsables de su oscurecimiento (Lampo y Turner, 1988).

Para mejorar las propiedades del éster, se puede actuar en las diferentes etapas de su fabricación, es decir, sobre el producto natural de partida, en el propio proceso de esterificación y sobre el producto final. Se ha visto en la bibliografía que estos procedimientos no son excluyentes, sino que en las patentes más recientes se realizan incluso los tres. Por tanto, una de las formas de incidir sobre la calidad del producto final se basa en una mejora de la materia prima de partida. Un requisito importante que deben cumplir, tanto la materia prima, como es el caso de la colofonia, como sus ésteres, es tener un color claro y estable en condiciones normales de uso. Éstas, junto con otras especificaciones comerciales, se detallan más adelante en este capítulo.

### **Aplicaciones de los ésteres**

Los ésteres pueden participar en los enlaces de hidrógeno como aceptadores, pero no pueden participar como dadores en este tipo de enlaces, a diferencia de los alcoholes de los que derivan. Esta capacidad de participar en los enlaces de hidrógeno les convierte en más hidrosolubles que los hidrocarburos del mismo número de átomos de carbono. Pero las limitaciones de sus enlaces de hidrógeno los hace más hidrofóbicos que los alcoholes o ácidos de los que derivan. Esta falta de capacidad de actuar como dador de enlace de hidrógeno ocasiona el que no se puedan formar enlaces de hidrógeno entre moléculas de ésteres, lo que los hace más volátiles que un ácido o alcohol de similar peso molecular.

En general, los ésteres de los ácidos orgánicos son líquidos neutros, incoloros, con olor agradable, e insolubles en agua, aunque se disuelven con facilidad en disolventes orgánicos. Por lo tanto, las aplicaciones de los ésteres cubren un amplio abanico. Así, muchos ésteres tienen un olor afrutado y se

preparan sintéticamente en grandes cantidades para utilizarlos como esencias frutales artificiales, como condimentos y como ingredientes de los perfumes.

Todas las grasas y aceites naturales (exceptuando los aceites minerales) y la mayoría de las ceras son mezclas de ésteres. Por ejemplo, los ésteres son los componentes principales de la grasa de res (sebo), de la grasa de cerdo (manteca), de los aceites de pescado (incluyendo el aceite de hígado de bacalao) y del aceite de linaza. La nitroglicerina, un explosivo importante, es el éster del ácido nítrico y la glicerina.

Los ésteres como el etanoato de isoamilo (aceite de banana), el etanoato de etilo y el etanoato de ciclohexanol, son los principales disolventes en las preparaciones de lacas. Otros ésteres, como el ftalato de dibutilo y el fosfato de tricresilo se usan como plastificadores en dichos productos. Los ésteres tienen también importancia en síntesis orgánica. Las industrias químicas producen cantidades de ésteres del orden de centenares de miles de toneladas por año. Son de especial importancia el acetato de etilo, acetato de butilo, dibutilftalato, acetato y xantogenato de celulosa, trinitrato de glicerilo, acetato de vinilo y nitrato de celulosa. Además, estos compuestos tienen aplicaciones médicas importantes. El nitrito de etilo es diurético y antipirético. El nitrito de amilo se usa en el tratamiento del asma bronquial y de las convulsiones epilépticas, y como antiespasmódico. La nitroglicerina y el nitrito de amilo producen la dilatación de los vasos sanguíneos, disminuyendo por tanto la presión sanguínea. El chaulmugrato de etilo se ha empleado en el tratamiento de la enfermedad de Hansen. El sulfato de dimetilo (utilizado con frecuencia en síntesis orgánica como agente desnaturizador) y el sulfato de dietilo son extremadamente peligrosos en forma de vapor, y deben ser manejados con cuidado.

Los ésteres de los ácidos resínicos (o de colofonia), como ya se ha citado y se ampliará más adelante en este capítulo, tienen múltiples aplicaciones. Por ejemplo, se usan como "tackifier" en adhesivos de fusión y en adhesivos

sensibles a la presión, como modificadores de plásticos y cauchos, recubrimientos, pinturas protectoras, lacas, como base de gomas de mascar, emulsificantes de bebidas frías, etc.

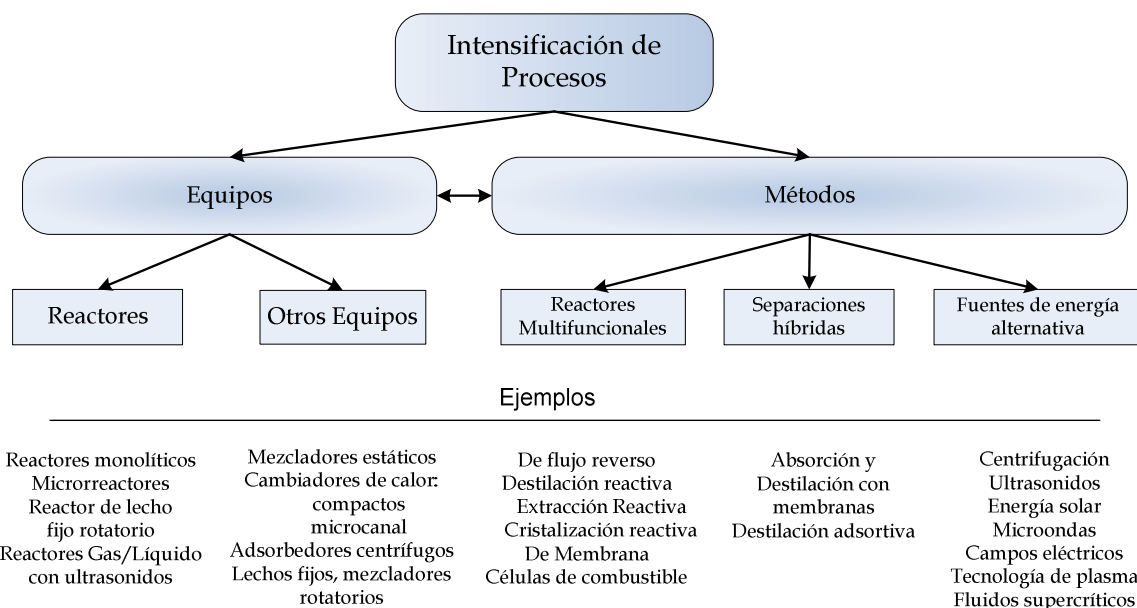
## **1.2.- INTENSIFICACIÓN de PROCESOS**

A principios de los años 80, en la apertura de la primera Conferencia sobre "Process Intensification" (intensificación de procesos), el Profesor Colin Ramshaw, pionero en este campo, definió este concepto como una estrategia para conseguir reducciones drásticas en el tamaño de la planta química, siempre logrando la capacidad de producción para la cual se diseñó (Becht y col., 2009).

Actualmente, el término "Process Intensification" se refiere a cualquier desarrollo innovador en el campo de la Química en general, y de la Ingeniería Química en particular, que conduzca a mejoras sustanciales en la fabricación de sus productos, sin alterar la ruta química, y a la consecución de los objetivos que se citan a continuación, basados en la búsqueda de tecnologías más limpias y eficientes, tales como: reducir la generación de residuos, aumentar la actividad, la selectividad y la eficiencia de los procesos, y utilizar condiciones de proceso menos severas.

Es un nuevo concepto y una nueva filosofía de aplicar el conocimiento que, con los años, ha de ser integrado en la Ingeniería de Procesos. Es, por tanto, responsabilidad de las empresas saber combinar ambas disciplinas, proceso que supondrá un importante esfuerzo económico, en proyectos I+D+i, que, en último término, se verá compensado con una serie de ventajas, enumeradas a continuación, entre las que se incluye la reducción drástica del tamaño de equipos y plantas. Estas ventajas pueden ser: procesos más baratos, plantas y equipos más compactos, procesos más seguros, menor consumo energético y de recursos, mayor disponibilidad de productos al mercado, mejora en la imagen de la empresa.

En la Figura 1.3, se muestran las áreas de aplicación de la Intensificación de Procesos, puede observarse que los campos en los que esta nueva disciplina centra sus investigaciones son en equipos y métodos, ya que se busca mejorar las propiedades del transporte de las especies implicadas o bien combinar dos operaciones unitarias en el mismo equipo.



**Figura 1.3.-** Áreas de aplicación de la Intensificación de Procesos

No se contemplan los procesos que suponen una modificación del proceso o en su ruta química, por lo que se excluyen de este concepto temas tales como los tratamientos a final de línea (de depuración) o las mejoras en catalizadores: composición, nuevas rutas químicas, etc.

### **1.2.1.- Intensificación de la Termodinámica de los procesos**

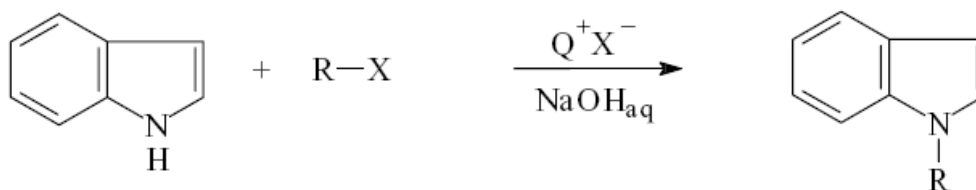
Una opción para intensificar los procesos, a través de los métodos empleados, es mediante la modificación de propiedades termodinámicas tales como constantes de equilibrio o solubilidades.

Algunos ejemplos de este tipo de intensificación de procesos es la que proponen Gogate y col. (2004) con el fin de mejorar, mediante la adición de sales disueltas, o bien la combinación de varios reactores, el proceso de cavitación, que es un proceso de oxidación avanzada (AOP'S) en el que los radicales libre hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), responsables de la oxidación de los contaminantes presentes en el agua residual, se generan por la energía liberada (implosiones) mediante la aplicación de una corriente de ultrasonidos.

Otro ejemplo es la mejora en síntesis orgánica y transferencia de fases. La síntesis orgánica es la principal vía de producción de productos químicos farmacéuticos, fitosanitarios, colorantes, monómeros, etc. Las transformaciones de los reactantes a los productos finales requieren numerosas operaciones químicas, así como el empleo de los correspondientes reactivos, catalizadores y disolventes. Considerando todo ello en el proceso global, además de la obtención de los productos deseados, se generan subproductos y/o residuos, ya que las transformaciones no son cuantitativas y, en la mayoría de los casos, no son selectivas.

Por lo tanto, es necesario desarrollar metodologías que minimicen la generación de los citados residuos, no sólo para salvaguardar la economía del proceso, sino también para minimizar los impactos sobre el medio ambiente. Una de las citadas metodologías es el empleo de reactivos/sustancias/catalizadores de transferencia de fases (PTC). Esta metodología es aplicable para reacciones en las que reactantes inorgánicos, entre los que puede incluirse el catalizador y otras especies polares, reaccionan con otros reactivos en fase orgánica. O bien, puede añadirse una sustancia que aumente la solubilidad de un reactivo en otro, aumentándose, de esta forma, la velocidad de reacción del proceso. La misión del catalizador de transferencia de fase (PTC), para que tenga lugar la reacción, es, por lo tanto, la de capturar las especies hidrofílicas de la fase inorgánica y "llevarlas" hasta la fase orgánica, hidrofóbica. Esta técnica se ha aplicado a reacciones como las siguientes:

- **Transesterificación:** Éster + 3  $\text{CH}_3\text{OH}$  -  $\text{KOH}$   $\rightarrow$  3 éster metílico + glicerina

**- N-alquilación:****1.2.2.- Intensificación de fenómenos de transporte**

Desde el punto de vista de los fenómenos de transporte, la intensificación de procesos se centra en la mejora del transporte de propiedades, es decir, cantidad de movimiento, materia y energía, atendiendo a las dos mejoras clásicas: aumento del área de intercambio y aumento de los coeficientes de transferencia. El objetivo es, en ambos casos, conseguir una mayor efectividad en el transporte de materia y energía, y como consecuencia de esto, una operación con un mejor aprovechamiento energético y material, mejor controlada y más segura, y en equipos más compactos.

Las mejoras antes descritas implican casi siempre operación en continuo y la introducción de elementos secundarios en la estructura de los equipos convencionales, como es el caso de las aletas en cambiadores de calor compactos o la utilización de promotores de turbulencia en mezcladores estáticos, además de la utilización de nuevos elementos de introducción de energía en el sistema, como son los altos campos centrífugos, microondas (Stankiewicz, 2003), el uso de cambiadores de calor compactos y multifunción (Ferrouillat y col., 2006) o incluso los reactores monolíticos (Boger y col., 2004). En la actualidad no existen principios generales para la intensificación de un proceso químico industrial. La estrategia de la intensificación de un proceso suele ser particular del mismo. Es por este motivo que, en esta memoria, y a modo de introducción a la intensificación de procesos, se comentan algunos de los trabajos que viene realizándose en este campo.

## **Energías no convencionales**

Existen varias tecnologías no convencionales para su aplicación en procesos químicos que utilizan formas y fuentes alternativas de energía y que son importantes para la intensificación de procesos. En la Tabla 1.1 se resumen los resultados observados a escala de laboratorio de las energías emergentes más destacadas (Liu, 2002, Kuijpers, 2004 Shi y col., 2005, y Comer y Organ, 2005).

**Tabla 1.1.-** Resumen de resultados de energías emergentes aplicadas en intensificación de procesos.

<b>Fuente de Energía</b>	<b>¿Qué se intensifica?</b>	<b>¿Cuánto se intensifica?</b>	<b>Efectos ambientales</b>
Alto Campo gravitatorio	Tiempo de Reacción	1000 veces	Eficiencia energética y material, reducción de residuos, seguridad
	Tamaño de Equipo	100 veces	
	Transferencia de materia G-L	200 veces	
Campos eléctricos	Área interfacial	500 veces	Energía
	Transf. Calor	10 veces	
Campos electromagnéticos-microondas	Tiempo de Reacción	1250 veces	Eficiencia energética y material
	Tiempo de Destilación	20 veces	
Campos electromagnéticos-luz	Selectividad/rendimiento	Hasta 100% selectividad	Eficiencia energética y material, reducción de residuos, seguridad
	Tiempo de Reacción	25 veces	
Campos acústicos-ultrasonidos	Transf. Materia G-L	5 veces	Eficiencia energética y material
	Transf. Materia L-S	20 veces	
Onda expansiva supersónica	Transf. Materia G-L	10 veces	Eficiencia energética y material

El importante potencial de aplicación en la industria radica en el mayor aprovechamiento energético de los sistemas en los que se utilicen, de especial interés en sistemas con elevadas necesidades de intercambio energético, aunque el grado de desarrollo de estas tecnologías es aún bastante básico.

### 1.3.- La COLOFONIA

El árbol es una importante fuente de materias primas para la industria química, pudiendo ser aprovechado de dos formas distintas:

- respetando la existencia del árbol, beneficiándose de sus productos extraíbles, no vitales (árbol vivo),
- arrancándolo para poder aprovechar por completo la materia que lo constituye (árbol muerto).

Mediante extracciones periódicas, el árbol vivo puede suministrar productos que se encuentran ocluidos en su estructura fundamental o que circulan por su interior en la savia. Una de las principales especies aprovechada de esta manera es el pino resinero, del cual se obtiene la *miera*, importante fuente de obtención de la *colofonia*. Así, el aprovechamiento del árbol vivo constituye la base de la industria resinera. Una oleorresina consiste en la mezcla de un aceite esencial volátil y una resina no volátil. Para las oleorresinas de pino, el aceite esencial se conoce como aguarrás (*turpentine*) y el material resinoso no volátil como colofonia (*rosin*), objeto de estudio del presente trabajo.

La colofonia es una resina natural. Desde el punto de vista químico, es una disolución de ácidos resínicos en terpenos. Se presenta como un sólido frágil, friable y con tonalidades amarillentas, como se muestra en la Figura 1.4. Es soluble en ésteres, éteres e hidrocarburos aromáticos, alifáticos y clorados. Tiene un peso molecular promedio de 300 g/mol y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 30 °C, valor superior al que cabría esperar para su peso molecular, lo que puede ser debido a la rigidez de su estructura. Su punto de reblandecimiento (SP) está entre 70 y 80 °C y su punto de fusión (MP) entre 71 y 95 °C, según diversas fuentes o diferentes orígenes de la colofonia (Soltes y col., 1989).

## **Tipos, composición y propiedades de la colofonia**

Dependiendo de la fuente de obtención, se denomina “colofonia de miera o trementina” (Gum Rosin) a la proporcionada por el árbol vivo, “colofonia de madera” (Wood Rosin) a la obtenida a partir de los tocones viejos de los pinos y “colofonia de Tall Oil” (Tall Oil Rosin) a la recuperada del líquido residual (“black liquor”) obtenido en el proceso Kraft de la industria papelera.



**Figura 1.4.-** Aspecto de la Colofonia.

### **Colofonia de Miera o Trementina (Gum Rosin, GR)**

La miera o trementina se obtiene del árbol vivo practicándole incisiones. La miera se funde y se separa el agua, quedando un bálsamo que se filtra para eliminar los sólidos en suspensión. Está constituida por hidrocarburos terpénicos (30 %) y ácidos resínicos (70 %). Dentro de los hidrocarburos terpénicos, los más importantes son el  $\alpha$  y  $\beta$ -pineno, el silvestreno y el dipenteno. El  $\alpha$ -pineno se emplea en la obtención de ácido pinánico, para ésteres y plastificantes, y de alcanfor, también empleado como plastificante. Esta fracción formada por los hidrocarburos terpénicos constituye la esencia de trementina o aguarrás que se separa de la fracción ácida mediante destilación fraccionada, por arrastre con vapor de agua, aprovechando su mayor volatilidad. La fracción resultante, compuesta mayoritariamente por ácidos, constituye la colofonia.

### **Colofonia de Madera (Wood Rosin, WR)**

Este tipo de colofonia se obtiene a partir de los tocones viejos de los pinos. Se cortan en piezas del tamaño de palillos y se someten a una extracción con un disolvente apropiado (cetonas o hidrocarburos aromáticos o alifáticos); el extracto obtenido se fracciona y se obtiene:

- Colofonia cruda no volátil: tiene un color muy oscuro por lo que es necesario refinarla. El color puede eliminarse mediante lavado, extracción selectiva a partir de una disolución de éter de petróleo o por adsorción sobre arcilla blanqueadora.
- Volátiles
- Disolvente recuperado.

Su composición es muy similar a la de la colofonia de trementina, aunque existen ciertas diferencias, sobre todo en la fracción neutra; además, debido al proceso de refinado, este tipo de colofonia está exenta de ácido levopimárico, que isomeriza hacia la forma más estable, el ácido abiético.

### **Colofonia de "Tall Oil" (Tall Oil Rosin, TOR)**

Es un subproducto de la industria papelera. Se recupera a partir del "black liquor", un líquido residual obtenido a partir de la digestión de la madera mediante el proceso Kraft, que consiste en el tratamiento con NaOH y Na<sub>2</sub>S. Las sales sódicas solubles de lignina, colofonia y ácidos grasos se eliminan de la pulpa como una solución oscura. Los jabones de los ácidos grasos y resínicos flotan en la superficie de la mezcla, se retiran y se tratan con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para liberar los ácidos. La mezcla, conocida como "crude tall oil", se refina para eliminar olores y colores. Después se realiza un fraccionamiento para separar los ácidos resínicos de los ácidos grasos. Existen varios tratamientos destinados a la separación de los dos tipos de ácidos:

- Destilación fraccionada a vacío: al ser los ácidos grasos más volátiles que los resínicos se logra una separación relativamente buena.

- Extracción selectiva con un disolvente: se disuelve la colofonia “tall oil” cruda en un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, por ejemplo propano, se calienta a 65-95 °C, y los ácidos resínicos precipitan. Se elimina el disolvente de la fase ácida por destilación.
- Adsorción de los ácidos grasos en arcilla.

Por lo tanto, la composición de la colofonia depende de su origen (Enos y col., 1964) aunque en todos los casos se puede distinguir entre una fracción ácida (≈90%) y una fracción neutra (≈10%). La fracción ácida está formada principalmente por ácidos resínicos monocarboxílicos constituidos por varios anillos, de fórmula general  $C_{20}H_{30}O_2$  y clasificados en dos grupos, tal como se cita en la Tabla 1.2: ácidos tipo abiético (abiético, levopimárico, neoabiético, palústrico, dehidroabiético, dihidroabiético) y ácidos tipo pimáricos (pimárico, isopimárico).

**Tabla 1.2.-** Componentes de la fracción ácida de la colofonia; MP: “melting point”, punto de fusión.

Ácidos tipo abiético	Ácidos tipo pimárico
Abiético (MP = 172 °C)	Pimárico (MP= 217 °C)
Levopimárico	Isopimárico (MP= 162 °C)
Neoabiético (MP = 171 °C)	Ácido eliotinoico
Palústrico (MP= 162 °C)	Ácido sandaracopimárico (MP= 173 °C)
Dehidroabiético (MP = 173 °C)	
Dihidroabiético	
Tetrahidroabiético	

Las estructuras moleculares de los ácidos resínicos mayoritarios en la colofonia se muestran en las Figuras 1.5 y 1.6. En todos ellos, el grupo carboxilo está unido a un carbono terciario.

La diferencia entre los dos tipos de estructura se encuentra en los dobles enlaces conjugados, presentes en los ácidos abiéticos exclusivamente, y en los grupos unidos al carbono 13, grupo isopropil en el caso de los abiéticos y grupos metilo y vinilo en el caso de los pimáricos.

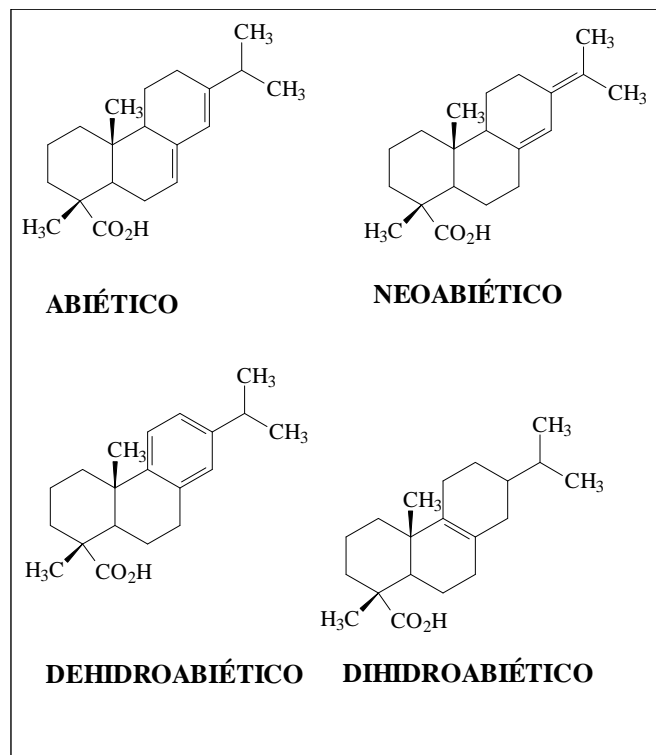


Figura 1.5.- Estructuras moleculares de algunos ácidos tipo abiético.

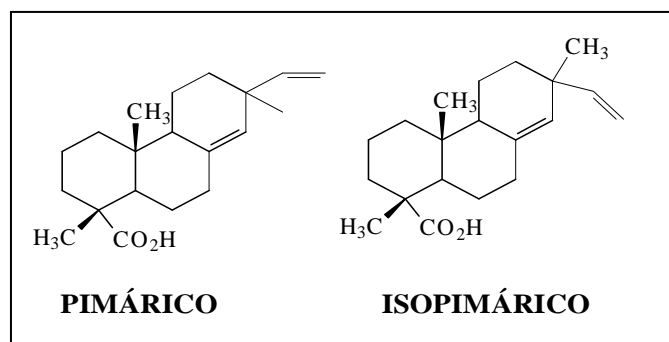


Figura 1.6.- Estructuras moleculares de algunos ácidos tipo pimárico.

En todos ellos, el grupo carboxilo está unido a un carbono terciario. Existe, por tanto, un gran impedimento estérico para la esterificación con alcoholes, sobre todo si son polialcoholes. La diferencia entre los dos tipos de estructura está en los dobles enlaces, conjugados en el caso de los ácidos abiéticos, y en los grupos unidos al carbono 13, grupo isopropil en el caso de los abiéticos y grupos metilo y vinilo en los pimáricos. Los ácidos abiéticos son susceptibles de isomerización, por calor y por tratamiento ácido, y a la oxidación, en presencia de aire u oxígeno. Por ejemplo, el ácido levopimárico, a una temperatura de entre 100 y 200 °C, o en presencia de un ácido, isomeriza a la forma más estable que es el ácido abiético.

Las oleorresinas de las distintas especies de pino difieren en su contenido en ácidos del tipo abiético y pimárico. La colofonia con mayor contenido en abiéticos se prefiere para la producción de muchos de sus derivados. Sin embargo, para otros usos, las colofonias y sus derivados son intercambiables independientemente de su fuente.

Algunas propiedades, como la cristalinidad y el punto de ablandamiento, así como la procesabilidad de la colofonia, están frecuentemente asociadas a la fracción neutra. En la colofonia "tall oil" se encuentran, además de ácidos resínicos, ácidos grasos (2-5%), siendo los más importantes linoleico, oleico, palmítico y linolénico. El "tall oil" crudo presenta la siguiente composición:

- 40-45% ácidos resínicos
- 34-45% ácidos grasos
- 3-4% esteroides (insaponificables)
- resto: otros insaponificables (hidrocarburos)

En la Tabla 1.3 se muestra la composición ácida típica de los diversos tipos de colofonias (Sadhra y col., 1998).

Se puede apreciar que, efectivamente, el contenido en los diferentes ácidos resínicos varía dependiendo de la fuente de obtención. A su vez, se encuentran diferencias en la composición de las colofonias de las distintas especies de pino (Blom, 1949).

**Tabla 1.3.-** Composición ácida típica de los diferentes tipos de colofonia.

ÁCIDO	TOR	WR	GR
Abiético	39	50	27
Dehidroabiético	23	11	8
Neoabiético	4	2	16
Palústrico	10	5	20
Pimárico	3	6	5
Isopimárico	9	14	19

Existe un parámetro conocido como ratio APN, que viene dado por el contenido en ácidos del tipo abiético. Para la colofonia “tall oil”, el valor típico de APN es 53, mientras que este parámetro vale 57 para la colofonia de madera, y 63 para la de miera. Cuanto mayor sea el valor del citado parámetro, mayor es la tendencia a la oxidación de la colofonia. Por tanto, la colofonia de miera se oxida más fácilmente que la colofonia “tall oil”. Todo ello ha de ser tenido en consideración, ya que afecta a las posteriores aplicaciones de la colofonia, de lo cual se dará cuenta más adelante en este capítulo, siendo una de las más importantes la correspondiente al empleo en adhesivos, donde se requiere estabilidad frente a la oxidación.

Otra característica importante, derivada de la composición, es la cristalinidad: la tendencia a cristalizar depende de la concentración de ácido abiético y dehidroabiético. Puede apreciarse en la citada Tabla 1.3 que la colofonia TOR tiene el mayor contenido en ácido abiético, mientras que la colofonia GR tiene una composición más uniforme de ácidos resínicos. Esto indica que las colofonias WR y TOR tienden a cristalizar más rápidamente a partir de una disolución, o a partir de su estado fundido, que la colofonia GR.

En cuanto a la fracción neutra (10 % de la fracción total de colofonia), está constituida a su vez por las siguientes fracciones:

- Fracción saponificable: ésteres de ácidos resínicos y ácidos grasos y alcoholes.
- Fracción insaponificable: hidrocarburos, aunque hay diferencias entre ellas, dependiendo de la fuente de obtención de la colofonia.

Todas las colofonias contienen ésteres de ácidos resínicos y/o ácidos grasos en pequeña concentración. Aunque la porción ácida de estos ésteres en los tres tipos de colofonia es similar, el componente alcohólico es diferente. Esta diferencia, al igual que las diferencias en la fracción insaponificable, se pueden atribuir a su origen y forma de obtención.

Los insaponificables, en la colofonia TOR, incluyen alcoholes diterpénicos, aldehídos, hidrocarburos, esteroides, alcoholes grasos, etc. El proceso de fraccionamiento del "tall oil" produce materia insaponificable adicional, así, contiene entre 1 y 4 % de ácidos grasos, derivados del fraccionamiento incompleto, y cantidades minoritarias de compuestos de azufre (1000 ppm) arrastradas desde otros procesos, como es el Kraft.

La colofonia de madera (WR) contiene pequeñas cantidades de materiales orgánicos presentes en el extracto obtenido a partir de los tocones del árbol y que no se pueden eliminar completamente en el refinado de este tipo de colofonia.

La colofonia de miera (GR) contiene otros terpenos e hidrocarburos, generalmente de alto peso molecular y, por tanto, de baja volatilidad, que no son arrastrados en el proceso de separación de la esencia de trementina o aguarrás. Las cantidades totales de materia neutra, tanto saponificable como insaponificable, en los tres tipos de colofonia, varían, pero en general son del orden del 10 %. La fracción saponificable puede estimarse aproximadamente como la diferencia entre el número de acidez y el número de saponificación.

Es importante el efecto del proceso de obtención en la composición de la colofonia. En la colofonia GR, los ácidos resínicos sufren una serie de procesos químicos durante su manipulación. La reacción más importante es la isomerización por acción de la temperatura o de ácidos. La mayor parte del ácido levopimárico desaparece, el contenido de ácidos palústrico y neoabiético permanece en un 20% y un 15-20%, respectivamente, y el contenido en ácido abiético aumenta hasta un 25-50%. La situación es similar en la producción de colofonia de madera (WR). Durante su almacenamiento y transporte, el ácido levopimárico y el ácido palústrico forman ácido dehidroabiético. En el caso de la colofonia "tall oil" (TOR), el proceso de destilación provoca la isomerización de los ácidos isopimárico y pimárico. Algunas propiedades de la colofonia, como el SP o el GC, así como la procesabilidad de la misma, están asociadas a la fracción neutra.

Las principales propiedades de la colofonia, que determinan su calidad y, en consecuencia, sus posibles aplicaciones son las siguientes:

### **Color**

Los colores estándar de la USDA (United States Department of Agriculture) para este producto son: X, WW, WG, N, M, K, I, H, G, F, E, D, donde D corresponde al color más oscuro y X al más claro.

ASTM ha propuesto tres colores más claros que el X en la escala anterior: XC, XB y XA. El procedimiento empleado para la toma de muestras y determinación del color viene dado por la norma ASTM D-509.

Existe otra escala de color, denominada Escala Gardner, donde los números más altos corresponden a los colores más oscuros. Más adelante, en el capítulo 2 de este trabajo, en la Tabla 2.6, se mostrará la equivalencia entre ambas escalas de color, que varían entre el amarillo claro y el marrón oscuro, pasando por tonalidades intermedias.

### **Materia Extraña**

Es la materia insoluble, de acuerdo a un ensayo normalizado. Pueden ser astillas, suciedad, arena, etc., que hace que la colofonia no sea tan clara y brillante. Se determina la cantidad de materia insoluble por gravimetría, empleando tolueno como disolvente, de acuerdo a la norma ASTM D-269.

### **Punto de reblandecimiento (Softening Point, SP)**

La colofonia, y sus derivados, son sólidos amorfos por lo que no presentan un punto de fusión definido sino un rango de temperaturas para fundir, aunque antes pasan por el “reblandecimiento”. La colofonia tiene un valor de punto de reblandecimiento inferior al de los ácidos resínicos que la constituyen, ya que no es una mezcla simple de estos ácidos sino que contiene derivados de terpenos de alto punto de ebullición y otras sustancias neutras.

Se han desarrollado una gran variedad de métodos para medir la temperatura de reblandecimiento de la colofonia. El método más usado en el laboratorio es el Método ASTM Ring- Ball (E-28-58 T). Sin embargo, a efectos de control, se utiliza un método más rápido, denominado método Hércules (“drop softening point”), ya que sus resultados son bastante reproducibles, aunque da valores algo superiores a los determinados por el método Ring-Ball.

En los productos comerciales interesan valores del punto de reblandecimiento lo más altos posibles, lo que constituye un índice de alta calidad. Este parámetro puede relacionarse con el contenido en aceite de colofonia presente: cuanto mayor sea, menor es el punto de reblandecimiento.

### **Número de acidez (NA)**

Indica el contenido en materia orgánica de carácter ácido. Se expresa como la cantidad en miligramos de KOH necesaria para neutralizar 1 g de muestra, según la norma ASTM D-465. Un valor elevado del índice de acidez denota una buena calidad de la colofonia.

### **Número de Saponificación (NS)**

Mide la acidez total, no sólo de grupos carboxilo como el índice anterior, sino también las lactonas, ésteres o anhídridos; se expresa como los miligramos de KOH necesarios para saponificar 1 g de muestra según la norma ASTM D-464. Para que la colofonia sea de buena calidad debe presentar un alto valor de este parámetro. La diferencia entre el índice de acidez y de saponificación es una medida de los compuestos potencialmente ácidos. En caso de los ácidos monocarboxílicos, como el abiético, la diferencia está en la formación de anhídridos.

### **Cristalinidad**

Una propiedad importante de la colofonia es su tendencia a cristalizar. Dicha tendencia depende en gran medida de su pureza: cuanto mayor sea el número de isómeros de fórmula  $C_{20}H_{30}O_2$  menor tendencia a cristalizar presentará la colofonia. Tras la cristalización aumenta el punto de fusión, lo que puede suponer un problema para sus aplicaciones como tal, o bien a la hora de modificarla o de obtener derivados.

En la Tabla 1.4 se recoge la información sobre la colofonia del tipo “Gum Rosin”, en las diferentes tonalidades obtenidas, que es la colofonia obtenida de la resina del árbol vivo. Los principales ensayos normalizados (normas ASTM) empleados para la cuantificación de las propiedades de la colofonia considerada se dan en la Tabla 1.5.

### **Aplicaciones de la colofonia, y sus derivados, y especificaciones comerciales**

Las aplicaciones de la colofonia son numerosas, bien por empleo como colofonia pura o bien partiendo de colofonia modificada o de sus productos derivados, entre los que destacan sus ésteres.

**Tabla 1.4.-** Propiedades de la Gum Rosin

PROPIEDAD	Extra pálido	Medio	Oscuro
SP	70	70	70
NA	160	155	155
NS (min)	165	160	160
Materia volátil (%w/w, máx.)	1,5	2	2
Contenido en cenizas (%w/w, máx.)	0,05	0,2	0,5
Materia insoluble en tolueno (% máx.)	0,1	0,4	1,0
Materia insaponificable (% w/w, máx.)	6,0	6,0	6,0

**Tabla 1.5.-** Ensayos normalizados para la caracterización de la colofonia

Norma	Propiedad Medida
ASTM-D 269-92	Materia insoluble en colofonia
ASTM-D 464-92	NS
ASTM-D 465-92	NA
ASTM-D 509-70	Muestreo y gradación
ASTM-D 889-58	Aceite volátil en colofonia
ASTM-D 1063-51	Cenizas en colofonia
ASTM-D 1065-92	Materia insaponificable
ASTM-D 3008-90	Ác. Resínicos en colofonia por cromatografía G-L
ASTM-E 28-92	SP (Ring-Bell)

### Usos directos de la colofonia

Respecto a sus aplicaciones clásicas, en el empleo de colofonia como “sizer” de papel, se tiende a nuevas mezclas que mejoran las propiedades de impermeabilización. El “sizing” (proceso de relleno y ligera impermeabilización) del papel es otra aplicación tradicional de la colofonia. En la búsqueda realizada de nuevas aplicaciones se han encontrado numerosos estudios sobre este campo. Se ha podido comprobar que la tendencia general es la búsqueda de nuevos aditivos o cambios en las condiciones de operación que permitan mejorar el proceso de “sizing”, para obtener un papel con buenas propiedades sin perjuicio económico, de ahí que se persiga mantener la utilización de esta familia de productos como tales agentes de “sizing”. Uno de estos casos corresponde al estudio de una etapa de malaxado del papel o “pulp

beating” previo al tratamiento con una mezcla o “size” de alúmina y colofonia (Wang y col., 2001). Se comprueba que el malaxado produce un efecto negativo debido a la generación de fibras finas, ya que se favorece la formación de agregados y una distribución poco uniforme del “size”.

Por otro lado, se ha evaluado la favorable aplicación de un sistema polivinilalcohol (PVA)-borax como agente de tratamiento para producir papeles “rosin-sized” de larga duración (Basta, 2003). También se ha podido comprobar su aplicación como polímero de fortalecimiento en la restauración de papel debilitado.

Asimismo, la aplicación de la colofonia en adhesivos se mantiene estable, mejorándose últimamente su aplicación en adhesivos termoplásticos de poliuretano y EVA (etilen-vinil-acetato), donde es mejor utilizarla como reactivo que como mero aditivo.

Entre los trabajos disponibles en la bibliografía, destacan en número, con diferencia, los estudios para la aplicación de la colofonia como aglutinante o “tackifier” en adhesivos termoplásticos basados en poliuretano; mientras que entre los estudios más novedosos destacan su aplicación como agente formador de películas en ópticas, como biocida en la industria azucarera y como aditivo en las formulaciones de asfalto u hormigón.

Es necesario destacar que los adhesivos son una aplicación tradicional de la colofonia, donde se aprovecha sus características como “tackifier”, sobretudo en adhesivos en solución y en caliente (“hot-melt”). En los últimos años, se ha estudiado la posible aplicación de la colofonia en adhesivos termoplásticos de poliuretano (TPU), tanto como aditivo en su formulación (Aran Aís y col., 2000; Sánchez-Adsuar, 2001) como en forma de agente extensor de cadena en el proceso de preparación del TPU (Aran Aís y col., 2004), comprobándose la escasa utilidad de una adición directa de colofonia en la formulación final del adhesivo. Sin embargo, si se utiliza como reactivo, utilizándose el método de

prepolímero, las propiedades del producto final mejoran notablemente. El grupo carboxilo de los ácidos resínicos de la colofonia reaccionan con el grupo isocianato (de difenilmetano-4,4'-diisocianato) para producir zonas imida-urea, que le confieren al TPU un mayor peso molecular y una mayor compatibilidad entre las zonas rígidas y blandas de la cadena del polímero.

De esta forma se incrementan la viscosidad y las propiedades de adhesión inmediata del adhesivo al sustrato, aunque dependiendo de este último serán distintas las propiedades de adhesión final. Estos mismo autores han comprobado mejoras similares con PVC como sustrato (Aran Aís, 2004), observándose, además, que la fortaleza de adhesión o “peel strength” y la resistencia al envejecimiento también se ven favorecidas por la utilización de colofonia.

Asimismo, se ha estudiado la utilidad de la aplicación de la colofonia como aditivo en la formulación de adhesivos “hot-melt”, con varios tipos de polímero (Gos y col., 2001), comprobándose que la utilización de polímeros etilen-vinil-acéticos (EVA) proporciona un producto con mejores propiedades de resistencia térmica y fortaleza de unión. Además, se ha podido comprobar la contraindicación de la aplicación de la colofonia como “tackifier” en adhesivos sensibles a la presión (PSA) curados con un haz de electrones, ya que, además de no mejorar las propiedades del producto, reduce la sensibilidad de la composición a la radiación debido a que la energía de los electrones se disipa en los anillos condensados (Smirnova y col., 2004).

En los últimos años, se ha observado una evolución en las aplicaciones de la colofonia hacia campos de mayor complejidad tecnológica, relacionados con la preparación de polímeros, las aplicaciones en óptica y en la dispersión controlada de fármacos y fertilizantes. Así, por ejemplo, en óptica, la colofonia se utiliza como base orgánica para la formación de la película en la que se encuentra disperso el agente foto-sensible.

Una vez fijada la película a un cristal, se obtienen materiales con buenas propiedades ópticas para aplicación en redes de difracción y a bajo coste. Se ha estudiado su utilización para los pigmentos de azul de bromofenol o “bromophenol-blue” (BPB) y rojo de fenol o “phenol-red” (PR) por parte de Ibarra-Torres y col. (ambos trabajos publicados en 2001).

Por otro lado, la actividad biocida de la colofonia es comparable a otros compuestos de uso industrial, ya se emplea en la industria azucarera. Un uso relativamente nuevo y de gran proyección es su aplicación en hormigones, donde actúa como aditivo en mezclas anti-compresión, ya que tiene la capacidad de atrapar burbujas de aire, que dan una cierta flexibilidad al hormigón frente a cambios de temperatura.

También se ha comprobado su uso en asfaltos, mezclada con resinas SBS (resinas estireno-butadieno-estireno) y con aceites de proceso comunes, dando lugar a un material de alta resistencia (García - Ochoa y col., 2006).

### **Usos de Derivados de la Colofonia: ésteres de colofonia**

El estudio de la literatura reciente, en lo que respecta a derivados de colofonia, ha dado lugar a un número todavía mayor de documentos que la aplicación directa de la colofonia (García-Ochoa y col., 2006).

Tal como se detallará con mayor profundidad más adelante en este capítulo, respecto a la reactividad del grupo carboxilo, está centrada en la formación de sales, aminas y, fundamentalmente, en la producción de ésteres de colofonia conocidos como resinas. La esterificación de colofonia con un polialcohol, como el glicerol o el pentaeritritol, es una de sus principales aplicaciones. Debido a la inusual resistencia de los ésteres formados a ser atacados por agua, ácidos y álcalis (como consecuencia del impedimento estérico del grupo carboxilo), los ésteres de colofonia se aplican en multitud de productos.

Por ejemplo, como “tackifier” en adhesivos de fusión y en adhesivos sensibles a la presión, como modificadores de plásticos y cauchos, recubrimientos, pinturas protectoras, lacas, como base de gomas de mascar, emulsificantes de bebidas frías, etc.

Se han encontrado trabajos donde se estudia la aplicación del éster de colofonia y colofonia hidrogenada con glicerina (Barruelo-Martínez, 2001 y 2003) como “tackifier” en adhesivos “hot melt” basados en copolímeros de etilen-vinil-acetato (EVA). La resina de colofonia, añadida en la misma proporción másica que el copolímero en la formulación del adhesivo, aumenta la flexibilidad del adhesivo al ser menos compatible con los bloques polietileno del EVA. Por este motivo, se ven mejoradas las propiedades de adhesión inmediata, aunque no la fortaleza de la unión.

Resulta interesante la aplicación de co-cristales de ácido dehidroabiético y la sal sódica del mismo ácido como agentes de nucleación en la cristalización de polipropileno (PP) (Li y col., 2002). El menor punto de fusión del co-cristal ocasiona una dispersión más uniforme en el polipropileno. El tamaño de las esferulitas de PP disminuye, mejorando las propiedades mecánicas y térmicas del polímero producto. Si, además, se utiliza polietileno de baja densidad como coadyuvante para la cristalización (Li y col., 2003), se observa un incremento en la velocidad de cristalización del PP, sin perjuicio de las mejores propiedades fruto de la utilización del co-cristal de dehidroabietato sódico y ácido dehidroabiético. Otros autores (Wang y col., 2003) han estudiado la utilización del co-cristal de ácido dehidroabiético y dehidroabietatos sódico y potásico como agente de nucleación, con los mismos efectos favorables en las propiedades del producto final.

Por otro lado, la colofonia y algunos de sus derivados se utilizan de manera habitual en la formulación de pastas de soldadura o “solder flux” para microelectrónica, donde la colofonia tiene el papel de “binder”, confiriéndole a la pasta la viscosidad y el poder adhesivo adecuados.

Se han encontrado algunos trabajos que estudian las propiedades de este tipo de pastas que afectan el proceso de soldado, como el tiempo de mojado (“wetting-time”) en función de la composición del “solder flux” (Takemoto y col., 2001). Otras propiedades de estas pastas son negativas, como la formación de residuos una vez completada la soldadura, que tienen una nada deseable predisposición a la oxidación, con efectos negativos incluso en la propagación de las señales de radiofrecuencia (Turbini y col., 2001). Este hecho ha llevado a la búsqueda de alternativas a su utilización, por sustitución total mediante la modificación del proceso en soldaduras libres de plomo, como es el caso del llamado proceso “bumping” (Suga y col., 2003).

En cuanto a sus aplicaciones para la industria de los fitosanitarios, se ha estudiado la liberación controlada de manganeso en un fertilizante en forma de partícula o “pellet” de urea recubierto con una mezcla de colofonia, colofonia dismutada y esterificada (relación 1:1:1) y fosfato tricálcico (Novillo y col., 2001). El “coating” de colofonia (compacto y homogéneo según SEM) resulta muy efectivo, ya que además de dosificar la liberación de los nutrientes mejora la manejabilidad y el almacenamiento de las partículas de fertilizante.

También se ha estudiado un sistema de liberación controlada de fármacos de administración oral, utilizando colofonia polimerizada (PR) como polímero formador de películas para el recubrimiento (Fulzele y col., 2002). Se requiere de un plastificante para mejorar las propiedades mecánicas (menos fragilidad); se observó, además, que el pH afecta a la velocidad de liberación de la droga. Los resultados obtenidos son prometedores para su aplicación en sistemas de liberación controlada de fármacos. Una crema es otro medio para la dosificación de un fármaco, en este caso, por vía transdérmica, para, por ejemplo, aplicación en cosmética. Se ha planteado la utilización de un material polimérico basado en colofonia, aceite de ricino, glicerina, sorbitol, anhídrido maleico y ftálico, donde la colofonia representa el 50 % en peso del polímero base de esta crema, que presenta prometedores perfiles de liberación controlada

de un fármaco modelo, además de una buena estabilidad en almacenamiento (Dhanorkar y col., 2002).

Por último, cabe comentar que se ha encontrado un estudio que propone la utilización de la resina de pino como parte de la formulación de un ungüento reparador de tejidos (Biopin), que aprovecha, entre otras, las propiedades que tienen colofonia y sus derivados como biocidas.

### **Especificaciones comerciales de las resinas**

Los valores típicos de las especificaciones exigidas a los distintos tipos de ésteres se muestran en la Tabla 1.6, mientras que en la Tabla 1.7 se recogen las especificaciones de las resinas de forma genérica, y en la Tabla 1.8, las de diversas casas comerciales: Guilin Chemical Factory (Guilinchem), Les Derives Resiniques et Terpeniques (DRT), Shanghai Nanda Chemical Plant (Nanda), subsidiaria de Shanghai Coatings Co. Limited y La Unión Resinera Española (LURESA).

**Tabla 1.6.-** Especificaciones típicas de las Resinas de Colofonia

RESINA	SP	NA	CO	SG	μ (P)
Éster Metílico	líquido viscoso	<8	6	1,02	30
Éster Metílico hidrogenado	líquido viscoso	<8	2	1,02	32,5
Éster de Glicerol	91	<8	N-WG	1,095	--
Éster de Glicerol y Colofonia hidrogenada	81	<10	N-WG	1,08	--
Éster de Glicerol y Colofonia altamente hidrogenada	82	<10	X	1,09	--
Éster de Glicerol y Colofonia polimerizada	114	8-10	WG	1,09	--
Éster de Glicerol maleado	162	<40	N-WG	1,11	--
Éster de Pentaeritritol (PE)	111	<16	M-WG	1,08	--
Éster de PE y Colofonia altamente hidrogenada	104	<16	N-WG	1,09	--

**Tabla 1.7.-** Especificaciones de algunos ésteres comerciales de colofonia y glicerina.

Tipo de éster de Glicerina con	PUNTO FUSIÓN °C (Bola-Anillo)	INDICE ACIDEZ (NA)	COLOR (Gardner)
	Valor típico/Especificación	Valor típico/Especificación	Valor típico/Especificación
Colofonia	86/ 80-90	10/ máx. 14	3+/ máx. 5
Colofonia deshidrogenada	86/ 80-90	10/ máx. 14	3/ máx. 4
Colofonia estabilizada	93/ 90-95	10/ máx. 14	4/ máx. 5

**Tabla 1.8.-** Especificaciones de Resinas Comerciales

RESINA	Casa comercial	NA	$\mu$ (P)	CO- Gardner
Éster Metílico	DRT	8	50	4
Éster Metílico de Colofonia hidrogenada	DRT	8	50	4
Éster de Glicerol	Guilinchem	85	5	15
	Nanda	>85	< 10	<10
	DRT	85	5	4
Éster de Glicerol y Colofonia estabilizada	LURE	93	< 5	< 14
	DRT	85	2,5	14
Éster de Glicerol y Colofonia Deshidrogenada	LURESA	86	< 5	< 14
Éster de Glicerol y Colofonia hidrogenada	DRT	87	3	9
		81	6	9
		77.5	7	7
		85	4	10
Éster de Glicerol y Colofonia polimerizada	DRT	112	5,5	12
Éster de pentarritrol (PE)	Guilinchem	100-105	5,5	< 20
	DRT	98	3	11
	Nanda	90-100		
Éster de PE y Colofonia estabilizada	LURESA	96-102	6	< 14
	DRT	98	3	8
Éster de PE y Colofonia hidrogenada	DRT	97	11	15
Éster de PE y Colofonia polimerizada	DRT	128	6	12
	LURESA	122-136	9	< 14

#### 1.4.- REACTIVIDAD de la COLOFONIA

La colofonia del tipo “gum rosin” es más estable que las colofonias “wood rosin” y “tall-oil rosin”. Esto puede deberse a la presencia de antioxidantes naturales en la primera, o a la composición de la colofonia. La estabilidad de los distintos isómeros se resume a continuación (Minn, 1985):

- el ácido dehidroabiético es el más estable de los ácidos resínicos, seguido del ácido isopimárico, ya que su carbono en posición 13 previene al doble enlace exocíclico de formar parte de un sistema conjugado.
- entre los ácidos abiético, neoabiético y levopimárico no existe mucha diferencia en la estabilidad, mientras que el ácido dehidroabiético es mucho más estable que los anteriores, unas 1500 veces más estable que ellos.
- el ácido palústrico, a pesar de tener un sistema de dobles enlaces conjugados, como el ácido abiético, presenta una mayor estabilidad, ya que el doble enlace 8-9 común a ambos anillos no es tan eficaz activando el hidrógeno alílico como un doble enlace que no es común a dos anillos.

Existen una serie de tratamientos que minimizan la oxidabilidad de la colofonia. La estabilización de colofonia puede llevarse a cabo mediante calentamiento de la misma a elevadas temperaturas, por ejemplo a 275 °C (P30), o incorporando un catalizador (como S, SO<sub>2</sub>, I, Pd o Pt), con lo que los tiempos y temperaturas del tratamiento se reducen, minimizándose la descarboxilación del material. Otros procedimientos que logran su estabilización, además de la esterificación, son los que se incluyen a continuación.

#### Polimerización

Aumenta la estabilidad de la colofonia, ya que parte de los dobles enlaces de los ácidos del tipo abiético reaccionan durante la polimerización. Consiste en un tratamiento de la colofonia bajo diversas condiciones con un ácido

inorgánico fuerte, un ácido de Lewis (del tipo de  $\text{Cl}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cl}_3\text{B}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , etc.) o arcillas ácidas. Uno de los procedimientos descritos para este proceso consiste en disolver la colofonia en un disolvente hidrocarbonado parafínico como por ejemplo una fracción de petróleo de punto de ebullición comprendido entre 30-60 °C. Se disuelve la colofonia, formándose una disolución del 10-75%, y se añade, como catalizador de polimerización, ácido sulfúrico a una temperatura no superior a 35°C. Las colofonias polimerizadas presentan ventajas respecto a las no tratadas, ya que tienen menor tendencia a oxidarse y a cristalizar y poseen por lo general mayores SP (punto de reblandecimiento) (Minn, 1991).

### **Hidrogenación**

Es un tratamiento bastante efectivo para la estabilización de la colofonia. Consiste en la eliminación de dobles enlaces de los ácidos resínicos mediante una hidrogenación catalítica. Consiste en el calentamiento de colofonia en presencia de hidrógeno (presiones entre 48 y 150 kg/cm<sup>2</sup>), a temperaturas entre 150 y 290 °C, y empleando catalizadores en proporciones de 0,01-1% w/w material. Algunos de los catalizadores de hidrogenación son catalizadores heterogéneos, tales como Pd, Pt o Rh soportados en carbón, metales en forma de polvo como Ni o Pt, o catalizadores de I o yoduros (Maeda y col., 1995).

### **Formación de aductos**

Otra forma de estabilizar la colofonia es mediante la formación de aductos, con la consiguiente eliminación de dobles enlaces (Thomas y col., 1987 y Durkee, 1987). Este proceso se lleva a cabo poniendo en contacto la colofonia con anhídridos como el maléico o el fumárico. La colofonia y el anhídrido se calientan a temperaturas entre 180 y 220 °C produciéndose la adición dibásica.

Otra forma es la obtención de ácidos policarboxílicos por reacción de la colofonia con dienófilos, como el anhídrido maleico o el ácido fumárico. La reacción consiste en la adición de un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado o dienófilo a un dieno conjugado, como los que se encuentran en los ácidos resínicos. Estos ácidos policarboxílicos se pueden convertir en sales metálicas o bien, se pueden esterificar para obtener ésteres de alto punto de ablandamiento.

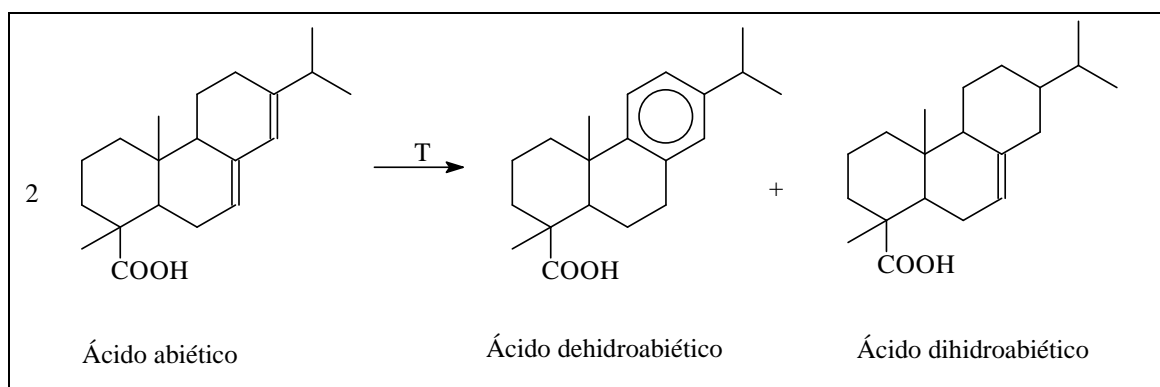
Tanto el ácido maleico como el fumárico se emplean para modificar la colofonia por formación de aductos, principalmente del ácido levopimárico. La reacción con maleico se conoce con el nombre de maleación, y el producto ácido maleopimárico. Se consiguen así los siguientes cambios:

- Aumenta la polaridad de la colofonia, con lo que aumenta su solubilidad en disolventes alifáticos y su compatibilidad.
- La maleación aumenta la funcionalidad del ácido carboxílico y aumenta su punto de ablandamiento.

La colofonia modificada por maleación, así como sus ésteres, son ampliamente empleados en pinturas, marcas de carreteras, sizing del papel y tintas.

### Dismutación

Es el tratamiento de estabilización preferido ya que es el más barato y sencillo, siendo además de los más efectivos. Consiste en una redistribución del hidrógeno de la molécula de forma que se obtiene, por cada dos moléculas de ácido abiético, una de ácido dehidroabiético, con un anillo aromático, y otra molécula con un solo doble enlace, que con otra reacción de dismutación puede llegar a una estructura saturada. La reacción de dismutación se muestra en la Figura 1.7.



**Figura 1.7.-** Esquema de la reacción de dismutación de colofonia (ácido abiético)

La dismutación de la colofonia ocurre siempre que es sometida a temperatura elevada, de modo que puede conseguirse una estabilización de la colofonia calentándola a temperaturas superiores a 200 °C, durante un tiempo de 1 a 8 h en atmósfera inerte. En estas condiciones, se produce una aromatización parcial de los ácidos de tipo abiético, desapareciendo los dobles enlaces conjugados y aumentando así la resistencia de la molécula a la oxidación. Dos átomos de hidrógeno pasan de una molécula de ácido abiético a otra por lo que se convierte equimolecularmente en una molécula de ácido dehidroabiético y otra de dihidroabiético, según la reacción mostrada en la Figura 1.7. Si esta reacción se realiza en un recipiente abierto, se produce una descarboxilación importante, debido a las altas temperaturas, lo que se traduce en la formación de materiales hidrocarbonados insaponificables (Hasselstrom, 1950; Floyd, 1952). Para minimizar este fenómeno, se pueden introducir catalizadores que hacen que la temperatura necesaria y el tiempo empleado para lograr la dismutación sean menores, reduciéndose mucho la indeseable descarboxilación. En el propio proceso de dismutación puede darse un notable oscurecimiento de la colofonia, porque los radicales presentes de forma natural en la colofonia, junto con el oxígeno ambiental, generan radicales ROO·; que atacan la colofonia sustrayendo un hidrógeno para formar ROOH. Estos hidroperóxidos se descomponen por acción del calor o de la luz y generan nuevos radicales que atacan las moléculas de ácido. Para evitar el oscurecimiento durante el tratamiento se emplean atmósferas inertes. En cualquier caso, se debe minimizar la exposición de los ácidos al oxígeno, porque se pueden formar compuestos con grupos carbonilo que colorean el material (Scharrer, 1972). Algunos de los catalizadores más empleados en bibliografía para la dismutación son: Azufre (Borglin, 1946; Webb, 1946; Hampton, 1950; Gayer, 1950), Óxido sulfuroso (Kalman, 1946; Palmer, 1957), Selenio (Hampton, 1950), Yodo (Hasselstrom, 1943), Yodo y un co-catalizador (Breslow, 1981): el co-catalizador consigue que la actividad del I<sub>2</sub> sea mayor con lo que la reacción se acelera. Entre ellos se encuentran FeCl<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O o FeBr<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Se necesita menor cantidad de I<sub>2</sub> que en el caso de emplear FeI<sub>2</sub> como catalizador

(Ishigami, y col., 1976), Metales preciosos, como el Pd o Pt (Matsuo y col., 1981), Níquel (Floyd, 1952), Yoduro de sodio o de potasio más un compuesto de hierro (óxido, sulfuro o hidróxido) (Matsuo y col., 1981), Yoduro de litio (Jadhav, 2000) y la combinación catalítica compuesta por yodo, un compuesto de hierro y un compuesto nitrogenado (Timms, 1985). A modo de resumen, en la Tabla 1.9 se muestran las condiciones de operación empleadas para realizar la dismutación con los catalizadores anteriores. En algunos casos se realiza más de un tratamiento en las mismas condiciones o se logra más de un objetivo, dependiendo del agente de tratamiento empleado. Las especificaciones que debe cumplir la colofonia dismutada, cualquiera que sea su proceso de obtención son las siguientes:

- % de ácido abiético final: < 0,5 - 1%.
- % de ácido dehidroabiético final: > 50%.
- SP: 72 -77 °C.
- NA: 155 - 165.
- Color: 6 - 7 (Escala Gardner).

**Tabla 1.9.-** Resumen de condiciones de la reacción de dismutación.

Agente	Concentración (%)	Temperatura (°C)	t (h)	Atmósfera
S	0,5 - 4,5	265 -270		Inerte
Se	0,1-0,7	275	1-3	Inerte
S + Se	1-3	275	1-3	Inerte
Ni, NiS	5	250	2-3	Inerte
Tiobisfenoles	0,1-0,5	250-300	1-8	Inerte
FeI <sub>2</sub>	0,1 -1	150 -250		Inerte
Pd /C	0,03	240	4	Inerte
NaI o KI + Fe (OH) <sub>2</sub>	0,1 -2 de I 0,1 -1 de Fe	180 -280	1-8	Inerte
LiI o LiI + FeI (1:1)	1 - 1,2	200 - 235	3	Inerte

## **1.5.- La GLICERINA**

El glicerol, o 1,2,3-propanotriol, comúnmente conocido como glicerina, es el triol más simple. En la naturaleza se encuentra en las grasas naturales como ésteres de ácidos grasos y constituye un intermedio importante en el metabolismo de los organismos vivos. Se conoce desde el siglo XVIII, como producto de la saponificación de aceite de oliva y óxido de plomo (Scheele, 1779) y se utiliza en múltiples aplicaciones debido a su singular combinación de propiedades físicas y químicas y gracias a ser fisiológicamente inocua. Sus principales aplicaciones se centran en la fabricación de cosméticos, productos farmacéuticos, pasta de dientes, espumas de uretano, resinas sintéticas y ésteres de colofonia. Además, se utilizan grandes cantidades de glicerol y glicéridos en el procesado de tabaco y en la industria alimentaria.

La glicerina es un líquido higroscópico con sabor ligeramente dulce y, si es puro, incoloro e inodoro. A temperatura ambiente es un líquido muy viscoso; su punto de ebullición a 1 atm es de 290°C y el de fusión de 18°C, aunque rara vez se alcanza el estado cristalino debido a su fuerte tendencia a superenfriarse, que es aún mayor si se mezcla con agua. Además, tiene buenas propiedades como disolvente debido a sus grupos hidroxilo; es miscible en todas proporciones en agua y alcoholes alifáticos, ligeramente soluble en alcoholes aromáticos y algunos compuestos polares, como los éteres dietílico, acetato de etilo y dioxano, y totalmente insoluble en hidrocarburos. Como reactivo, puede tomar parte en todas las reacciones típicas de los alcoholes. Los dos grupos hidroxilo terminales son ligeramente más reactivos que el secundario. La síntesis industrial más importante se desarrolló en Alemania y EE.UU. en los años 30, utilizando propeno como compuesto de partida, aunque en la actualidad es más importante la producción de la llamada glicerina natural. Ésta se obtiene como producto secundario en la saponificación de triglicéridos a jabones, de la transformación de grasas y aceites en ácidos grasos y de su transesterificación en ésteres metílicos.

Otros métodos de producción, como la fermentación de azúcar o la hidrogenación de carbohidratos, no son importantes industrialmente.

Hay que destacar el gran potencial de la industria de producción de biodiesel como fuente de glicerina, donde se obtiene como subproducto. Las expectativas del desarrollo de la tecnología como alternativa a los combustibles fósiles como fuente de energía en el futuro, prevén una mayor oferta, y, por lo tanto, precios menores, con los consecuentes beneficios de su utilización como materia prima en la industria.

La glicerina se comercializa en crudo (glicerina natural) o pura; existe una distinción entre distintos grados de pureza que tienen una relación estrecha con un grupo concreto de especificaciones y métodos analíticos, como los siguientes:

- Glicerol técnico en varias concentraciones (glicerina Nobel test 99.5%, glicerina 99,8%).
- Glicerina de grado farmacéutico (Ph.Eur., U.S.P., Japanese Pharmacopeia): Glicerina Ph.Eur. 99.5%.
- Glicerina de grado alimentario (E 422, directivas UE 98/86/EC, 95/2/EC), Food Chemical Codex Grade (FCC); generalmente reconocida como segura para el consumo humano por la FDA de EE.UU.

La calidad de la glicerina cruda afecta directamente las operaciones de refinado y el rendimiento final de glicerina. Las especificaciones de la glicerina natural definen un límite para el contenido en cenizas, el contenido en sales y residuos minerales, materia orgánica MONG (incluye ácidos grasos y ésteres), trimetilenglicol (TMG), agua, arsénico y azúcares, entre otros. Después de la purificación, la glicerina diluida se concentra por evaporación, para refinarse por destilación seguida de un tratamiento con carbón activo. En algunos casos, la operación de refinado se completa por contacto con resinas de intercambio iónico.

## **1.6.- ESTERIFICACIÓN de COLOFONIA con GLICERINA**

Los ésteres de colofonia se obtienen por reacción de los grupos funcionales ácido de la colofonia con un alcohol, rara vez más de uno, pero normalmente un poli-alcohol, principalmente glicerol y pentaeritritol. La esterificación de colofonia con glicerina es, en realidad, un sistema de 7 reacciones en serie y paralelo, como se muestra en la Figura 3.1 (capítulo 3).

La transformación transcurre por la formación sucesiva de diferentes monoésteres y diésteres, según el carbono de glicerina en que se produzca la sustitución, hasta la formación del triéster o la formación del éter a partir del diabetato. La transformación de los ésteres parciales en el triéster tiene lugar a una velocidad elevada, de manera que sólo se pueden encontrar muy pequeñas cantidades de mono y diésteres libres acompañando como impurezas al triéster, el producto buscado.

La reacción se lleva a cabo a elevada temperatura, con el fin de lograr dos objetivos. Dado que el grupo carboxilo de los ácidos resínicos está impedido estéricamente, porque está unido a un carbono terciario, la reacción no es fácil de llevarse a cabo, y para que tenga lugar, son necesarias altas temperaturas. Este impedimento es el responsable de la inusual resistencia de los ésteres formados a ser atacados por agua, ácidos y álcalis. Por otro lado, el agua es un producto de la reacción, al ser eliminada, por encima de 100 °C (a presión atmosférica o a una temperatura superior si se opera con una ligera sobrepresión), la reacción se completa, pues se desplaza el equilibrio; y se aumenta la velocidad de esterificación.

Las condiciones de operación industrial se eligen con el fin de minimizar en la medida de lo posible, las reacciones secundarias, y maximizar la producción del éster de colofonia y glicerina. Se han de evitar por tanto temperaturas demasiado elevadas y tiempos grandes de calentamiento, para evitar la descarboxilación de los ácidos resínicos, así como grandes excesos de polialcohol que pueden conducir a la eterificación del alcohol. La reacción suele

llevarse a cabo en atmósfera inerte para evitar la oxidación y la polimerización de la colofonia, que provocarían un oscurecimiento del producto final. Se puede purgar el reactor antes del arranque o utilizar antioxidantes, aditivos que impidan la descarboxilación de los ácidos resínicos. La esterificación se puede llevar a cabo con cantidades estequiométricas de los reactivos o con ligero exceso de alguno de ellos, normalmente del alcohol.

La colofonia puede emplearse tal como es obtenida o modificada por hidrogenación, por polimerización o por dismutación. La operación de esterificación de la colofonia en estado estacionario se lleva a cabo en una batería de tanques en serie de lecho fijo. El motivo de emplear una batería de tanques se debe a la fácil eliminación de agua formada en la reacción de esterificación.

Según transcurre la reacción, aumenta el punto de reblandecimiento y se modifica la compatibilidad y solubilidad del medio de reacción respecto a los valores de la colofonia inicial. Según progresa la esterificación, disminuye la concentración de ácido libre, por lo que la sencilla medida del índice de acidez (NA), normalmente realizado empleando técnicas volumétricas, suele ser la utilizada para seguir el progreso de la reacción. Una vez alcanzado un NA igual o menor a 10, dictado por las especificaciones del producto, la esterificación puede considerarse completada.

## **1.7.- OBJETO y ALCANCE del TRABAJO**

El objeto de este trabajo es el estudio del proceso de esterificación de colofonia (ácidos resínicos) con glicerina (un polialcohol), tanto en ausencia (proceso térmico) como en presencia de catalizadores ácidos anfífilicos.

Para ello, con el fin de seguir la evolución de la composición del medio de reacción, será necesario, en primer lugar, establecer un procedimiento experimental fiable, que permita obtener datos reproducibles. Esto incluye el

diseño y montaje de varios equipos experimentales, como se justificará más adelante, así como establecer un procedimiento experimental, de hecho, dos, uno para una operación isoterma como otro de operación de temperatura en rampa, para simular una operación industrial, y procedimientos de toma de muestras, conservación y análisis de las mismas.

Asimismo, será necesario desarrollar nuevos sistemas de análisis que permitan determinar la evolución de todas las especies químicas implicadas en dicho proceso. Según datos disponibles en bibliografía y los resultados aportados por el grupo de investigación, que ya había abordado previamente este estudio, se utilizarán técnicas cromatográficas (GPC), en lugar de valoraciones ácido-base (comunes en la industria).

Durante el desarrollo del trabajo, se encontró que, dada la escasa solubilidad de la glicerina, muy polar, en la colofonia (constituida por ácidos resínicos tipo abiético y pimárico, notablemente apolares), se producía una distribución de la glicerina entre fases (fase glicerina y colofonia, y la reacción parece producirse únicamente en esta última fase). En consecuencia, se han llevado a cabo estudios de solubilidad mediante técnicas microscópicas (óptica y electrónica de barrido). Los resultados obtenidos han permitido plantear un nuevo modelo cinético que tiene en cuenta la progresiva solubilización de la glicerina, fase dispersa, en la colofonia, fase continua: el sistema evoluciona de un sistema bifásico a uno monofásico.

La presencia de dos fases al comienzo de la reacción, junto con la eliminación de agua debido a las altas temperaturas y la posibilidad de que se introduzcan especies protonadas en el medio, abren las puertas de la catálisis y de la intensificación de procesos (solubilización de la fase dispersa -glicerina- en la continua -colofonia-). Para determinar la distribución de fases entre los reactivos y determinar qué papel juegan distintos surfactantes, catalizadores, temperaturas y composiciones en la naturaleza monofásica o bifásica del medio de reacción, se desarrollará un método de análisis específico basado en las

técnicas microscópicas anteriormente citadas (óptica y electrónica de barrido o SEM).

Se determinará un modelo cinético para la reacción de esterificación de colofonia (ácidos resínicos) con glicerina (polialcohol). Este es un estudio previo que considera la citada reacción como una reacción simple y estudia su velocidad sin catalizador. Por lo tanto, tres moles de colofonia y uno de glicerina reaccionan para dar el triéster y tres moléculas de agua, sin los ésteres intermedios (monoglicéridos y diglicéridos). En principio, se ha supuesto que los modelos cinéticos que mejor podrían ajustar los resultados experimentales serían los de orden 1 (respecto del ácido) y orden 2 (orden 1 respecto al ácido y al alcohol), y un modelo hiperbólico, según se cita en la bibliografía general sobre esterificación, ya que sobre la reacción concreta en estudio existe una información muy escasa.

Para obtener dicho modelo cinético, es necesario evaluar el efecto de distintas variables sobre la velocidad de reacción, tales como las concentraciones iniciales de los reactivos, la agitación y la temperatura. Se realizarán, para ello, diversos experimentos, llevando a cabo un estudio fenomenológico, que considerará la importancia de los fenómenos de solubilización y transferencia entre fases, y un nuevo estudio cinético, teniendo en cuenta dichos fenómenos de transporte y las observaciones microscópicas del sistema de reacción. De la interpretación de los resultados experimentales obtenidos y del ajuste de los distintos modelos cinéticos planteados, se podrá determinar qué fenómenos (físicos o químicos) controlan la velocidad de reacción y el valor de los parámetros de los modelos propuestos. El modelo seleccionado habrá de reproducir bien los datos experimentales y sus parámetros deberán presentar una variación razonable con las distintas variables o condiciones de operación estudiadas, cumpliendo también criterios estadísticos o de ajuste.

A continuación, se realizará una simulación del proceso a escala industrial, empleando datos reales de lotes industriales y de laboratorio a escala de planta piloto, con el fin de comprobar la bondad de los modelos cinéticos propuestos. Para ello, habrá de realizarse un estudio riguroso del seguimiento de todas las especies implicadas en la reacción, incluyendo la glicerina, mediante resonancia magnético-nuclear de protón (H-RMN).

Asimismo, se determinará el modelo cinético para la reacción de esterificación de colofonia con glicerina en presencia de catalizadores ácidos. En primer lugar, se habrá de estudiar la esterificación con catalizadores en disolución, en fase homogénea, (PTSA, PTSC e Irganox 1425) como un paso previo a la utilización de del ácido PTSA soportado. Se estudiarán, además de las variables ya citadas en el apartado anterior, el efecto de la concentración de catalizador. Con el ajuste a los datos experimentales que se obtendrán de los diversos experimentos realizados, se discriminará, en función de criterios físicos y estadísticos, cada modelo cinético (los potenciales, de orden 1 y 2, el hiperbólico y el que considera la solubilización de la glicerina en la colofonia).

## ***2.- MATERIALES y MÉTODOS***

En el presente capítulo se describen los reactivos empleados, las técnicas utilizadas para realizar las medidas de caracterización y cuantificación de productos y los equipos en los que se han realizado los experimentos necesarios para la obtención de los resultados experimentales.

## **2.1. MATERIALES**

En la realización de los experimentos se han empleado distintos reactivos bien como compuestos propios de la reacción objeto de estudio, como es el caso de la colofonia o glicerina, bien como reactivos para desarrollar de forma cuantitativa o cualitativa los diferentes métodos de análisis empleados. Los compuestos empleados en la realización de los experimentos de esterificación se resumen en las Tablas 2.1 a 2.3, en ellas se especifica el grado de pureza, la empresa suministradora y la aplicación de cada uno de ellos.

En los casos en los que fue necesaria la utilización de agua y preparación de disoluciones, se ha empleado agua ultrapura, obtenida con un equipo Arium 611 UV, de la casa Sartorius, el cual combina los métodos de destilación, desionización y filtración, obteniéndose un agua con una resistividad específica máxima de 18,2 M $\Omega$  cm.

### **2.1.1. Reactivos**

A) El reactivo empleado es colofonia tipo Gum Rosin de LURESA (La Unión Resinera Española, S.A.). Sus principales características se muestran en la Tabla 2.1. Para conocer la composición en ácidos resínicos de la colofonia que se usa como reactivo se realizó un análisis por cromatografía de gases, en el cual se identificaron los picos correspondientes a los siguientes ácidos: abiético, dehidroabiético, neoabiético, pimárico, isopimárico y palústrico.

Un cromatograma típico, obtenido por Cromatografía de Gases (GC), de la colofonia de partida se muestra en la Figura 2.1, y la composición típica obtenida, en la Tabla 2.2. Como puede observarse, el componente mayoritario de la colofonia es ácido abiético, reactivo de la reacción de esterificación y otras reacciones paralelas, seguido del ácido dehidroabiético, producto de reacciones de dismutación. Además, están presentes otros ácidos resínicos (pimárico, isopimárico, palústrico y neoabiético) en un porcentaje aproximado del 20 % en total.

**Tabla 2.1.-** Características de la colofonia empleada como reactivo.

Descripción	Punto de Fusión (°C) (Bola - Anillo)	Índice de acidez	Color (Gardner)	Esencia residual
Colofonia	70-78	160-170	4-10	Máx. 2%

**Tabla 2.2.-** Composición porcentual en ácidos resínicos de la colofonia reactivo.

<b>Ácido resínico</b>	<b>Concentración (%)</b>
Pimárico	10.67
Isopimárico	1.77
Palústrico	0.56
Dehidroabiético	11.96
Abiético	46.47
Neoabiético	4.85

**B)** El otro reactivo en la reacción de esterificación es la glicerina: Se ha empleado glicerina, de calidad industrial, suministrado por la firma comercial Scharlau S.A.

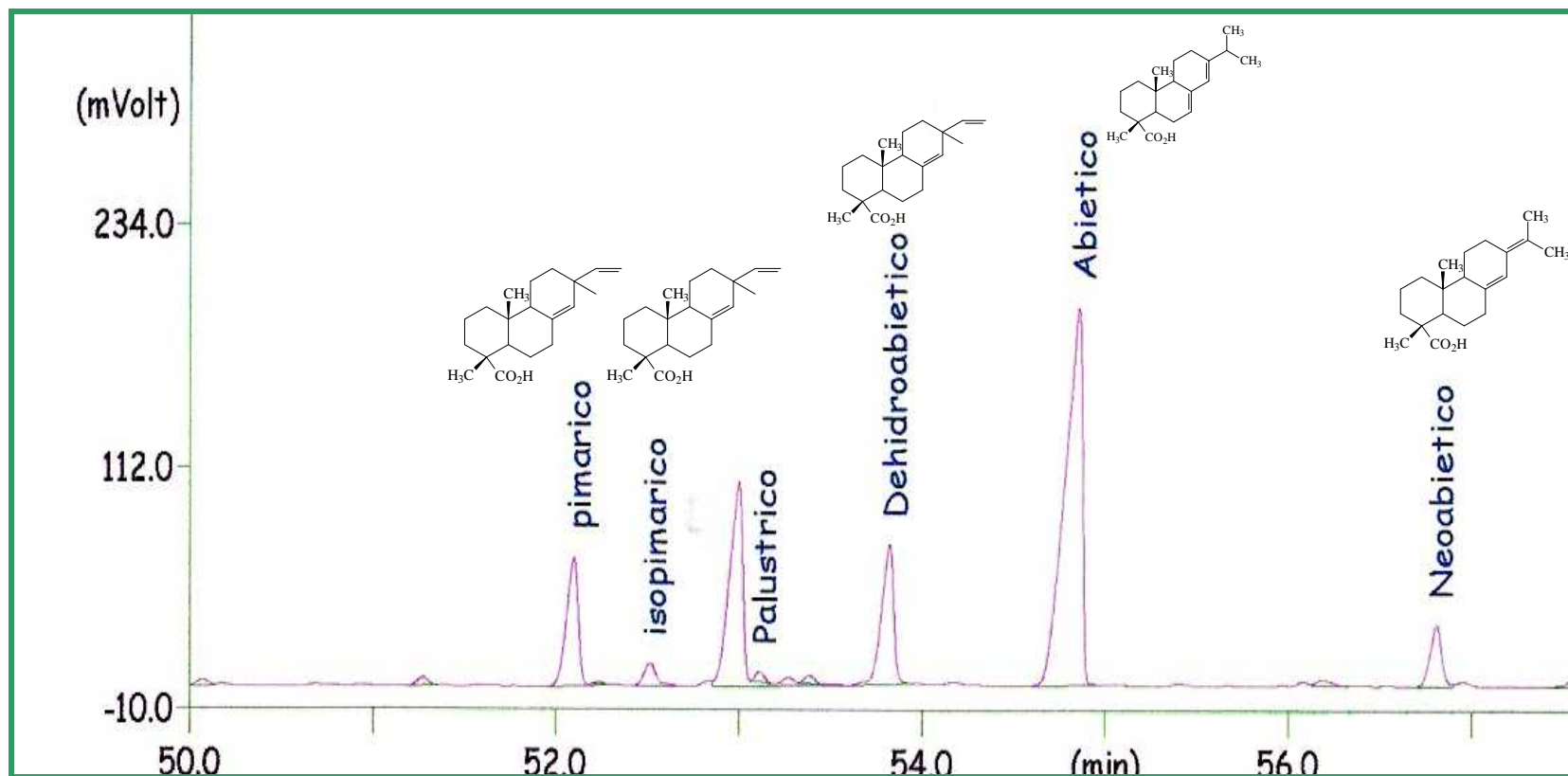


Figura 2.1.- Cromatograma de la colofonia de partida, obtenido por Cromatografía de Gases.

### **2.1.2. Catalizadores**

Los catalizadores estudiados en esta Tesis se resumen en la Tabla 2.3. Algunos de ellos han sido seleccionados a partir de la información bibliográfica existente y otros, que no se habían utilizado anteriormente como catalizadores en la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, se han escogido por su buen comportamiento en reacciones de esterificación.

**Tabla 2.3.- Catalizadores estudiados.**

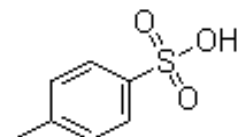
Catalizador	Pureza (%)	Pm (g/mol)	MARCA	Clave	Tipo (fase)
Ácido p-toluen-sulfónico	98	190,22	Panreac	PTSA	Homogéneo
Ácido p-toluen-sulfónico	98	190,22	Panreac	PTSA soportado	Heterogéneo
Cloruro del ácido p-toluen-sulfónico	98	218,27	Acros	PTSC	Homogéneo
Irganox-1425	98	303,05	Ciba	I - 1425	Homogéneo
Estearato de calcio	Grado análisis	582,14	Panreac	-	Homogéneo
Lauril Sulfato	Grado análisis	288,38	Acros	-	Homogéneo

#### **2.1.2.1.- Catalizador de ácido p-toluensulfónico (PTSA)**

Los ácidos sulfónicos son compuestos cuya fórmula genérica es  $RSO_2OH$ , donde R es un hidrocarburo alifático o aromático. Son derivados del ácido sulfúrico, donde un "OH" ha sido remplazado por un compuesto orgánico o un grupo donde un átomo de hidrógeno ha sido sustituido. Los ácidos sulfónicos poseen un átomo de azufre enlazado a un átomo de carbono de un hidrocarburo y unido a su vez a tres átomos de oxígeno, uno de los cuales está enlazado a un átomo de hidrógeno.

El ácido p-toluen-sulfónico (PTSA), cuya fórmula estructural se muestra en la Figura 2.2, es un ácido tipo aril-sulfónico.

El carácter ácido del PTSA es debido al átomo de hidrógeno del grupo sulfónico, siendo más fuerte que un ácido carboxílico. Este tipo de compuestos es usualmente empleado en reacciones de esterificación, alquilación y condensación.



**Figura 2.2.** Estructura molecular del ácido p-toluen-sulfónico (PTSA)

Derivados de este ácido sulfónico, como sus sales, son solubles en agua, y poseen numerosas aplicaciones, en diversas industrias, tales como la industria de colorantes, de detergentes, farmacéutica, de pesticidas, etc.

El término “tosil” se refiere al grupo funcional del éster del ácido p-toluen-sulfónico, la base conjugada del citado ácido (PTSA). El grupo tosil, al ser un surfactante, es altamente reactivo debido a la estabilidad de su estructura resonante, esto es, posee una mayor carga negativa distribuida que cargas localizadas.

En cuanto a la seguridad, el PTSA es un compuesto altamente irritante para las mucosas, con lo cual ha de evitarse su inhalación e ingestión.

#### **2.1.2.2.- Catalizador de cloruro del ácido p-toluensulfónico (PTSC)**

Para probar un catalizador similar pero diferente, como derivado del PTSA, se ha escogido el cloruro del ácido p-toluensulfónico (PTSC), teniendo en cuenta su disponibilidad y su precio, es decir, criterios económicos.

En relación con el PTSA, el PTSC es más inestable e higroscópico que el PTSA, es decir, algo más delicado de manejar, pero podría solucionar alguno de los problemas potenciales que se pueden encontrar con el PTSA, que afectan de forma muy negativa a las características del producto final: color verde de las muestras y bajo punto de reblandecimiento. En principio, ambas características son debidas al progreso de la reacción indeseada de descarboxilación; esta suposición se tratará de confirmar con resultados experimentales en este trabajo. La fórmula del PTSC se esquematiza en la Figura 2.3.

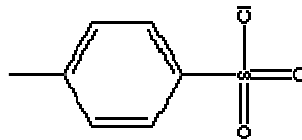


Figura 2.3. Esquema de la molécula de PTSC

### 2.1.2.3.- Otros catalizadores

El Irganox-1425 (I-1425), antioxidante de tipo fenólico, es un producto comercial que responde a la fórmula estructural que se muestra en la Figura 2.4.

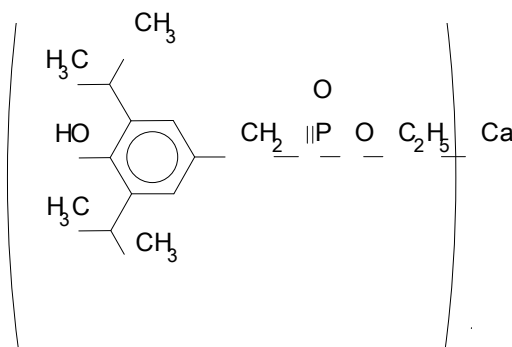


Figura 2.4.- Fórmula estructural del Irganox-1425

### **2.1.3. Disolventes**

Los disolventes utilizados en la manipulación de las muestras y en el análisis de las mismas por las diversas técnicas analíticas, que se detallarán en puntos posteriores de este capítulo, son los siguientes:

- Acetona de calidad industrial, Scharlau.
- Acetonitrilo 200 para análisis, ROMIL
- Cloroformo deuterado > 99.80%, SDS
- Tetrahidrofurano >99.9%, SDS
- Tolueno de calidad industrial, Scharlau.

## **2.2. EQUIPOS UTILIZADOS**

En los apartados siguientes se detallan los principales aspectos que conciernen a la instalación y equipos utilizados para llevar a cabo los experimentos y análisis. En primer lugar, se detallan los reactores tanque agitado para llevar a cabo los experimentos, y los elementos elegidos para montar la instalación. En los citados equipos, se han llevado a cabo los experimentos que permiten, por un lado, obtener la cinética de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, y, por otro lado, el estudio de la solubilidad de ambas especies reactantes. Posteriormente, se describen los equipos empleados para realizar la cuantificación de la concentración de los reactivos que quedan sin reaccionar y de los diversos productos formados.

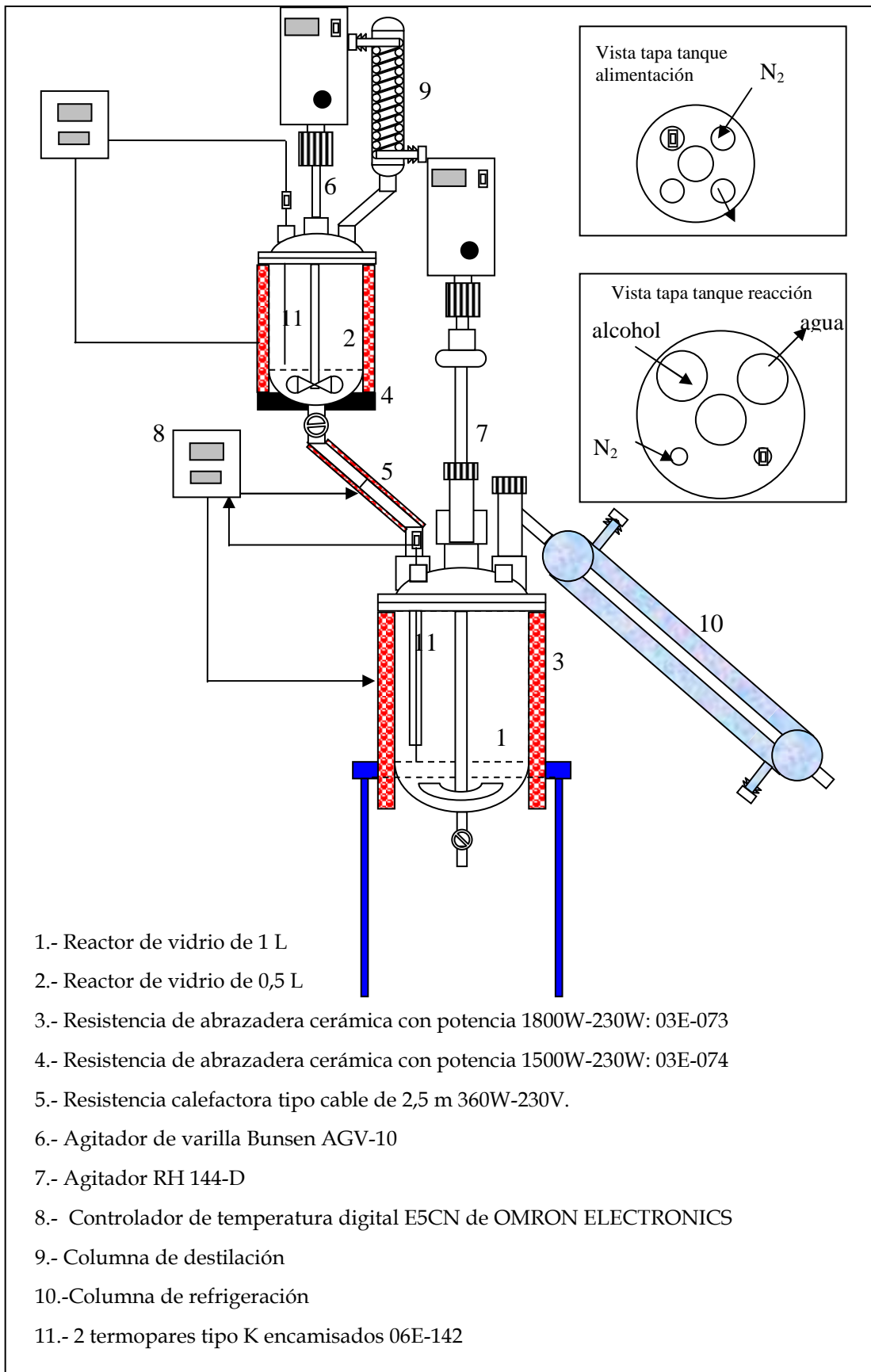
### **2.2.1.- Equipo de Reacción**

En este trabajo, se ha utilizado el equipo cuyo esquema aparece en la Figura 2.5, que permite la obtención de datos reproducibles y fiables, para la reacción de esterificación a temperatura constante (condiciones isoterma).

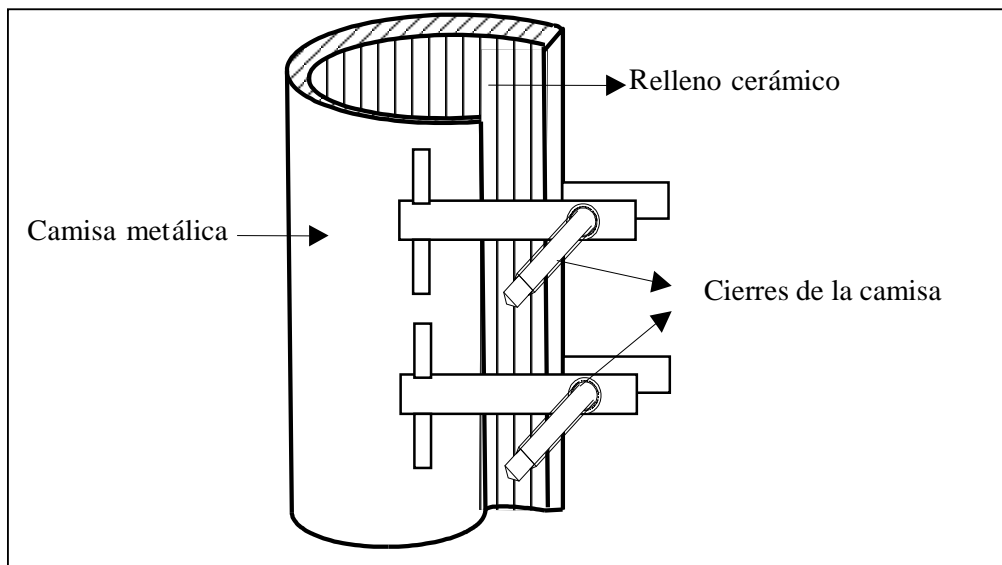
Está constituido por dos tanques agitados, el de alimentación de 0,5 L y el de reacción de 1 L. El tanque de alimentación está situado por encima del tanque de reacción para que, mediante la tubería que los une, se pueda transportar por gravedad su contenido al tanque de reacción. Ambos tanques están provistos de sendos agitadores, termopares y controladores de temperatura (PID). El calentamiento se logra mediante resistencias eléctricas dispuestas a modo de camisas calefactoras cerámicas ajustables, construidas a medida, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.6.

Cada uno de los tanques lleva acoplado un refrigerante que, en el caso del tanque de reacción, permite la recogida del agua evaporada que se va generando en el medio de reacción. Para garantizar una temperatura adecuada en todo el equipo, y evitar puntos fríos que puedan provocar la solidificación de la colofonia, se aislaron con lana de vidrio las tapas de los tanques, las salidas de cada uno de ellos y la tubería de alimentación. Además, en la salida de cada tanque se empleó una resistencia de hilo. Esto es especialmente importante en la toma de muestras, ya que, si el contenido del tanque de reacción se encuentra a la salida con un punto a temperatura inferior a su punto de reblandecimiento, se solidifica y tapona la salida, con lo que es necesario parar el experimento para proceder a la limpieza del equipo.

Tras varios experimentos, se observaron algunas dificultades: una estanqueidad deficiente del tanque de reacción que se traduce en pérdidas de glicerina por arrastre con el vapor de agua formado, así como la formación de depósitos en el tubo de entrada al añadir la glicerina. Estos defectos se solventaron mejorando el cierre del tanque de reacción mediante la introducción de una lámina de grafito entre la tapa y el recipiente y disminuyendo la longitud que debe recorrer el alcohol para introducirse en el reactor.



**Figura 2.5-** Esquema del equipo experimental de reacción



**Figura 2.6.-** Esquema de las mantas calefactoras de los reactores

### Simulación de la Operación a escala Industrial

Por otro lado, uno de los objetivos del trabajo es simular la operación a escala industrial. El citado proceso se lleva a cabo de forma no isoterma, mediante una rampa de temperatura, en el equipo esquematizado en la Figura 2.5., de tamaño mayor que en la operación isoterma. En este caso, el reactor, de 5 L, es un reactor cilíndrico provisto de tapa-pletina con una boca central para el agitador y tres laterales. Para la calefacción está equipado con una manta eléctrica cilíndrica, que le envuelve, controlada por un sistema PID al que le llega información sobre la temperatura del medio de reacción a través de un termopar introducido por una de las bocas laterales de la pletina, donde se ha colocado una vaina que soporta el termopar. El controlador envía su señal a un relé que actúa sobre la potencia que suministra la resistencia que envuelve al reactor. En otra boca de la tapa-pletina, una columna de reflujo permite condensar los vapores generados durante la experimentación.

La mezcla y agitación del medio de reacción se consigue a través de un agitador de turbina inclinada accionado por un motor IKA sw20. Para evitar pérdidas de calor en el sistema se ha cubierto el recipiente con un aislante, lana de vidrio, que protege la tapa-pletina, las bocas de la misma y la llave inferior del reactor, a través de la cual se toman las muestras.

### **2.2.2.- Equipo de medida de la solubilidad**

La serie de experimentos para estudiar la afinidad de las dos fases reactantes (solubilidad de glicerina en colofonia), se han llevado a cabo en el equipo cuyo esquema aparece en la Figura 2.7. Se trata de un matraz esférico de 1 L, calentado con una manta eléctrica y convenientemente aislado con manta de fibra de vidrio en su parte superior. Para la agitación se utiliza una paleta de teflón impulsada por un motor eléctrico IKA SW20, con una velocidad de 300 rpm. Al reactor se conecta un sistema con el objetivo de condensar, con pocas pérdidas, los vapores generados a lo largo de la esterificación. Este sistema está formado por un refrigerante recto conectado por una válvula de tres vías a un destilador Dimroth (refrigerante en serpentín), que evita las usuales pérdidas de vapor que se dan al comienzo de la reacción, licuando toda el agua y permitiendo su seguimiento a lo largo de la reacción, lo que se efectúa mediante un tubo de ensayo graduado.

Además, se puede recoger el aceite de trementina que aún queda en la colofonia y que se ve arrastrado por la corriente de vapor de agua. La separación por decantación de los hidrocarburos y el agua, condensados a la salida del sistema refrigerante, y recogidos en un tubo de ensayos graduado, permiten la medida del volumen del agua generada y eliminada del medio de reacción. La temperatura del sistema se mide con un termopar y es controlada con un controlador PID que actúa sobre la manta calefactora.

Para las conexiones se ha utilizado cinta de teflón, en vez de grasa de vacío, para asegurar una mayor estanqueidad a altas temperaturas. El sistema se coloca sobre una plataforma elevadora que facilita el enfriamiento y limpieza del reactor. La toma de muestras se lleva a cabo con ayuda de un tubo de vidrio de 8 mm de diámetro y de un pipeteador automático de jeringa. Este método ha demostrado repetidas veces su limpieza y su conveniencia, ya que el tubo de vidrio puede ser fácilmente lavado con tolueno o acetona a continuación y estar preparado para el siguiente muestreo. Se toman muestras sobre aire líquido para que se disgreguen y se pare la reacción de forma inmediata y sobre tartaleta de aluminio para seguir la turbidez del medio de reacción de forma cualitativa.

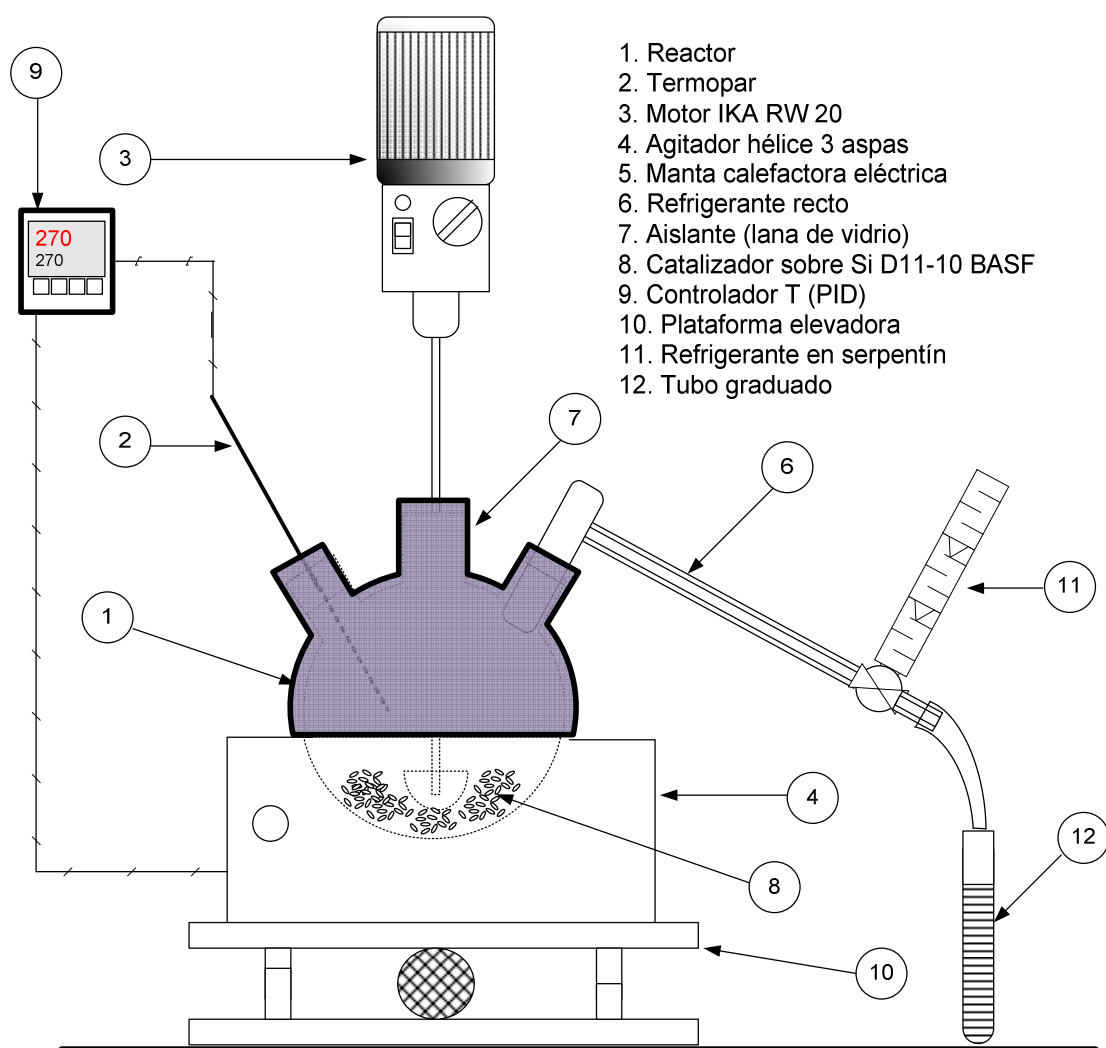


Figura 2.7.- Esquema del equipo experimental para las pruebas de solubilidad

### 2.2.3. Otros Equipos

Hasta el momento se han descrito los equipos y técnicas empleadas en la realización de los experimentos, pero a lo largo del trabajo se han utilizado también otros equipos de análisis y auxiliares, que se describen a continuación.

#### 2.2.3.1. Cromatógrafo GPC y HPLC

La medida de la evolución de los diversos compuestos durante la reacción de esterificación de colofonia con glicerina se ha realizado mediante la técnica de cromatografía de permeación de gel (GPC) en un equipo de la casa comercial Jasco, cuyas características técnicas se detallan en este apartado. El citado equipo consta de los siguientes elementos:

a) Bomba de gradiente de baja presión de cuatro vías, de referencia Jasco modelo "PU - 2089".



Especificaciones	
Tipo de Bomba	Método SSQD: succión lenta, bombeo rápido
2 modos	Caudal constante y presión constante
<i>Modo de Caudal constante</i>	
Rango de Caudales	1 mL/min a 10 mL/min
Precisión Caudal	0,1 % (a Temperatura ambiente)
Presión Máxima	50MPa (< 5mL/min)
	35 MPa (>5 mL/min)
<i>Modo de Presión constante</i>	
Rango de Presiones	3 - 50 MPa (< 5mL/min)
	3 - 35 MPa (>5 mL/min)
Se ajusta en incrementos de 0,1 MPa	
<i>Desgasificador</i>	
Número de Líneas	4
Caudal máximo	10 mL/min (con agua)
Caudal máximo recomendado	3 mL/min
Volumen "Hold up" de líquido	10 mL aprox en cada línea
<i>Derivatizaciones (bomba de baja presión)</i>	
Precisión de composición de disolvente	± 0,2 % (Rango de composición 10 - 90%)
Precisión del gradiente lineal	± 1 % (Rango de composición 10 - 90%)
Rango de Caudales	0,3 a 3 mL/min
<i>Otras</i>	
Display tipo LCD, temporizador automático de la bomba	
Auto diagnóstico (memoria interna, chequeo presión bomba, etc...)	
Dimensiones	150 (ancho) x 470 (largo) x 225 (altura) (mm)
Peso	10 kg aprox.
Voltaje	AC 100 - 240 V ± 10 % 50/60 Hz
Consumo energético	185 VA

b) Automuestreador: en este elemento, de referencia "AS modelo 2059" de la firma comercial Jasco, se introducen los viales que contienen la muestra a analizar.



Especificaciones	
Número de muestras	120 (viales de 0,2 µL, rack estándar) 224 (viales de 0,3 µL, rack microvolumen)
Volumen de inyección	0,1 a 200 µL (incrementos de 0,1 µL)
Precisión Caudal	0,1 % (a Temperatura ambiente)
Bomba de Medición	0,1 a 25 µL/s
Velocidad de lavado ("flushing")	0,1 a 50 µL/s
Reproducibilidad	<0,2 % (para inyecciones de 5,1 a 100 µL) <1 % (para inyecciones de 1,1 a 5 µL) <5 % (para inyecciones menores de 1 µL)
Contaminación	< 0,002 %, para inyecciones de 10 µL
Máxima Presión de empleo	30 MPa
Inyecciones por Vial	1 a 99
Calentamiento/enfriamiento de muestras	Método electrónico de control de T (4 - 60 °C)
Materiales	Acero inoxidable SUS316, Resinas con fluorina metacrilato y cerámicas
Display tipo LCD (2 líneas), temporizador automático de la bomba	
Auto diagnóstico (memorias ROM, RAM, chequeos diferentes partes, etc...)	
Dimensiones	300 (ancho) x 500 (largo) x 385,5 (altura) (mm)
Peso	25 kg aprox.
Voltaje	AC 100 - 240 V ± 10 % 50/60 Hz
Consumo energético	250 VA

c) Detector de Diode array modelo "Jasco MD 2015".



Especificaciones	
Rango Longitud de Onda	200 - 900 nm
Nivel de ruido	± 0,7 · 10 <sup>-5</sup> ABU a 250 nm
Deriva ("Drift")	menos de 10 <sup>-3</sup> AU a 250 nm con la célula vacía y a temperatura ambiente
Fuentes de Luz	Lámpara de Deuterio y Halógena
Detector	512 elementos de Diode Array
Espectros almacenados en memoria	Más de 50 espectros diferentes
Volumen "Hold up" de líquido	10 mL aprox en cada línea
Display tipo LCD, temporizador automático de la bomba	
Auto diagnóstico (memoria interna, apagado de la lámpara, etc...)	
Dimensiones	300 (ancho) x 470 (largo) x 150 (altura) (mm)
Peso	15 kg aprox.
Voltaje	AC 100 - 240 V ± 10 % 50/60 Hz
Consumo energético	230 VA

d) Para mantener constante la temperatura de la columna de GPC, se ha empelado el termostato "Jasco CO - 2065".



Especificaciones	
Rangos de Control de Temperatura	10 °C por encima de la ambiental a 80 °C
Rango de Operación	4 °C a 80 °C
Precisión en el control	± 0,1 °C
Dimensiones Máximas de la columna	120 (ancho) x 425 (largo) x 120 (altura) (mm)
Display tipo LCD, Control PID de la Temperatura	
Auto diagnóstico (desconexión al detectarse elevadas T o escapes de sustancias, etc...)	
Dimensiones	150 (ancho) x 475 (largo) x 465 (altura) (mm)
Peso	15 kg aprox.
Voltaje	AC 100 - 240 V ± 10 % 50/60 Hz
Consumo energético	230 VA

e) Además del detector Diode Array, se ha dispuesto de un detector de dispersión de luz, modelo 200, de la casa comercial Softa Corporation.



Especificaciones	
Requerimientos para el Gas	100 - 200 psi de Argón o Nitrógeno
Consumo de Gas	Aprox 1 SLPM
Caudal de Líquido	> 5 mL/min
Display	Florescente de vacío, 2 líneas (20 caracteres/línea)
Dimensiones	150 (ancho) x 475 (largo) x 465 (altura) (mm)
Peso	14 kg aprox.
Voltaje	AC 100 - 240 V ± 10 % 50/60 Hz
Consumo energético	230 VA

### 2.2.3.2. Técnicas Microscópicas

El objetivo del uso de este tipo de análisis es observar la superficie y analizar la estructura macroscópica de las muestras analizadas. Se estudia la posible segregación de fases determinando la solubilidad real de la glicerina en colofonia, observando, por distintas técnicas microscópicas, el número de fases existentes en muestras preparadas al efecto. Para ello, ha sido necesario poner a punto métodos experimentales y de análisis adecuados para observar el número de fases del sistema. Como se dará cuenta más adelante en esta Memoria, existe una fase continua que está formada por la colofonia y el éster de colofonia, mientras que el polialcohol (la glicerina) constituye la fase dispersa.

Las muestras han sido analizadas por dos técnicas microscópicas: la microscopía óptica (MO), y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Mediante estas técnicas es posible determinar la existencia de una o varias fases en las muestras. En el caso de que la glicerina no se encuentre solubilizada en la colofonia y, por tanto, se encuentre formando una emulsión, aparecen marcas de poros (por evaporación, ante la energía radiante) de las gotas de glicerina.

Por lo tanto, en aquellas muestras en las que la glicerina no se ha disuelto en la colofonia, aparecerán marcas de poros (dos fases), mientras que en aquellas muestras en las que el alcohol se ha disuelto, el aspecto de las muestras es liso (una única fase), sin discontinuidades.

### **Microscopio Óptico (MO)**

El análisis de las muestras por la técnica Microscopía óptica (MO) ha sido realizado empleando el microscopio óptico que se muestra en la Figura 2.8. Se trata de un microscopio de la casa comercial Optika, de la serie 500, trinocular dotado de una cámara Optikam 3.0 que permitía la toma de imágenes, siendo las muestras observadas en campo brillante con una lente de 1000 aumentos.

La microscopía óptica es una técnica preliminar, ya que permite diferenciar, de una forma sencilla y rápida, aquellas muestras que poseen poros de las que no los tienen, permitiendo seleccionar cuáles serán las muestras que requieren un análisis más preciso por Microscopía Electrónica (SEM).



**Figura 2.8.-** Microscopio óptico empleado en el análisis

### **Microscopio electrónico de barrido (SEM)**

El análisis de las muestras empleando esta técnica ha sido realizado en el servicio de microscopía electrónica “Luis Bru” de la Universidad Complutense de Madrid.

Para ello, se ha utilizado el equipo mostrado en la Figura 2.9, de la casa comercial JEOL, modelo MD - 6400, con una microsonda electrónica de 40 kV, realizándose la captura de imágenes, a 1500 aumentos (x1550), de las muestras recogidas.



**Figura 2.9.-** Microscopio SEM empleado en el análisis

### **2.2.3.3. Espectrofotómetro**

Las medidas de absorbancia se han realizado en un espectrofotómetro UV/ VIS de la firma SHIMADZU, modelo UV 1603; posee una lámpara de deuterio (D2), con fuente de luz en el intervalo de UV, y lámpara halogenada de Tungsteno (WI), en la que la fuente de luz cubre el intervalo visible. Su intervalo de medida de longitud de onda es de 190 a 1100 nm y la anchura de la banda espectral es de 2 nm.

### **2.2.3.4. Estufa**

La estufa empleada pertenece a la firma Kowell, modelo D2-I, con rango de temperatura hasta 300 °C, con precisión  $\pm 5$  °C.

### **2.2.3.5. Mufla**

La mufla utilizada es de la firma SATER, con temperatura máxima de 1300° C y capacidad de 8 L, con precisión de  $\pm 10$  °C.

### **2.3. MÉTODOS de PREPARACIÓN y CARACTERIZACIÓN de los CATALIZADORES.**

La reacción de descarboxilación de los ácidos resínicos, paralela a la de esterificación de colofonia con glicerina, puede afectar a algunas de las propiedades finales del producto (tri-éster) obtenido, en cuanto a color y punto de reblandecimiento, principalmente. Sin embargo, si se emplean ácidos sulfónicos fijados por enlaces covalentes a un soporte (sílice, por ejemplo) ya sea ácido bencil-sulfónico o propil-sulfónico, se pueden mejorar las citadas características finales del producto. Por ello, se ha desarrollado un catalizador para la esterificación de colofonia con polioles mediante la impregnación de ácidos sulfónicos en soportes cerámicos tipo sílice. Estos catalizadores han sido probados en experimentos previos, resultando activos y además llevan a productos finales con unas características de color y consistencia próximas, al menos, a las especificaciones del producto, tri-éster.

#### **2.3.1.- Catalizador de ácido propil-sulfónico impregnado en sílice**

La utilización de soportes cerámicos es interesante, ya que son muy estables con la temperatura, al menos a las temperaturas utilizadas en el proceso objeto de estudio. No sucede lo mismo con las clásicas resinas de intercambio iónico. En diversos trabajos previos, se comprobó que, a temperatura relativamente baja, los resultados de dichas resinas fueron muy pobres. La matriz polimérica, basada en copolímeros de estireno y divinilbenceno, es relativamente termolábil, de tal forma que, incluso con un entrecruzamiento muy considerable, es difícilmente utilizable a temperaturas por encima de 180 °C durante un tiempo prolongado. Sin embargo, en atmósfera inerte, no pierden el grupo sulfónico hasta temperaturas elevadas, por encima de 300 °C. Este hecho, junto con la conocida resistencia térmica de la sílice, unido a la observación de un interesante comportamiento de ciertos ácidos sulfónicos soportados, llevó a plantear la utilización de un catalizador de este tipo; de los resultados se da cuenta más adelante en la presente Memoria.

### 2.3.1.1.-Preparación del Catalizador

Para obtener el ácido propil-sulfónico soportado sobre sílice se ha de seguir un procedimiento relativamente complejo constituido por dos etapas:

- a) la creación de una capa de mercaptosilano sobre la superficie de la sílice
- b) la oxidación de los grupos mercaptano a ácidos sulfónicos.

Hay que seguir el siguiente procedimiento experimental, resumido en las siguientes etapas:

**1) Lavado de la sílice:** Inicialmente conviene, aunque no es esencial, limpiar la sílice de cualquier compuesto volátil que se haya fijado en su superficie.

Se puede optar por una limpieza con ácido nítrico al 8-10 %, a 75 °C, seguida por un lavado con agua, etanol y éter etílico, por ese orden, y secado posterior. Otra posibilidad (Shylesh y col., 2004), más utilizada, es la aplicación durante 12 horas de temperaturas en torno a 130 °C y vacío o baja presión, alrededor de 0,01 mmHg de presión absoluta. Algunos autores (Shimizu y col., 2005 y 2004; Van Grieten y col., 2005; De Angelis y col., 2001; Marziano y col., 2001), sugieren la opción de emplear temperaturas elevadas para quemar compuestos adsorbidos sobre la sílice, pero esto no es conveniente, ya que se reduce el número de grupos silanoles en superficie, que luego son necesarios para fijar por reacción el silano que se utilice.

Se probaron las dos primeras opciones, al ser las más adecuadas para una sílice normal, correctamente guardada y precintada; no se observaron diferencias significativas entre sílice limpiada por el segundo procedimiento y sílice sin lavar.

**2) Tratamiento con silano:** Para fijar el silano, unos 15 g de sílice se ponen en contacto con 300 mL de tolueno y se eleva su temperatura hasta 90 °C. Tras una hora de agitación en dichas condiciones se añade 1 mL de agua y 6 mL de mercapto-propil-trimetoxi-silano (que viene a equivaler a 2

mmoles de silano por gramo de soporte, suponiendo una fijación del 100 %). Se deja agitando durante 6 horas y luego se filtra, lavando con éter de petróleo y con éter etílico, para luego secarlo, a temperatura ambiente, dejándolo sobre el filtro. El éter etílico, por su volatilidad elevada, quedará eliminado en su mayor parte y dejándolo secar sobre papel de filtro hasta el día siguiente se perderá lo que reste. No se debe secar en estufa para evitar oxidaciones no controladas.

**3) Oxidación del grupo mercaptano:** A continuación, se procede a la oxidación del silano fijado; este es el paso más complicado y merece un estudio en cierta profundidad, según lo comentado por otros autores (Alvaro y col., 2004). El sólido silanizado, ya seco, se pone en contacto con agua oxigenada diluida al 10 % con etanol, en proporción de 20 mL por cada gramo de soporte. Se lleva a cabo la oxidación, a 30 °C, durante un cierto tiempo (que será una variable a estudiar), aunque, en principio, dicho tiempo está entre 12 y 18 h. Al finalizar la oxidación se lava con etanol y éter etílico, dejándolo secar sobre el filtro, sin calentar. El catalizador debe conservarse en lugar fresco y seco. En este momento se toma una muestra de 100 mg del catalizador sintetizado y se pone en contacto con 10 mL de una solución de KCl 0,1 M, dejándola en reposo durante 24 horas y midiendo el pH del sobrenadante transcurrido este tiempo. El ión potasio reemplaza al protón del ácido sulfónico fijado y éste, al pasar al medio líquido, baja el pH del mismo. Por lo tanto, la medida del valor de pH, por medio de un pHmetro convenientemente calibrado, permite el cálculo de los mmoles de catalizador que realmente contiene cada gramo de catalizador.

### **2.3.1.2.-Catalizadores propil-sulfónico sintetizados**

En la Tabla 2.4. se recogen los distintos catalizadores de ácido propil sulfónico sintetizados por el procedimiento descrito, junto con sus principales características.

En la primera columna por la izquierda se recoge la referencia del catalizador; a continuación, se indica el soporte sobre el que se ha impregnado; la tercera columna muestra el tiempo durante el cual se han oxidado los grupos mercaptano a sulfónicos con  $H_2O_2$ ; mientras que la cuarta, indica el pH final al que llegan 10 mL de una solución de KCl 0,1 M en que se sumergen 100 mg del catalizador; a partir de este último valor se calcula la acidez del catalizador (en mmoles de ácido sulfónico por gramo de soporte), valor que se refleja en la última columna.

**Tabla 2.4.-** Catalizadores Si-propil-sulfónico sintetizados.

CATALIZADOR	Soporte	Tiempo de oxidación (h)	pH medio	Acidez (mmoles/g)
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F1P	Sílice BASF $d_p < 40 \mu m$	24	2,75	0,18
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F2P	Sílice BASF $d_p < 120 \mu m$	24	2,77	0,17
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F3P	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm $d_p$ )	24	2,92	0,12
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F4P	Sílice Merck $200 \mu m < d_p < 600 \mu m$	24	2,04	0,91
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F5PA	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm $d_p$ )	8	2,81	0,16
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F5PB	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm $d_p$ )	12	2,55	0,28
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F5PC	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm $d_p$ )	16	2,89	0,13
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F5PD	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm $d_p$ )	24	2,83	0,15
SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico F5PE	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm $d_p$ )	36	2,73	0,19

### **2.3.2.- Catalizador de ácido p- toluensulfónico (PTSA) en sílice**

Además de las estrategias basadas en reacciones de silanización para obtener diversos grupos orgánicos ligados a la superficie cerámica, existe la posibilidad de emplear sulfonas para interaccionar con los grupos silanoles.

En cualquier caso, el tratamiento térmico, relativamente suave, puede ser más bien un mero secado en condiciones inertes (la presencia de aire lleva a un producto pardo, lo que podría implicar la excesiva oxidación de los grupos sulfónicos). Se decidió, de acuerdo a estos escasos antecedentes, estudiar esta posibilidad, que podría conducir a una forma mucho más simple que la descrita en el apartado anterior de conseguir un ácido sulfónico activo e impregnado.

#### **2.3.2.1.-Preparación del Catalizador**

Para obtener el ácido p-toluensulfónico impregnado en sílice se ha seguido un procedimiento relativamente simple basado en el trabajo de de Angelis y col. (2001), aunque modificado, en dos etapas:

- a) la obtención de una capa de ácido adsorbida sobre la superficie.
- b) el tratamiento térmico de dicha superficie en atmósfera inerte, para evaporar cualquier resto de disolvente y fijarla (teóricamente) a través de un posible enlace covalente en el que intervendría el azufre del ácido y un grupo silanol.

De forma resumida, el procedimiento es el siguiente:

- 1) **Lavado de la sílice:** idéntico a lo ya descrito en el apartado 2.3.1.1 para impregnar el ácido propil-sulfónico. Como ya se indicó, no hay diferencias significativas entre utilizar el soporte lavado y el soporte sin tratar, pero fresco, recién abierto a la atmósfera.

- 2) **Adsorción del ácido sulfónico:** Se ponen en contacto 15 g de sílice con 200 mL de etanol en el que se han disuelto 3 g de ácido p-toluen-sulfónico. En uno de los catalizadores sintetizados, el "IPTSA5", se ha elevado la cantidad de ácido por gramo de soporte hasta el 80 % de dicho peso.

Se deja que la adsorción proceda durante unas 18 horas, bien a temperatura ambiente, bien a 4 °C (en la nevera) ya que la temperatura baja favorece el equilibrio de adsorción. El sólido resultante se lava con etanol y con éter etílico, dejando que se seque al aire sobre el mismo filtro.

- 3) **Tratamiento térmico:** El catalizador seco se deja en atmósfera inerte o a vacío (10-15 mm Hg) durante otras 18 h en estufa, a 150 °C. De esta forma se puede mejorar el contacto entre la fase activa y el soporte, incluso forzando determinadas reacciones de condensación entre grupos silanoles y el grupo del ácido sulfónico, lo que abriría la posibilidad de poder utilizar diferentes ácidos sulfónicos con diferentes radicales. El ácido sulfónico empleado, el ácido p-toluen-sulfónico, es relativamente seguro de utilizar y el grupo aromático es un grupo extractor de carga y potencia el carácter ácido del catalizador, aumentando su fuerza, lo que confiere especial interés en aplicaciones de este tipo. El catalizador se coloca en lugar fresco y seco. En este momento se toma una muestra de 100 mg del catalizador y se le añaden 10 mL de una solución de KCl 0,1 M, manteniéndolo en contacto durante 24 h; se puede medir el pH del sobrenadante para tener una idea de la cantidad impregnada. El valor de pH obtenido permite el cálculo de los mmoles de ácido sulfónico que contiene realmente cada gramo de catalizador.

#### **2.3.2.2.-Catalizadores p – toluensulfónicos soportados sintetizados**

En la Tabla 2.5 se recogen los catalizadores probados, basados en ácido p-toluenosulfónico, con sus principales características.

De izquierda a derecha, como en el caso de los catalizadores basados en ácido propil-sulfónico, se recogen en las diversas columnas la referencia del catalizador, el tipo de soporte, las condiciones de obtención del catalizador, el pH al que se llega en la solución de KCl 0,1 M al probar la acidez del catalizador y la acidez, expresada en mmoles de grupo sulfónico por gramo de soporte.

**Tabla 2.5.-** Catalizadores Si-ácido p-toluen-sulfónico sintetizados.

CATALIZADOR	Soporte	Temperatura/ atmósfera de Adsorción	pH	Acidez (mmoles/g)
SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico I1PTSA	Sílice Merck 200 µm <d <sub>p</sub> <600 µm	25°C Aire-150°C	2,92	0,0016
SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico I2PTSA	Sílice Merck 200 µm <d <sub>p</sub> <600 µm	25°C Vacío-150°C	2,81	0,0309
SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico I3PTSA	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm d <sub>p</sub> )	25°C Vacío-150°C	2,55	0,0631
SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico I4PTSA	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm d <sub>p</sub> )	25°C He-150°C	2,89	0,0355
SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico I5PTSA (80% ácido)	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm d <sub>p</sub> )	4°C He-150°C	2,83	0,0708
SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico I6PTSA (20% ácido)	Extruido Sílice BASF (4-8 mm L x 2mm d <sub>p</sub> )	4°C He-150°C	2,73	0,0141

## 2.4. MÉTODOS de ANÁLISIS

Para poder cuantificar la concentración de los distintos reactivos y productos de reacción se han empleado distintos métodos de análisis, ya que existen varios métodos de análisis capaces de ser empleados para dicha cuantificación, no sólo de los productos sino también de los intermedios de reacción formados durante la esterificación de colofonia con glicerina. En los siguientes puntos se enumeran los citados métodos, describiéndose y justificándose su modo de empleo.

### **2.4.1. Volumetría Ácido – Base**

El análisis habitual para seguir las reacciones de esterificación es la medida del número de acidez (NA), por volumetría ácido-base; de esta manera se está midiendo la colofonia (ácido) que queda por esterificar, considerando la reacción como simple, sin distinguir entre diferentes ésteres (mono-, di-, tri-) formados.

La determinación del contenido en ácido libre de colofonia y sus ésteres se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito en la Norma "LURE S-51", basada en la norma "ASTM D-465".

Para ello, se toman aproximadamente 1,5 g de muestra y se muele para facilitar su posterior disolución en tolueno. Se emplean 50 mL de tolueno, de la solución final se toma una alícuota de 10 mL.

El valorante es una disolución de KOH en etanol con una normalidad de 0,06 equivalentes/L. La disolución valorante se normaliza cada día, con HCl 0,01 N, para detectar posibles alteraciones en su concentración. En ambas titulaciones, el indicador empleado es fenolftaleína, que se prepara disolviendo 1g en 100 mL de etanol.

### **2.4.2. Cromatografía de Permeación de Gel**

La cromatografía de permeación en gel se basa en la difusión de las moléculas solvatadas de los analitos en el interior de geles con una estructura porosa variada y controlada. De esta forma, cada molécula solo difunde allí donde el tamaño de su esfera de solvatación la permite entrar. Las moléculas mayores difunden en un volumen menor del lecho y, por tanto, salen antes de la columna cromatográfica (eluyen antes), mientras que las moléculas de menor tamaño pueden entrar en poros de menor diámetro y, por tanto, eluyen más tarde.

En condiciones ideales, el único mecanismo de separación es éste, la separación por volúmenes de solvatación. Para la cromatografía de compuestos apolares o ligeramente polares, se eligen matrices poliméricas poco polares (estireno-divinilbenceno) junto con fases móviles o eluyentes que solvatan perfectamente los analitos con el objeto de evitar interacciones entre los analitos y la matriz. Estas interacciones modificarían el cromatograma llegando, incluso, a variar el orden de elución, lo que sería contraproducente.

Las columnas cromatográficas pueden ser de lecho simple o de lecho mixto, aunque siempre son útiles en un determinado intervalo de pesos moleculares (más amplio si el lecho es mixto). Dicho intervalo de pesos moleculares va desde el volumen de exclusión, volumen correspondiente a las moléculas que no entran en ningún poro, y el de elución total, que corresponde a compuestos que, por su pequeño tamaño, se introducen en todos los poros. Las moléculas intermedias se introducirán en unos poros y en otros no.

Tradicionalmente, la cromatografía de permeación en gel se utiliza para determinar el peso molecular de las especies presentes, así como la distribución de pesos moleculares de productos poliméricos.

En la red de reacciones en serie que se da cuando se esterifican polialcoholes, en este caso glicerina, el producto final de reacción es el tri-éster de glicerina-colofonia, pero se tienen que formar los mono- y di-ésteres, todos ellos con un peso molecular definido, diferente entre sí, por lo que estos compuestos son separables por GPC. Si se obtienen picos bien resueltos, se puede determinar la cantidad de cada analito en función de su área. En este caso, el objetivo es determinar la concentración de cada éster (mono, di y tri), y, por tanto, se podría determinar la distribución con el tiempo de reacción de las diferentes especies de distinto peso molecular que se obtienen durante la esterificación.

En la técnica de GPC se puede utilizar diversos eluyentes y columnas adecuadas al rango de pesos moleculares a separar; en este estudio, los mejores resultados se han obtenido utilizando tetrahidrofurano (THF) como fase móvil y columnas de bajo diámetro de poro (50 Å). Se han usado columnas como la Styragel HR-05, de 30 cm de longitud y un diámetro interno de 7,8 mm, con un tamaño de partícula de 5 µm, o la Phenomenex Phenogel 500, idéntica en sus características. Se empleó como cromatógrafo el equipo descrito en el apartado 2.2.3.1, utilizando el detector “diode-array” (UV), midiendo a una longitud de onda de 250 nm. El caudal de la fase móvil, tetrahidrofurano (THF), fue fijado en 0,75 mL/min. La temperatura de la columna fue de 35 °C.

Un cromatograma típico se muestra en la Figura 2.10., con una elución de picos que va desde el compuesto de mayor al de menor peso molecular. Por otra parte, en las Figuras 2.11 a 2.13 se muestra la evolución típica de los cromatogramas de muestras obtenidas en el experimento en blanco (sin empleo de catalizadores) y en un experimento típico con ácido p-toluen-sulfónico y en otro con el cloruro del p-toluen-sulfónico como catalizadores, ambos en fase homogénea, esto es, sin ser soportados.

Se utiliza como patrón interno la suma de las áreas de los picos de los compuestos implicados en las reacciones de esterificación y descarboxilación. De esta forma, y como se justificará en el capítulo siguiente, se utilizan áreas relativas (o porcentuales) en vez de áreas absolutas para el cálculo de la conversión con el tiempo de reacción.

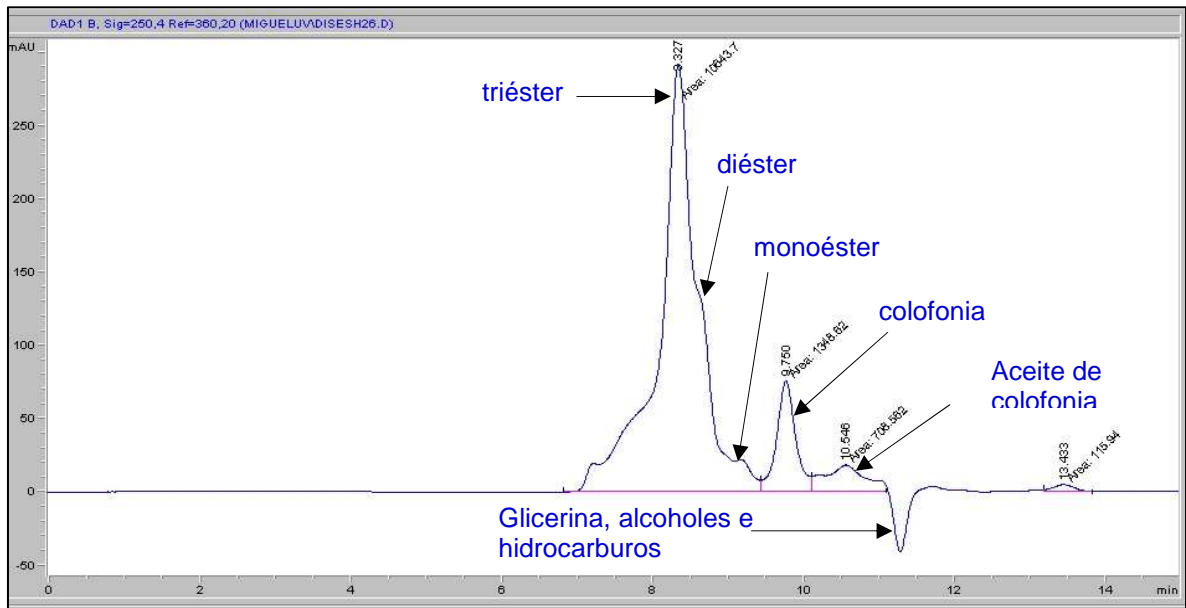


Figura 2.10.- Cromatograma tipo obtenido por GPC

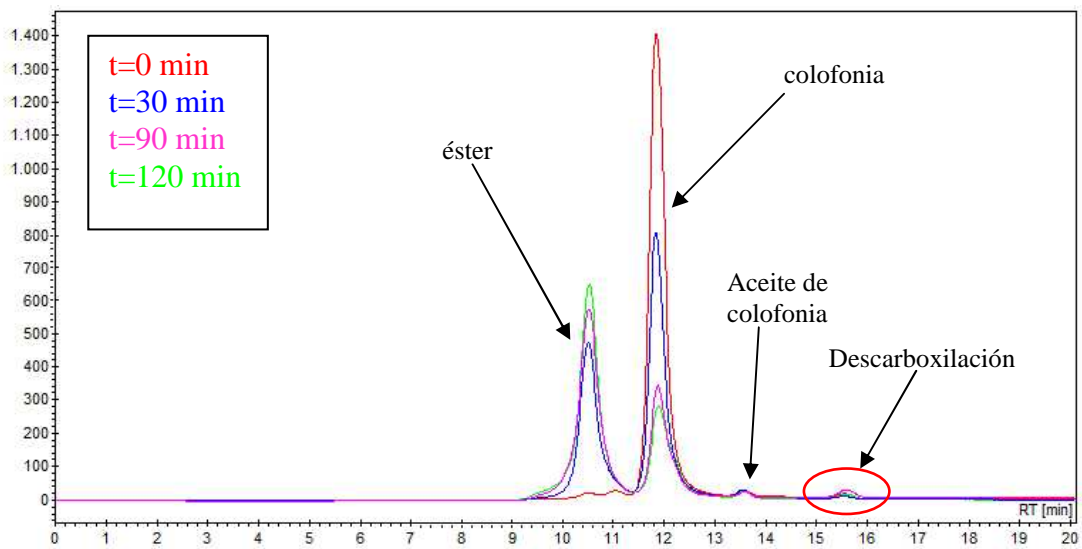
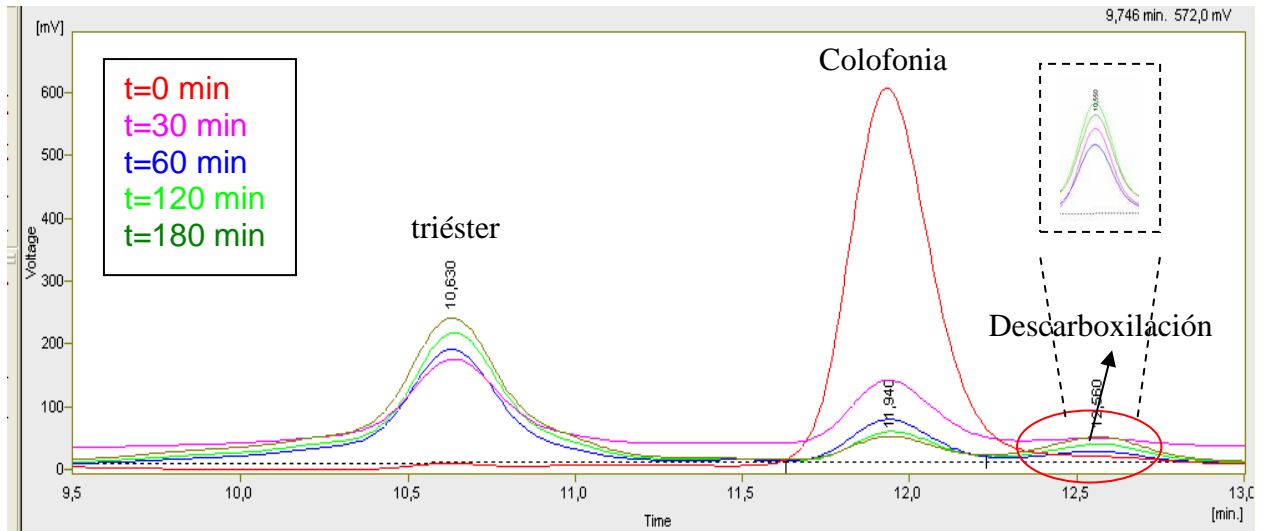


Figura 2.11.- Evolución de las muestras en el experimento en blanco por GPC



**Figura 2.12.-** Evolución de las muestras de un experimento con ácido p-toluen-sulfónico (PTSA) como catalizador, fase homogéna, analizadas por GPC.

Para las muestras analizadas por cromatografía de permeación en gel (GPC), obtenidas a distintos tiempos de reacción, se ha calculado la conversión como la diferencia entre la unidad y el tanto por uno de área (porcentual o absoluta) del pico de colofonia ( $X_C$ ), de acuerdo a la ecuación [2.1]. Los valores del número de acidez ( $N_A$ ) se han obtenido partiendo del valor de conversión que se ha calculado por GPC ( $X_C$ ), aplicando la ecuación [2.2], siendo  $N_{A0}$  el valor del número de acidez inicial, medido para el tiempo de operación “cero” del correspondiente experimento, que, generalmente, suele tomar un valor de 170.

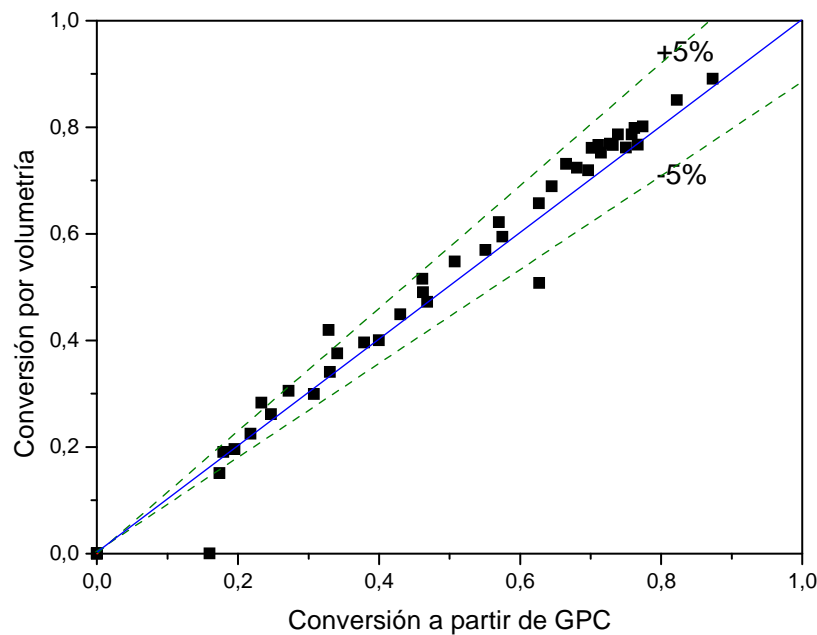
$$X_C = 1 - \frac{A_{colofonia}}{A_{total}} \quad [2.1]$$

$$N_A = N_{A0} \cdot (1 - X_C) \quad [2.2]$$

### 2.4.3. Comparación entre los resultados de Volumetría y GPC

Como ya ha sido comentado, la reacción se sigue habitualmente por determinación volumétrica del número de acidez, NA, según norma LURE S-51. En estudios previos se ha comparado este análisis tradicional con la técnica GPC que, aunque más larga, permite la automatización ya que se basa en técnicas cromatográficas simples: la separación por peso molecular o GPC de tipo analítico.

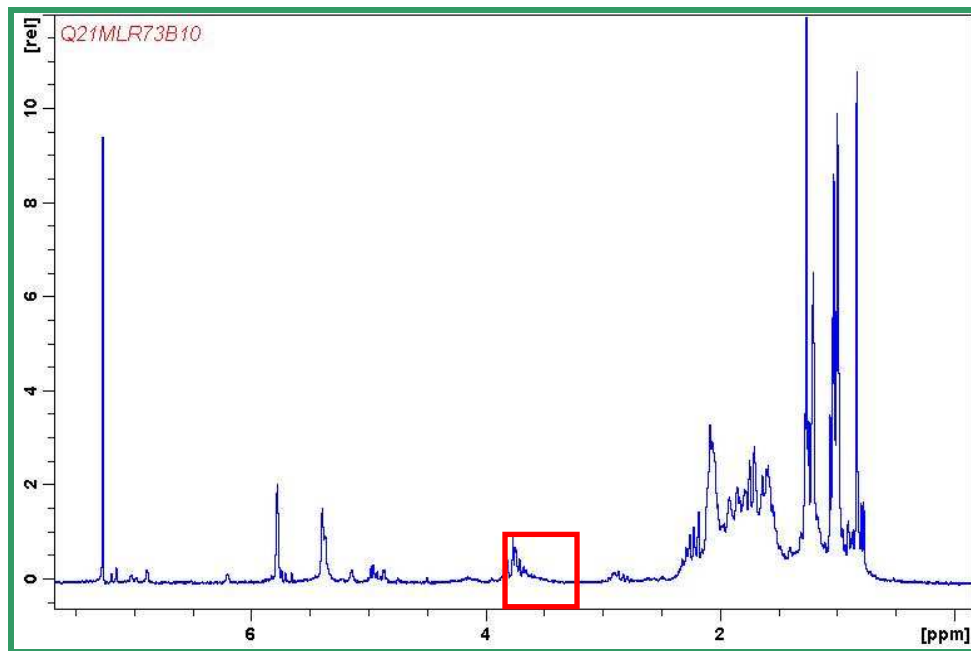
Para diversas muestras, se han comparado los resultados de conversión basados en el análisis clásico por volumetría para el cálculo del número de acidez y los obtenidos a partir del área del pico de colofonia ( $t_r=9,7$  min) dividida por la suma de las áreas (es decir, el área porcentual del ácido). La Figura 2.13 muestra dicha comparación para varios de los experimentos en los que se ha procedido a seguir la reacción por ambos métodos de análisis. Se puede observar la buena correlación de resultados, de tal forma que lo obtenido por uno de los métodos es casi idéntico a lo obtenido por el otro.



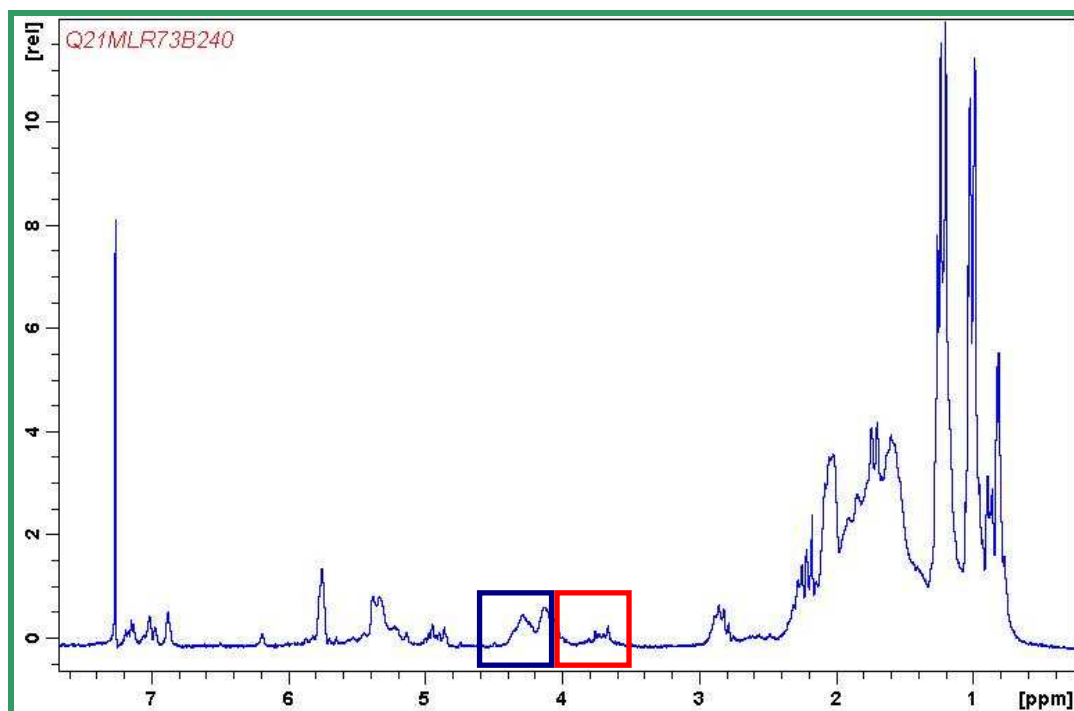
**Figura 2.13-** Comparación de métodos de análisis en varios experimentos

#### **2.4.4. Resonancia Magnético Nuclear (RMN)**

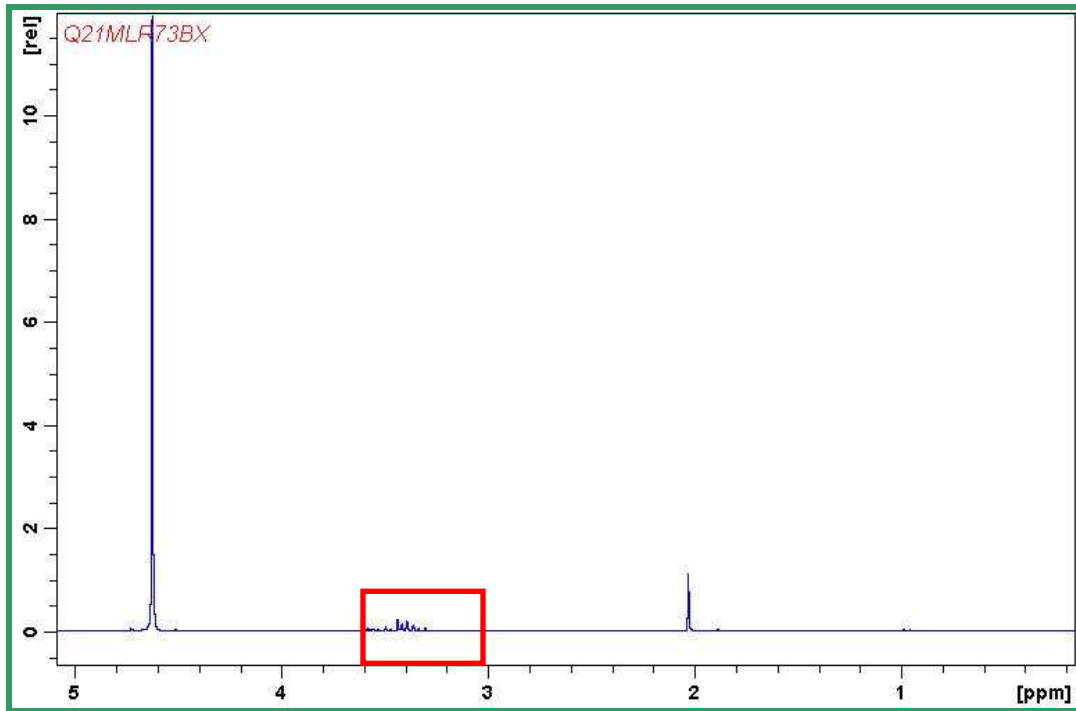
Además del análisis por GPC, se ha procedido a medir por resonancia magnético nuclear (RMN) las muestras de producto y de los condensados acumulados finales de esterificación. El procedimiento es simple: se disuelven 20 mg de muestra en 0,6 mL de cloroformo deuterado, para el caso de la muestra de producto, y agua deuterada para los condensados de reacción, y se determinan los espectros en un equipo de resonancia magnética (en este caso se ha empleado un RMN Broker de 200 MHz, servicio proporcionado por la Universidad Complutense de Madrid). Las Figuras 2.14 a 2.16 son los espectros de resonancia de las muestras a 10 minutos, a 240 minutos y el destilado de un experimento realizado a 270 °C y con una masa inicial de glicerina del 10,15 % w/w, en ausencia de catalizador, tomado como blanco. Se puede observar la presencia de glicerina a 3,5 ppm (Hz/MHz) de desplazamiento ( $\delta_z$ ) respecto al tetrametilsilano (TMS) y como disminuye esta señal en las muestras a mayor tiempo de reacción, aumentando el área de dos picos adyacentes que corresponden a los grupos metileno de la glicerina cuando los hidrógenos de los grupos hidroxilo adyacentes se sustituyen por los grupos acilo de los ácidos resínicos al formarse el éster. En el destilado se observa un gran pico a valores muy altos de  $\delta_z$  que corresponde al agua (además de impurezas presentes en el agua deuterada que se ha utilizado, en este caso, como disolvente). También se observan picos correspondientes al pico múltiple de los metilenos de la glicerina. La combinación de este análisis con el realizado por GPC permite seguir con bastante precisión la glicerina que se encuentra en las muestras. También se puede seguir la glicerina arrastrada, aunque siempre con el error que supone su elevada dilución en el vapor de agua que, posteriormente, se obtiene en forma de condensados de reacción.



**Figura 2.14.-** Análisis por RMN de la muestra a 10 minutos de la reacción, experimento sin catalizador (270 °C y 10,15% w/w glicerina inicial)



**Figura 2.15.-** Análisis por RMN de la muestra a 240 minutos de la reacción, experimento sin catalizador (270 °C y 10,15% w/w glicerina inicial)



**Figura 2.16.-** Análisis por RMN de la fase acuosa del destilado del experimento sin catalizador (270 °C y 10,15% w/w glicerina inicial).

Utilizando herramientas informáticas de integración, se han calculado las áreas de los espectros obtenidos por resonancia magnético-nuclear, RMN. Estos valores se utilizan para calcular la conversión de colofonia. En primer lugar, se ha de aplicar la ecuación [2.3] para el cálculo de la conversión de glicerina mediante la técnica de RMN ( $X_{G-RMN}$ ), y, una vez determinado el citado valor, se sustituye en la ecuación [2.4], expresión para el cálculo de la conversión de colofonia, en función de los resultados del análisis de RMN ( $X_{C-RMN}$ ).

$$X_{G-RMN} = 1 - \frac{A_G^{3,5} (\delta = 3,5 \text{ ppm})}{A_G^{3,5} (\delta = 3,5 \text{ ppm}) + A_E^{3,7} (\delta = 3,7 \text{ ppm})} \quad [2.3]$$

$$X_{C-RMN} = X_{G-RMN} \cdot \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{3} \quad [2.4]$$

En base a los resultados del análisis de colofonia por GPC y de glicerina por RMN, ambos en una muestra del producto de reacción, y al análisis por RMN del acumulado de condensados de cada experimento, se puede calcular el porcentaje de pérdidas de glicerina respecto al valor alimentado, teniendo un tiempo de reacción fijado en 280 min, como referencia para la comparación posterior. Este porcentaje de pérdidas puede estimarse en función de las diferencias de los valores de conversión de glicerina, determinados directamente por el análisis RMN, y el que se puede calcular le corresponde a la conversión de colofonia determinada por cromatografía GPC por su relación estequiométrica, como se da en la ecuación [2.5].

$$P_G (\%) = (X_{G-RMN} - X_{C-RMN}) \cdot 100 \quad [2.5]$$

De los resultados de análisis por RMN del condensado, se puede también deducir un porcentaje de pérdidas de glicerina. Utilizando los valores integrados de las áreas de los picos del espectro, se determina la relación glicerina-agua del condensado (ecuación [2.6]). Además, se conoce el valor de volumen recogido de condensados, gracias a la graduación del tubo de ensayo en que se recogen, y, suponiendo volúmenes aditivos en la mezcla, se obtiene la ecuación [2.7]. Estas dos ecuaciones forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, a partir del cuál se obtienen las cantidades de agua y glicerina que se han escapado del medio de reacción. Finalmente, las pérdidas de glicerina se calculan como la relación en porcentaje de la masa de glicerina en el condensado respecto de la glicerina alimentada al reactor

$$\frac{n_G}{n_W} = \frac{A_G^{3,5} (\delta = 3,5 ppm)}{A_W^{4,9} (\delta = 4,9 ppm)} \quad [2.6]$$

$$V_C = \frac{m_G}{\rho_G} + \frac{m_W}{\rho_W} = \frac{n_G \cdot PM_G}{\rho_G} + \frac{n_W \cdot PM_W}{\rho_W} \quad [2.7]$$

#### **2.4.5.- Análisis por Microscopia Óptica (MO)**

El análisis por Microscopia Óptica (MO), realizado empleando el equipo mostrado en la Figura 2.8, permite una primera aproximación al intervalo de concentraciones de glicerina entre los que se encuentra el límite de solubilidad para cada temperatura. Las muestras no requieren una preparación especial, simplemente se fracturan y se colocan los pedazos (eso sí, pequeños y lo más lisos posibles, para que sean transparentes) sobre el portamuestras, procurando escoger aquellas que tengan una superficie lo más plana posible para que se vea una superficie lo más amplia posible, lo que facilita la observación de la posible segregación de fases.

#### **2.4.6.- Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)**

Esta técnica ha sido empleada para analizar las muestras seleccionadas previamente por microscopia óptica, incrementando los aumentos a 1500. Es necesario indicar que el análisis de las muestras resulta complejo debido a la heterogeneidad de las mismas. En los casos en los que la glicerina no está disuelta, los poros no se encuentran distribuidos homogéneamente, sino por zonas. Por lo tanto, para determinar si en una muestra la glicerina está disuelta o no, es necesario realizar una búsqueda exhaustiva en toda la muestra, siendo conveniente en ciertos casos analizar más de una muestra de cada experimento de determinación de la solubilidad de la glicerina.

El análisis de las muestras por esta técnica requiere una preparación previa:

1. Se toma una porción de la muestra sólida, preferiblemente plana, y se fija a una pastilla metálica con pegamento de cianoacrilato.
2. La muestra es bañada con una fina capa de oro durante un periodo de tiempo de cuatro minutos, para lo cual se hace pasar una corriente de 35 mA aproximadamente.

Para evitar contaminar la muestra con humedad del ambiente, es necesario manipularla cuidadosamente, mediante el empleo de pinzas, nunca con la mano, hasta el momento del análisis.

3. Las muestras son almacenadas en un recipiente con desecante, sobre todo en el caso de que el análisis de las muestras vaya a tener lugar en días posteriores a su preparación.

Este tipo de análisis se ha realizado tanto para mezclas de colofonia y glicerina, y mezclas colofonia, tri-éster, glicerina, y también en muestras de reacción de los experimentos de esterificación. En este último caso, al analizar las muestras obtenidas en los diversos experimentos realizados, la cantidad de glicerina presente (disuelta o no en el seno de la matriz de la muestra, compuesta por los diversos ácidos resínicos y ésteres formados durante el proceso) no es conocida; por lo tanto, es necesario determinar dicha cantidad de glicerina presente en cada una de ellas (% glicerina en base a masa inicial de colofonia), lo que, evidentemente, no es necesario para las muestras preparadas por simple mezcla (estudio de la solubilidad en condiciones inertes). Dicha cantidad se calcula por el siguiente procedimiento:

- a) Conocido, por análisis previo, el valor de  $N_A$  de cada una de las muestras, se calcula la conversión de colofonia en cada muestra, de acuerdo a:

$$X_C = \frac{C_{C0} - C_C}{C_{C0}} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad [2.8]$$

- b) Por otro lado, conocidas las concentraciones iniciales de colofonia ( $C_{C0}$ ) y glicerina ( $C_{G0}$ ) empleadas en ese experimento, por estequiometría, se determina la concentración de glicerina presente en la muestra,  $C_G$  (mol/L), según:

$$C_G = C_{G0} - 1/3 \cdot C_{C0} \cdot X_C \quad [\text{mol/L}] \quad [2.9]$$

- c) Considerando que la densidad de la mezcla reaccionante no cambia, se puede establecer:

$$\% \text{ Glicerina (en base masa colofonia)} = C_G \cdot (\% \text{ Glicerina inicial} / C_{G0}) \quad [2.10]$$

#### 2.4.7.- Determinación del Color (CO)

El procedimiento para la toma de muestras y determinación del color (CO) viene dado por la norma ASTM D-509. Los colores estándar de la U.S.D.A. ("United States Department of Agriculture") son nombrados mediante letras: X, WW, WG, N, M, K, I, H, G, F, E y D, donde D corresponde al color más oscuro y X al más claro.

Existe otra escala de color, escala Gardner, equivalente a la anterior pero donde los colores se corresponden con números, de modo que los números más altos responden a las tonalidades más oscuras. Esta escala es la que se ha empleado para determinar el color de las muestras de reacción. En la Tabla 2.6 se muestra la equivalencia entre ambas escalas de color, que varían entre el amarillo claro y el marrón oscuro, pasando por tonalidades intermedias.

**Tabla 2.6.-** Equivalencia entre las diferentes escalas de Color

Color	Color USDA	Color GARDNER
Extra claro	XC, XB, XA, X	< 6
Claro	WW	7
	WG	8
	N	9
Medio	M	9-10
	K	10-11
	I	11
	H	12
Oscuro	G	13
	F	14
	E	16
	D	18

#### **2.4.8.- Determinación del Punto de Reblandecimiento (SP)**

La colofonia, y sus derivados, son sólidos amorfos por lo que no presentan un punto de fusión definido sino un rango de temperaturas para fundir, aunque antes pasan por el “reblandecimiento”. La colofonia tiene un valor de punto de reblandecimiento inferior al de los ácidos resínicos que la constituyen, ya que no es una mezcla simple de estos ácidos sino que contiene sesquiterpenos de alto punto de ebullición y otras sustancias neutras.

Se han desarrollado una gran variedad de métodos para medir la temperatura de reblandecimiento de la colofonia. El método más usado en el laboratorio es el Método ASTM Ring- Ball (E-28-58 T). Sin embargo, a efectos de control, se utiliza un método más rápido, denominado método Hércules (“drop softening point”), que consiste en determinar la temperatura a la que un peso determinado de colofonia comienza a caer desde el bulbo de un termómetro estándar especial, montado en un tubo de ensayo introducido en un baño a temperatura constante. Los puntos de reblandecimiento determinados por este método son bastante reproducibles y se obtienen valores algo superiores a los determinados por el método Ring-Ball.

En los productos comerciales, interesa valores del punto de reblandecimiento lo más altos posibles, lo que constituye un índice de alta calidad. Este parámetro puede relacionarse con el contenido en aceite de colofonia presente: cuanto mayor sea el grado de descarboxilación, mayor concentración de aceite de colofonia, y menor es el punto de reblandecimiento.

## **2.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

A continuación se enumeran con detalle los pasos a seguir para realizar la experimentación en los principales equipos empleados.

### **2.5.1. Reacción de esterificación en reactor discontinuo tipo tanque agitado**

Los experimentos correspondientes a la esterificación de colofonia con glicerina, en condiciones isotermas, se han llevado a cabo en el equipo descrito en la Figura 2.5. El objetivo es la determinación del modelo cinético de la reacción objeto de estudio.

El primer paso del método experimental consiste en asegurar el correcto montaje de la instalación. Las temperaturas de operación son relativamente altas, lo que implica el uso de cinta de teflón o de grasas consistentes resistentes a la temperatura para el ajuste de las distintas piezas de vidrio esmerilado de las que dispone la instalación. El uso de la cinta de teflón impide que las piezas se gripen durante la operación.

A) Cuando se ha comprobado la instalación, se pesan y cargan 100 g de colofonia (masa inicial de reactivo) en polvo, machacada por medio de un mortero de porcelana. La pulverización se hace justo antes de cargar el reactor con el objeto de evitar la oxidación de la colofonia en polvo, menos estable que la colofonia en bloques por la elevada superficie de contacto que tiene con el aire. El procedimiento experimental consiste en calentar 100 gramos de colofonia hasta la temperatura deseada en el tanque de reacción, comenzando a agitar cuando la temperatura es superior al punto de reblandecimiento de la misma, es decir, alrededor de 100 °C.

B) La glicerina, cuya cantidad varía de un experimento a otro, se precalienta hasta la temperatura deseada en el tanque de alimentación y, una vez alcanzada dicha temperatura en ambos tanques, se descarga sobre la colofonia. Esta adición rebaja la temperatura desde 280 - 260 °C hasta unos 250 °C, pero el equipo recupera la temperatura de partida en unos 3-4 minutos, por lo que el efecto de este descenso de temperatura no se considera importante.

C) El catalizador, por norma general, se añade una vez que están ya en contacto la colofonia y la glicerina e inmediatamente después de la adición de esta última. Cuando el catalizador es heterogéneo, queda agitándose en el seno del líquido, por lo se trata de un reactor tipo "slurry".

D) La muestra a tiempo cero es colofonia pura una vez alcanzada la temperatura de reacción deseada. La toma de muestras se realiza por la parte inferior del tanque-reactor del equipo en tartaletas.

E) Cada muestra se toma por duplicado, una de ellas se deja enfriar lentamente (a temperatura ambiente) y la otra en aire líquido, consiguiendo así congelar el medio de reacción para analizar, por microscopía óptica (1000x) y, posteriormente, por SEM (1500x), la distribución de fases. El contacto con el aire líquido lleva a una muestra frágil, muy fácil de fragmentar, lo que facilita su posterior manipulación y disolución para análisis. Si las muestras fuesen tomadas a temperatura ambiente, puede tener lugar una segregación de fases permitida por el enfriamiento más lento, falseando, de esta forma, los resultados de los análisis microscópicos.

Por otro lado, Las muestras recogidas en tartaletas permiten observar la evolución del color y de la turbidez de las mismas, lo que da una idea cualitativa o semi-cuantitativa del progreso de la reacción (turbidez debida a la presencia de la fase glicerina en el seno del medio de reacción), así como la presencia o no de productos de descarboxilación u oxidación (ya que estas reacciones provocan un rápido oscurecimiento de la muestra).

## **Operación Industrial: Rampa de Temperatura**

Como se comentó en el apartado de la Introducción, uno de los objetivos del presente trabajo es reproducir, y simular, los resultados experimentales obtenidos en una industria resinera para lo que es imprescindible ser lo más fieles posible al procedimiento experimental empleado en la citada industria.

Las condiciones de operación industrial se eligen con el fin de minimizar, en la medida de lo posible, las reacciones secundarias, y maximizar la producción del éster de colofonia y glicerina. Se han de evitar por tanto temperaturas demasiado elevadas y tiempos grandes de calentamiento, para evitar la descarboxilación de los ácidos resínicos, así como grandes excesos de polialcohol que pueden conducir a la eterificación del alcohol.

La reacción suele llevarse a cabo en atmósfera inerte para evitar la oxidación y la polimerización de la colofonia, que provocarían un oscurecimiento del producto final. Se puede purgar el reactor antes del arranque o utilizar antioxidantes, aditivos que impidan la descarboxilación de los ácidos resínicos.

La esterificación se puede llevar a cabo con cantidades estequiométricas de los reactivos o con ligero exceso de alguno de ellos, normalmente del alcohol. La colofonia puede emplearse tal como es obtenida o modificada por hidrogenación, por polimerización o por dismutación.

Se han utilizado una serie de catalizadores muy variados, tanto ácidos como básicos; aunque hasta el momento, la prueba de su efectividad sólo se fundamenta en la disminución más o menos rápida del número de acidez, con perjuicio, en algunos casos, de las propiedades del producto final.

En una planta industrial, la reacción de esterificación puramente térmica de colofonia con glicerina tiene lugar en un reactor no estacionario, por cargas, distinguiéndose las siguientes etapas:

1.- Carga de colofonia: Se alimenta por la parte superior del reactor, pasando por un molino, que reduce el tamaño de la resina sólida para facilitar la etapa siguiente y evitar al mismo tiempo posibles daños causados por el impacto del alimento con el fondo o las paredes del equipo.

2.- Calentamiento de colofonia: Se pretende la fusión de la colofonia sólida previa a la adición del otro reactivo, la glicerina. Se alcanzan temperaturas de entre 200 °C y 240 °C. En esta etapa puede hacerse la adición del antioxidante.

3.- Adición de glicerina: Se alimenta también por una boca en el testero del reactor una vez alcanzada la fusión de la colofonia. Dada la masa a alimentar y su elevada viscosidad, esta etapa requiere de un tiempo para ser completada.

4.- Reacción Química: Se aplica una nueva rampa de temperatura. Se han de alcanzar temperaturas elevadas, entre 260 °C y 280 °C, para aumentar la velocidad de la transformación química y favorecer la salida del agua vapor generada como producto.

5.- Purificación del producto: La eliminación de parte del exceso no reaccionado de glicerina y de algunos hidrocarburos no ácidos, en parte alimentados con la colofonia y en parte generados como producto de reacciones secundarias, como la descarboxilación de los ácidos resínicos, se eliminan por arrastre con una corriente de vapor de agua introducido por un tiempo determinado en el medio una vez alcanzado el grado de transformación dictado por las especificaciones.

6.- Descarga del producto: Se descarga por el fondo del reactor hacia una cinta transportadora, que tiene la función de enfriar el éster generado y conducirlo a su disposición final en sacos.

Al transcurrir la reacción, aumenta el punto de reblandecimiento y puede modificarse la compatibilidad y solubilidad del medio de reacción respecto a los valores de la colofonia inicial. Según progresa la esterificación, disminuye la concentración de ácido libre, por lo que la sencilla medida del índice de acidez (NA), suele ser la utilizada para seguir el progreso de la reacción. Una vez alcanzado un NA igual o menor a 10, dictado por las especificaciones del producto, la esterificación puede considerarse completada.

Dado que la operación industrial se realiza con una rampa de 1h de calentamiento en la que se aumenta la temperatura de 180°C a 275°C , se programaron los controladores del equipo, esquematizado en la Figura 2.5, para que el calentamiento en el laboratorio se realizara de la misma forma. Además se trabaja con un exceso de glicerina sobre el estequiométrico, es decir, un 12% en vez del 10,15%. Esta forma de operar supone un calentamiento de la colofonia en el tanque de reacción hasta 180°C, toma de muestra de colofonia a esta temperatura, adición del catalizador y posterior adición de la glicerina precalentada. La adición de la glicerina sobre la colofonia se realiza desde el embudo calefactado. La toma de muestra, como se ha comentado en el caso de operación isoterma, se realiza por la parte inferior del tanque.

### **2.5.2. Pruebas de solubilidad en tanque agitado discontinuo**

El objetivo es determinar la solubilidad de la glicerina en el medio de reacción, para tratar de explicar la fenomenología de la reacción de colofonia con glicerol. Para ello, es necesario estudiar todas las diferentes alternativas que se presentan en este caso:

- 1.- En primer lugar, se ha estudiado la solubilidad de la glicerina en mezclas formadas por colofonia y glicerina, en condiciones iniciales de reacción, esto es, con un avance despreciable de la reacción de esterificación.

2.- Se va a estudiar la solubilidad de la glicerina en mezclas de colofonia y producto final (tri-éster), al 50 % w/w. La citada mezcla simula el medio de reacción, en condiciones de reacción química, y al 50 % de conversión.

3.- Por otro lado, se va a estudiar el comportamiento de la glicerina en el medio de reacción ("solubilidad con reacción química"); Se analizarán, por microscopía, las muestras recogidas, en aire líquido, de los diversos experimentos realizados para estudiar la reacción de esterificación, según ha sido descrito en el apartado 2.5.1. (sólo para condiciones isoterma).

Para determinar la solubilidad de glicerina en colofonia y la solubilidad de glicerina en mezclas colofonia - triéster, se han llevado a cabo distintos experimentos en los que se ha variado la temperatura (T) y la masa inicial de glicerina, manteniendo la masa de colofonia constante. El intervalo de temperatura estudiado ha sido de 240 a 270 °C; no se han probado temperaturas mayores por la posible pérdida de glicerina por evaporación. Las cantidades de glicerina adicionadas varían entre 0,5 y 5 % (w/w) en base a masa de colofonia. Todos los experimentos de este tipo ("solubilidad inerte"), han sido realizados de acuerdo al siguiente procedimiento:

- a) Adición de la masa de colofonia, o mezcla colofonia - triéster, al reactor (Figura 2.7) y calentamiento a la temperatura de reacción. Durante el calentamiento se abre el agua refrigerante para la columna de reflujo. Puesto que las temperaturas de operación son muy elevadas, para evitar problemas con el controlador y posibles situaciones de peligro, en un principio se calentó la colofonia hasta 200 °C y, una vez alcanzada dicha temperatura, se fijó como punto de consigna la temperatura del experimento. Previamente, cuando la colofonia comienza a fundir (en torno a 90 °C), se conecta la agitación.

- b) Una vez estabilizada la temperatura, se adiciona la glicerina. Tras un breve periodo de tiempo, no más de cinco minutos, antes de que la reacción de esterificación (u otra) progrese, se toma la muestra. Si se dejase transcurrir un mayor tiempo de experimentación, al operar a temperaturas tan elevadas comenzarían a reaccionar la colofonia y el polirol, lo cuál no es el objetivo de estos experimentos.
- c) La toma de muestras se realiza en aire líquido, con el objeto de congelar el estado de la muestra a la temperatura de operación.
- d) Se deja enfriar el equipo. En torno a 105°C se adiciona tolueno para facilitar la limpieza posterior del mismo. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se descarga el recipiente y se limpia para la siguiente prueba.
- e) Las muestras obtenidas se analizan por técnicas microscópicas según lo descrito en los apartados 2.4.5 y 2.4.6.

## **2.6. MÉTODOS de AJUSTE y CÁLCULO de PARÁMETROS**

Debido a que, para la realización del trabajo que se describe en la presente Memoria, ha sido necesaria la aplicación de diferentes métodos matemáticos de cálculo, se va a dedicar este apartado a realizar una breve descripción de los mismos. Todos los programas de cálculo empleados se han desarrollado para llevar a cabo este trabajo, y han sido realizados empleando el software Aspen Custom Modeler.

Para realizar el cálculo de los parámetros de los modelos cinéticos propuestos, se ha utilizado el método integral (integrando las ecuaciones diferenciales), debido a que los datos obtenidos en la experimentación realizada son integrales y al considerable error que se introduce en el cálculo si se emplea el método diferencial con este tipo de datos (García-Ochoa y col., 1993).

La integración de las funciones que componen los modelos cinéticos (recogidas en la subrutina TWCFUN) ha sido llevada a cabo analíticamente (cuando era posible) o numéricamente, en caso contrario, siendo, en este último caso, el método numérico de integración empleado el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden. Por lo tanto, ha sido necesario acoplar este algoritmo en forma de subrutinas (RUNGKN, RUNGFN) a los programas desarrollados, como se esquematiza en la Figura 2.17.

El ajuste de datos experimentales a determinadas ecuaciones, mediante técnicas de regresión, ha sido empleado tanto en la obtención de las ecuaciones de calibrado como en la obtención de los parámetros cinéticos en los modelos propuestos en la presente Memoria.

Para la obtención de las ecuaciones de calibrado se ha utilizado un método de regresión lineal, siendo la función de ajuste del tipo:

$$y = a + b \cdot x \quad [2.11]$$

El criterio de optimización empleado en este caso ha sido el de los mínimos cuadrados, expresado por la ecuación [2.12]. En los casos en que se ha empleado dicho tipo de regresión, para describir el grado de ajuste se ha utilizado el coeficiente de regresión, r.

$$\sum_{i=1}^N (y_{\text{exp}} - y_{\text{teor}})^2 \longrightarrow \text{mínimo} \quad [2.12]$$

El ajuste a los datos experimentales para obtener los parámetros cinéticos de los modelos cinéticos planteados, sin embargo, se lleva a cabo mediante regresión no lineal; para ello, se ha empleado el algoritmo de Marquardt (1963). Dependiendo del modelo a aplicar (potenciales e hiperbólico, que cubren el intervalo para el orden de reacción aparente respecto a la concentración de reactivo comprendido entre 1 y 2), se ha llevado a cabo el ajuste en simple o en múltiple respuesta (subrutinas TWMARS o TWMARM, respectivamente), es

decir, se ha ajustado la evolución de un solo componente o de varios componentes a la vez. El algoritmo de regresión, en este caso, minimiza también la suma de los residuos al cuadrado (ecuación [2.12]). De esta forma, si se hace necesario igualar los residuos de los diferentes componentes en múltiple respuesta, en caso de que los valores de unos componentes respecto a otros presenten diferencias significativas en órdenes de magnitud, se pueden “pesar los residuos”, para que todos los valores presenten la misma significación en el criterio de regresión, empleando un factor de pesada ( $w_j$ ).

En primer lugar se ha estudiado, a temperatura constante, el efecto de la concentración de glicerina en la velocidad de reacción. Para ello, se ajustan los datos experimentales a los diversos modelos cinéticos propuestos. Realizado el ajuste individual de cada experimento a todos los modelos, se consideran criterios físicos y criterios estadísticos para discriminar entre los modelos probados y seleccionar aquellos que ajusten mejor los datos experimentales. Los citados criterios se enumeran a continuación:

**A) Criterios Estadísticos:**

- Suma de residuos al Cuadrado:  $SRC = \sum (X_{\text{exp}} - X_{\text{mod}})^2$ . Cuanto menor sea el valor de este parámetro, mejor será el ajuste de los datos experimentales al correspondiente modelo; en este caso el valor es relativizado, de la forma:

$$SRC_j = \frac{\sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^N w_j \cdot (C_{X_{\text{exp}}} - C_{X_{\text{teo}}})_j^2}{NC \cdot N} \quad [2.13]$$

- El intervalo, o margen, de error para cada parámetro estimado, no debe incluir el valor cero.
- Se ha determinado el valor del parámetro estadístico de la F de Fisher, estimado con un intervalo de confianza del 95% ( $F_{95\%}$ ), para comprobar la bondad de los ajustes realizados. Cuanto mayor sea el valor del mencionado parámetro  $F_{95\%}$ , mejor será el ajuste.

El siguiente paso es comprobar la posible influencia de la temperatura sobre los parámetros estimados, aplicando los siguientes criterios:

**B) Criterios Físicos:**

- Los valores estimados de la Energía de Activación ( $E_a/R$ ) para las reacciones objeto de estudio han de ser siempre positivos.
- Los citados valores de  $E_a/R$  deben tomar valores correctos o esperables para las reacciones químicas.

Por último, y si procede, se realiza el estudio del efecto de la concentración de catalizador en la velocidad de reacción, ya que, como se verá más adelante, la relación entre ambas magnitudes no es lineal. Planteado el modelo con estos dos términos, se ajustan todos los experimentos, a la vez, a distintos modelos en los que se varía la temperatura, obteniéndose finalmente un modelo que ajusta todos los datos experimentales de manera adecuada.

Las ecuaciones a las que se aplica la regresión no lineal son las ecuaciones [2.14] a [2.16], para el método de las velocidades de reacción.

$$r_i = \sum v_{ij}^{-1} \cdot R_j \quad [2.14]$$

$$r_i = \sum v_{ij}^{-1} \cdot \frac{dC_j}{dt} \quad [2.15]$$

$$\int_0^t r_i \cdot dt = \sum v_{ij}^{-1} \cdot C_j \quad i = 1, NR \quad [2.16]$$

Cuando se aplica el método de las velocidades de producción, las ecuaciones equivalentes son las siguientes:

$$R_j = \sum v_{ij} \cdot r_i \quad [2.17]$$

$$\frac{dC_j}{dt} \cdot R_j = \sum v_{ij} \cdot r_i = \sum v_{ij} \cdot f(C_k) \quad [2.18]$$

$$C_j = \sum v_{ij} \cdot r_i \cdot \int_0^t f(C_k), \quad i = 1, NR \quad [2.19]$$

todas ellas para  $j = 1, NC$ , y siendo  $R_j$  la velocidad de producción del compuesto  $j$ ,  $v_{ij}$  el coeficiente estequiométrico del compuesto  $j$  en la reacción  $i$ ,  $r_i$  la velocidad de la reacción  $i$ ,  $C_j$  la concentración del compuesto  $j$ , y  $t$  el tiempo.

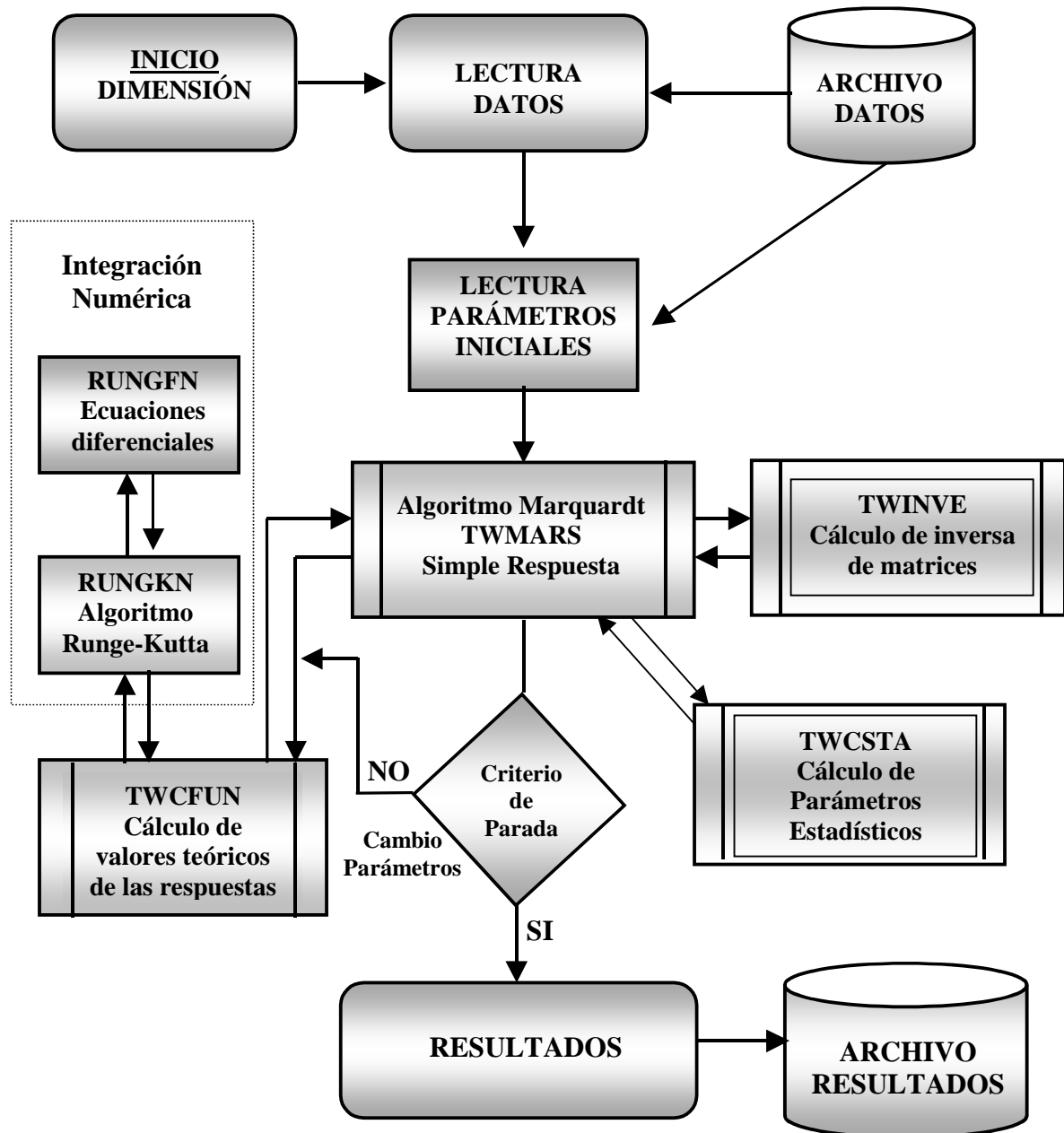


Figura 2.17.- Diagrama de flujo del método de ajuste, por regresión no lineal, de los modelos cinéticos propuestos a los datos experimentales

### ***3.- ESTERIFICACIÓN TÉRMICA de COLOFONIA y GLICERINA***

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

Existen pocos estudios en la literatura sobre este tipo de reacciones de esterificación con ácidos muy impedidos estéricamente y/o poco reactivos, como es el caso del ácido abiético. Hay algunos trabajos antiguos, de principios del siglo XX, con un lenguaje no fácilmente comprensible, que tratan de la esterificación de ácidos y alcoholes sencillos (acético y metanol principalmente), mezclando datos y conclusiones de reacciones llevadas a cabo en presencia o no de catalizador (un ácido inorgánico normalmente). Otros trabajos abordan el estudio de la esterificación de poli-ácidos con poli-alcoholes. En este apartado se recoge la información disponible en la bibliografía sobre la esterificación de colofonia con glicerina, comentando los mecanismos que, según los autores, rigen el proceso y las diversas ecuaciones y modelos cinéticos que han sido propuestos para explicar la evolución de la citada reacción y otras parecidas.

Los ésteres de colofonia se obtienen por reacción de las funciones ácido de dicha colofonia con un alcohol, rara vez más de uno, pero normalmente un

polialcohol. La reacción se lleva a cabo a elevada temperatura, con lo que se logran varios objetivos, entre ellos, eliminar el agua producto de la reacción, desplazándose, de esta forma, el equilibrio hacia la formación del éster. Al transcurrir la reacción, aumenta el punto de reblandecimiento y parece modificarse la compatibilidad y solubilidad del medio de reacción respecto a los valores de la colofonia inicial. Según progresa la esterificación, disminuye la concentración de ácido libre, por lo que el índice de acidez suele ser la medida más sencilla utilizada para seguir el progreso de la reacción.

La esterificación puede llevarse a cabo con cantidades estequiométricas de los reactivos o con ligero exceso de alguno de ellos, normalmente del alcohol. La colofonia puede emplearse tal como es obtenida o modificada (por hidrogenación, por polimerización o por dismutación) (Soltes y col., 1989). Los ésteres comerciales se fabrican generalmente en discontinuo, a temperaturas entre 260 y 280 °C (La Lande, 1934), con o sin catalizador. Los catalizadores empleados son muy variados, tanto ácidos como básicos (Hao y col., 2000). La reacción puede llevarse a cabo en atmósfera inerte para evitar la oxidación y la polimerización de la colofonia, que provocarían un oscurecimiento del producto final (Soltes y col., 1989).

En la **operación industrial**, la reacción comienza antes de que la temperatura final de operación sea alcanzada, es decir, se utiliza un calentamiento en rampa de temperatura, que al final se estabiliza. Para que se dé la esterificación hay que poner en contacto los reactivos a una temperatura justo por encima del punto de fusión de la colofonia y después ir aumentándola progresivamente. De este modo parece que se evita en gran medida el oscurecimiento de los productos. Cuando la volatilidad del alcohol así lo requiere, por ejemplo en el caso del metanol, la reacción se realiza a presión, en un autoclave, para poder alcanzar las elevadas temperaturas necesarias manteniendo el alcohol en fase líquida (Williamson y Hinselwood, 1934).

### **3.1.1.- Esquema y Condiciones de Reacción**

La esterificación de colofonia con glicerina es, al menos, un sistema de 7 reacciones en serie y paralelo de esterificación y dos reacciones secundarias, normalmente indeseadas. Este esquema de reacción no está descrito en la literatura; puede llegarse a él teniendo en cuenta lo descrito por diversos autores (La Lande, 1934, Hind y col., 1954 y Blom, 1949). El citado esquema se muestra en la Figura 3.1. La transformación transcurre por la formación sucesiva de diferentes monoésteres y diésteres, según el carbono de glicerina en que se produzca la sustitución, hasta la formación del triéster (reacciones 1 a 7) o la formación del éter a partir del diabetato (reacción 8) o la descarboxilación (reacción 9) de los ácidos resínicos, tomando como compuesto modelo el ácido abiético.

Como se demostrará posteriormente, la transformación de los ésteres parciales en el triéster tiene lugar a una velocidad elevada, de manera que sólo se pueden encontrar muy pequeñas cantidades de mono- y diésteres libres acompañando como impurezas al triéster, el producto buscado; y en determinadas condiciones, las reacciones secundarias, de esterificación (8) y descarboxilación (9), apenas progresan. La citada reacción de esterificación se lleva a cabo a elevada temperatura, con lo que se logran dos objetivos:

- Dado que el grupo carboxilo de los ácidos resínicos está impedido estéricamente, porque está unido a un carbono terciario, la reacción no es fácil de llevarse a cabo, y para que tenga lugar, son necesarias altas temperaturas. Este impedimento es el responsable de la inusual resistencia de los ésteres formados a ser atacados por agua, ácidos y álcalis.
- El agua es un producto de la reacción, al ser eliminada, por encima de 100 °C (a presión atmosférica o a una temperatura superior si se opera con una ligera sobrepresión), la reacción se completa, pues se desplaza el equilibrio; y se aumenta la velocidad de esterificación.

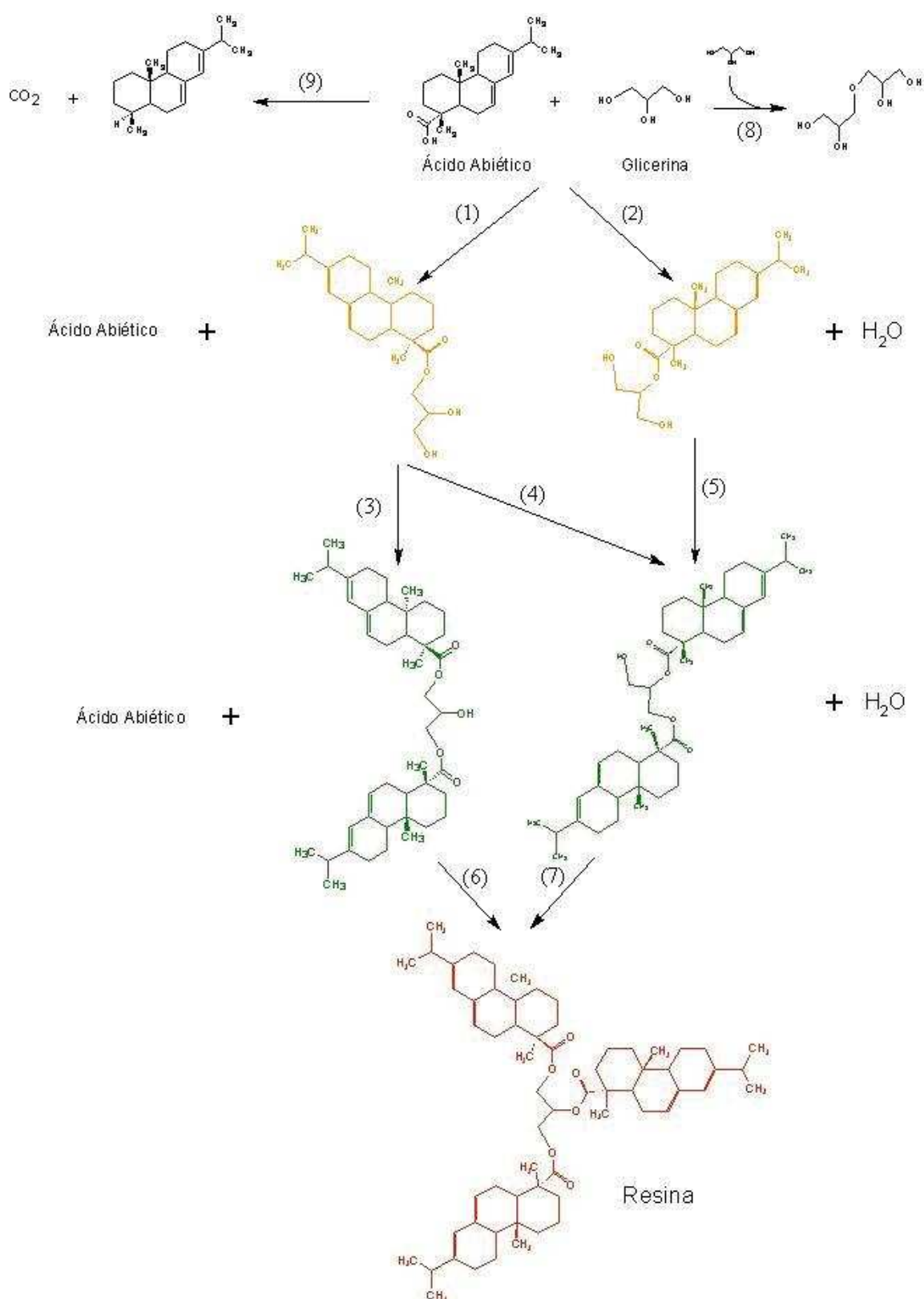


Figura 3.1.- Esquema de reacción de la esterificación de colofonia con glicerol

Uno de los problemas que se pueden presentar son las reacciones secundarias, es decir, reacciones en paralelo a la esterificación que disminuyen el rendimiento de la transformación y al mismo tiempo perjudican la calidad de la resina producto. Son fundamentalmente dos: la esterificación del alcohol y la descarboxilación de la colofonia. Además, pueden tener lugar las siguientes:

- Isomerización: evidenciado por un brusco descenso del punto de fusión y cambio en el poder óptico rotatorio, sin cambios en los números de acidez y saponificación.
- Formación de los anhídridos de los ácidos resínicos por pérdida de agua; se observa un descenso en el número de acidez.
- Descomposición de los ácidos resínicos: se obtienen compuestos lineales y cíclicos.

La esterificación del alcohol comienza cuando termina la esterificación o cuando la velocidad de ésta alcanza valores muy bajos. Se da en mayor grado cuando el exceso de alcohol empleado en la esterificación es elevado. En ésteres de glicerol comerciales no suele encontrarse más del 5% de diglicerol. No obstante, hay autores que afirman que la formación del citado éter no perjudica las propiedades de la resina obtenida (Blom, 1949).

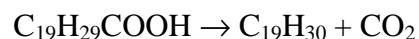
La descarboxilación de la colofonia se produce debido a que el grupo carboxilo, en los ácidos resínicos, está en posición  $\alpha$  respecto a un carbono cuaternario, por lo que puede sufrir descarboxilación de forma relativamente fácil. Esta descarboxilación, según el catalizador que se emplee puede ocurrir por un mecanismo térmico, pero también catalítico (La Lande, 1934).

En la práctica industrial, la esterificación se lleva a cabo hasta que se alcanza un valor determinado (bajo) del número de acidez, pero hay que tener en cuenta que parte de los grupos ácido pueden haber desaparecido por descarboxilación.

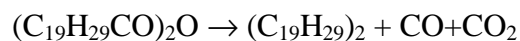
Con miras al control de la calidad del producto, es importante saber en qué grado se ha dado la descarboxilación; para ello, se puede determinar el número de saponificación al principio y al final del experimento; si son iguales, no se ha producido descarboxilación. Puede ocurrir que al final, incluso, sea algo mayor, porque al ir retirándose agua de reacción se concentra la mezcla. Cuando el tiempo de reacción es prolongado, las temperaturas demasiado elevadas (superiores a 300 °C), y con los catalizadores ácidos convencionales, la colofonia se descarboxila dando CO<sub>2</sub> y quedando como residuo un líquido volátil conocido como aceite de colofonia ("rosin oil"). Estos aceites deben ser eliminados por arrastre con vapor a temperaturas superiores a 200 °C, ya que, si no se eliminan, reblandecen y colorean el producto final (Hind y col., 1954).

Calentando a 175 °C, no se aprecian cambios en los números de acidez y saponificación. En el caso de calentamiento a 230 °C se forman anhídridos cuando los períodos de calentamiento son de 8 a 15 h, ya que se observan diferencias entre los números de acidez y saponificación: el primero disminuye mientras que el segundo permanece constante (La Lande, 1934).

A 275 °C, se produce una descarboxilación apreciable del ácido abiético, principal componente de la colofonia de madera; principalmente debido a las siguientes reacciones:



También puede producirse la descarboxilación del anhídrido, de acuerdo a:



Sin embargo, hasta 330 °C, la descomposición del anhídrido puede considerarse prácticamente nula. A partir de esta temperatura, 330 °C, existe una gran diferencia entre los números de acidez y saponificación, y a 385 °C se produce un descenso acusado del número de saponificación, debido a la descarboxilación del anhídrido, con elevada producción de CO y CO<sub>2</sub>. En un

tiempo de aproximadamente 15 h, se liberan 0,10 moles de CO<sub>2</sub> por cada mol de ácido abiético (Hind, 1954).

Los principales efectos de la descarboxilación son los siguientes (La Lande, 1934 y Hind y col., 1954).

- Disminuye el grado de esterificación, porque se están perdiendo grupos carboxilo.
- Se obtienen productos impuros por la presencia del aceite de colofonia formado.
- El éster tiene un valor más bajo del punto de reblandecimiento, y quizás con color más pronunciado.

### **3.1.2.- Mecanismos de Reacción y Modelos Cinéticos propuestos**

Entre los trabajos que estudian la esterificación de colofonia con glicerina cabe citar el de Williamson y Hinshelwood (1935) y el clásico de Flory (1937). Estos trabajos se refieren a reacciones entre ácidos y alcoholes simples y dobles. En estos artículos, para describir la evolución temporal de las especies reactivas, se utilizan modelos cinéticos de tipo potencial. Los órdenes de reacción utilizados son 1 ó 2 respecto al ácido, mientras que, respecto al alcohol, el orden es 0 ó 1, con un orden de reacción total de 2 ó 3, habitualmente. En presencia de catalizadores ácidos, el orden de reacción más frecuente es 1 con respecto a cada reactivo, es decir, orden global 2 (Flory, 1937).

El trabajo de Carter (1945) se dedica al estudio en planta piloto de la esterificación no catalizada de pentaeritrita y colofonia. El citado artículo, aunque trata la cinética de forma superficial, es un trabajo sobre un tema mucho más relacionado con el sistema reaccionante que aquí se estudia. Carter (1945) supone como cinética más probable la de orden 2 global, orden 1 con respecto a cada reaccionante: ácido y alcohol, poli-alcohol en este caso.

Un trabajo reciente (Salmi y col., 2004) reinterpreta los datos de Flory (1937), para la reacción entre ácido adípico y etilenglicol (di-ácido y di-alcohol). En dicho trabajo se propone un mecanismo que, según los autores, justifica lo injustificable, una ecuación cinética de tipo potencial con orden cambiante con el progreso de la reacción (función de la concentración de ácido y, por tanto, del tiempo de reacción).

En este trabajo (Salmi y col., 2004), retomando los datos de Flory (1937), se propone una cinética de orden 2 (orden 1 para el ácido y 1 para el alcohol) al principio de la reacción, cambiando hasta orden 3 (orden 2 para el ácido y 1 para el alcohol) al final del proceso.

Estos autores aplican un modelo que justifican con un mecanismo; de acuerdo a dicho mecanismo, la esterificación parte de la protonación del ácido, formándose un carbocatión que incluye dos grupos hidróxilo y un carbanión; en un medio relativamente polar, como es el que se da en presencia de concentraciones altas del alcohol y del ácido, estas especies están disueltas y la velocidad de reacción depende en esencia de la concentración del carbocatión (de ahí el orden 1 respecto al ácido); para conversiones elevadas, el medio es más apolar y estas especies cargadas forman pares iónicos, lo que lleva a un orden superior para el ácido.

De esta forma justifican que el orden parcial para el ácido varía entre 1 y 2 entre el comienzo y el final de la reacción. Con este tipo de modelos de orden de reacción cambiante, estos autores (Salmi y col., 2004) son capaces de ajustar los datos cinéticos de reacciones de esterificación entre ácidos dobles (adípico) y alcoholes simples (alcohol láurico) o entre glicoles (etilenglicol) y dichos ácidos.

Sin embargo, este modelo tiene un parámetro ajustable, "q", y es, por tanto, de tipo empírico. Considera que la variación del orden de reacción es proporcional a la variación de la concentración de ácido y a la potencia q del

propio orden de reacción. El valor de  $q$  parece ser tanto mayor cuanto mayor es el número de grupos hidroxilo en el alcohol (6,4 para el alcohol láurico y 8,4 para el etilenglicol). Cuanto mayor es el valor de este parámetro, mayor ha de ser la conversión para que el cambio en el orden de reacción sea apreciable. Los autores citan que parece que la solubilidad de los intermedios de reacción cae bruscamente a conversiones muy elevadas (90% o más), tanto más cuanto mayor sea el número de grupos hidroxilo del alcohol.

El trabajo de Smith y Elliot (1958) está más relacionado con el sistema reactivo del presente trabajo, ya que trata de la esterificación de ácidos resínicos con pentaeritrita (polialcohol) y con un alcohol graso, el láurico.

En el primer caso, se propone un modelo cinético para el conjunto de las reacciones de esterificación de pentaeritrita con colofonia; los resultados, y el modelo propuesto, coinciden sustancialmente con lo propuesto por Carter (1945), comentado anteriormente. El estudio de Smith y Eliot (1958) se centra más en la esterificación del alcohol láurico y de la colofonia sin catalizar y catalizada por ácidos (*p*-toluensulfónico) y por resinatos metálicos (de litio y calcio). Además, también sigue la esterificación de pentaeritrita con ácidos resínicos, aunque en una menor extensión. El alcohol láurico presenta una elevada solubilidad en la colofonia, lo que permite el estudio de la esterificación en condiciones en las que la velocidad global del proceso es controlada por la reacción química (como más adelante se comentará). Los resultados más interesantes de este trabajo son los datos obtenidos en ausencia de catalizadores, llevando a cabo los experimentos entre colofonia y ácido láurico a una temperatura entre 230 y 260 °C. Los datos experimentales parecen justificar una cinética de pseudo-orden 2 (orden 2 respecto de la colofonia).

El valor del cociente entre la energía de activación y la constante  $R$  de los gases ( $E_a/R$ ) resulta de unos 8000 K. A mayores temperaturas se llevó a cabo la esterificación de la pentaeritrita con colofonia: entre 260 y 300 °C. En este caso,

se llega a un modelo cinético de orden 2 global aparente a la temperatura más baja y de orden 3 a la más elevada. Si se acepta el orden 2, se observa que el valor de  $E_a/R$  es de 11000 K, aproximadamente.

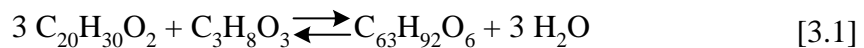
También son escasos los estudios cinéticos con reacciones de esterificación catalizadas, aunque hay algunos, pero son bastante más recientes que los artículos comentados hasta ahora, en buena medida sin usar catalizadores. La mayoría de los catalizadores utilizados en estos artículos (siempre con reacciones de esterificación sencillas, de ácidos y alcoholes de bajo peso molecular, y en general mono-ácidos y mono-alcoholes) son resinas ácidas de intercambio iónico (Lilja y col., 2002; Sanz y col., 2004; Teo y Saha, 2004). Los modelos cinéticos propuestos son prácticamente siempre hiperbólicos, con un numerador de orden 2 (1 respecto al ácido y 1 respecto al alcohol) y un denominador que procede de la consideración de la adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, que presenta formas variadas. Un escaso número de autores (Rönnback y col., 1997; Shanmugam y col., 2004) utilizan catalizadores solubles, y llegan a modelos cinéticos de orden 2 (orden 1 respecto al ácido y orden 1 respecto al alcohol).

En resumen, existe muy poca información cinética fiable sobre reacciones de esterificación de ácidos resínicos, o similares, con alcoholes y menos con polialcoholes, catalizadas o no catalizadas. Además, la mayor parte de esta información no puede ser cotejada, ya que, en general, no se dan los datos experimentales en los artículos originales. Solo un trabajo (Smith y Elliot, 1958) estudia someramente, desde el punto de vista cinético, la reacción de esterificación entre el alcohol láurico y la colofonia, y solo ofrece algunos datos sobre la esterificación de colofonia con polialcoholes (en este caso, la pentaeritrita). Aún con toda la información que se ofrece sobre esta última reacción, no se puede colegir apenas nada, excepto que el orden global de reacción puede ser incluso fraccionario.

Los datos sobre la energía de activación (influencia de la temperatura) pierden gran parte de su validez al ofrecerse para cinéticas de orden cambiante, y con muy pocos datos experimentales. Sobre la reacción de esterificación de ácidos resínicos con glicerina, objeto de esta Memoria, no se ha encontrado ningún estudio, ni siquiera datos sueltos, en la literatura.

### **3.1.3.- Objeto y Alcance del Estudio**

Por todo lo expuesto anteriormente, en este capítulo, se pretende determinar un modelo cinético para la reacción de esterificación de colofonia (ácidos resínicos) con glicerina (polialcohol). Este estudio se puede calificar de simplificado, ya que se centra en la reacción de esterificación considerada como reacción simple, de colofonia a triéster, y en ausencia de catalizadores, de acuerdo a la reacción [3.1]. Por lo tanto, la reacción se considera entre tres moles de colofonia y uno de glicerina para dar el triéster y tres moléculas de agua, sin los ésteres intermedios (mono-glicéridos y di-glicéridos):



El esquema de reacción transcurre por medio de un conjunto de reacciones en serie-paralelo, según se ha descrito en la Figura 3.1, donde se van formando diferentes monoésteres, diésteres y, finalmente, el triéster. Las reacciones secundarias indeseables, descarboxilación y eterificación, en las condiciones que se van a emplear, no se producen en grado apreciable.

En un principio, se ha supuesto que los modelos cinéticos que mejor podrían ajustar los resultados experimentales serían los correspondientes a orden 1 (respecto del ácido) y orden 2 (orden 1 respecto al ácido y al alcohol), según se cita en la bibliografía general sobre esterificación, ya que, tal como se ha comentado anteriormente, sobre la reacción concreta en estudio, existe una información muy escasa.

Para determinar dicho modelo cinético es necesario evaluar el efecto de distintas variables sobre la velocidad de reacción. Se realizarán distintos grupos de experimentos, llevando a cabo primero un estudio para desechar la influencia de las etapas físicas (transporte entre fases), después un estudio cinético, realizado en condiciones en que la reacción química sea la etapa controlante de la velocidad global del proceso. A partir de la interpretación de los resultados experimentales obtenidos y del ajuste a los distintos modelos cinéticos planteados, se podrá determinar qué fenómenos (físicos o químicos) controlan la reacción a escala industrial y el valor de los parámetros de los modelos propuestos. Se escogerá aquel modelo que mejor explique los resultados experimentales, tanto porque reproduzca bien dichos datos como porque sus parámetros presenten una variación razonable con las distintas variables o condiciones de operación estudiadas, cumpliendo previamente criterios estadísticos.

Por último, se pretende simular la operación no isoterma industrial, utilizando datos de algunos lotes de producción industrial, proporcionados por la empresa LURESA. El estudio de estos resultados llevará a proponer un modelo que explique adecuadamente los datos obtenidos, trabajando tanto en discontinuo como en semicontinuo con respecto al alcohol.

### **3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

En este apartado se estudia la influencia de determinadas variables que marcan la velocidad de las etapas físicas, o de transporte, y las etapas químicas sobre la velocidad de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina. Las variables estudiadas son las siguientes:

- Concentración inicial de glicerina ( $C_{G0}$ ): se ha variado entre un 7 y 15 %, porcentaje en peso referida a la masa de colofonia inicial.
- Temperatura (T): se han realizado los experimentos entre 260, y 280 °C.

- Agitación (N): se ha probado un intervalo comprendido entre 200 y 600 rpm.

Las condiciones de operación de cada experimento se describen en la Tabla 3.1. Se indica la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento, la relación inicial de reactantes ( $C_{G0}/C_{C0}$ , denominada, a partir de este punto en adelante, parámetro "M"), la glicerina añadida (expresada en % w/w sobre colofonia inicial) y la velocidad con la que se ha agitado el medio de reacción.

En cada uno de dichos experimentos se varía una única variable de reacción; de este modo, la evolución del número de acidez (NA) y, por lo tanto, de la conversión ( $X_c$ ), está relacionada con la modificación de una sola de estas variables, con lo que se pretende conocer qué fenómenos, físicos o químicos, están controlando la velocidad global del proceso. Posteriormente, a partir del ajuste de los modelos cinéticos a dichos resultados experimentales, será posible determinar cuál de los modelos propuestos es capaz de describir la velocidad de cambio del sistema de una forma adecuada.

Algunos de los experimentos se repitieron para comprobar la reproducibilidad de los resultados y conocer la bondad de los datos experimentales.

Los resultados de los experimentos de la Tabla 3.1 se ofrecen en las Tablas 3.2 a 3.15, una para cada uno de los experimentos citados. En estas tablas se muestran, en cada columna, los siguientes valores: el tiempo de toma de cada muestra, la temperatura experimental en ese momento, el NA medido posteriormente y la conversión resultante.

**Tabla 3.1.-** Condiciones de operación de los experimentos del estudio fenomenológico; Masa inicial de colofonia: 100 gramos.

Experimento	T (°C)	M=C <sub>G0</sub> /C <sub>C0</sub>	% Glicerina inicial (%w/w)	N (rpm)
1	270	0,50	15,23	200
2	270	0,43	13,03	200
3	270	0,37	11,28	200
4	270	0,33	10,15	200
5	270	0,30	9,15	200
6	270	0,23	7,05	200
7	260	0,33	10,15	200
8	280	0,33	10,15	200
9	265	0,33	10,15	200
10	275	0,33	10,15	200
11	240	0,33	10,15	200
12	270	0,33	10,15	350
13	270	0,33	10,15	500
14	270	0,33	10,15	650

**Tabla 3.2.-** Resultados del Experimento 1  
Condiciones del experimento: 15,23 % glicerina inicial, 270 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	154,5	0
20	270	141,7	0,08
40	270	91,1	0,41
60	270	69,6	0,55
90	270	45,8	0,70
120	270	24,8	0,84
180	270	20,6	0,87
240	270	13,3	0,91
300	270	10,3	0,93
360	270	9,1	0,94
450	270	9,5	0,94
540	270	6,9	0,96
720	270	7,1	0,95

**Tabla 3.3.-** Resultados del Experimento 2  
Condiciones del experimento: 13,03 % glicerina inicial, 270 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	152,9	0,00
20	270	122,4	0,20
40	270	93,1	0,39
60	270	69,9	0,54
90	270	49,2	0,68
120	270	42,6	0,72
180	270	25,3	0,83
240	270	18,6	0,88
300	270	13,7	0,91
360	270	12,2	0,92
450	270	10,5	0,93
540	270	8,6	0,94
720	270	6	0,96

**Tabla 3.4.-** Resultados del Experimento 3  
Condiciones del experimento: 11,28 % glicerina inicial, 270 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	165,2	0,00
20	270	132,5	0,20
40	270	112,4	0,32
60	270	78,8	0,52
90	270	59,2	0,64
120	270	47,5	0,71
180	270	35,7	0,78
240	270	27,4	0,83
300	270	22,9	0,86
360	270	16,8	0,90
450	270	16,4	0,90
540	270	14,6	0,91
720	270	11	0,93

**Tabla 3.5.-** Resultados del Experimento 4  
Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 270 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	NA'	NA''	Xc
0	270	155,2	139,3	161,9	0,00
20	270	137	130,1	124,2	0,23
40	270	96,2	98,6	91,7	0,43
60	270	76,1	81,2	74,2	0,54
90	270	56,7	66,4	57,0	0,65
120	270	48,7	56,6	46,3	0,71
180	270	38,1	43,8	33,9	0,79
240	270	29,7	35,6	25,4	0,84
300	270	27,8	34,5	23,6	0,85
360	270	24,2	29,8	21,0	0,87
450	270	21	26,1	18,2	0,89
540	270	20,9	26,0	17,8	0,89
720	270	17,2	24,3	17,2	0,89

**Tabla 3.6.-** Resultados del Experimento 5  
Condiciones del experimento: 9,15 % glicerina inicial, 270 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	153,4	0,00
20	270	114,2	0,26
40	270	93,2	0,39
60	270	73,7	0,52
90	270	61,1	0,60
120	270	51,2	0,67
180	270	41,3	0,73
240	270	35,5	0,77
300	270	33,3	0,78
360	270	31	0,80
450	270	29,4	0,81
540	270	28,2	0,82
720	270	26,6	0,83

**Tabla 3.7.-** Resultados del Experimento 6  
Condiciones del experimento: 7,05 % glicerina inicial, 270 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	168,0	0,00
10	270	154,6	0,08
30	270	127,7	0,24
60	270	99,1	0,41
90	270	73,9	0,56
120	270	55,4	0,67
180	270	50,4	0,70
240	270	43,7	0,74
300	270	37,0	0,78
360	270	35,3	0,79

**Tabla 3.8.-** Resultados del Experimento 7  
Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 260 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	260	152,1	0,00
20	260	135,6	0,11
40	260	113,1	0,26
60	260	94,6	0,38
90	260	71,7	0,53
120	260	58,1	0,62
180	260	48,1	0,68
240	260	37,2	0,76
300	260	26,2	0,83
360	260	25,2	0,83
450	260	22,4	0,85
540	260	21,3	0,86
720	260	17,6	0,88

**Tabla 3.9.-** Resultados del Experimento 8  
Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 280 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	280	160,3	0,00
20	280	120,6	0,25
40	280	89	0,44
60	280	70	0,56
90	280	54,4	0,66
120	280	42,8	0,73
180	280	34,9	0,78
240	280	30	0,81
300	280	24,9	0,84
360	280	24,8	0,85
450	280	23,4	0,85
540	280	22,7	0,86
720	280	22,3	0,86

**Tabla 3.10.-** Resultados del Experimento 9  
Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 265 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	265	163,8	0,00
20	265	130	0,21
40	265	102,1	0,38
60	265	88,9	0,46
90	265	68,7	0,58
120	265	57,7	0,65
180	265	44,8	0,73
240	265	38,7	0,76
300	265	32	0,80
360	265	27,6	0,83
450	265	25,2	0,85
540	265	21,6	0,87

**Tabla 3.11.-** Resultados del Experimento 10  
 Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 275 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	275	160	0,00
20	275	129,7	0,19
40	275	98,9	0,38
60	275	77	0,52
90	275	58,7	0,63
120	275	48	0,70
180	275	48,2	0,70
240	275	31,7	0,80
300	275	26,5	0,83
360	275	23,1	0,86
540	275	21,6	0,87
720	275	20,9	0,87

**Tabla 3.12.-** Resultados del Experimento 11  
 Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 240 °C y 200 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	240	166,3	0,00
10	240	152,8	0,08
20	240	144,6	0,13
30	240	140,7	0,15
45	240	129,9	0,22
60	240	121,5	0,27
90	240	93,2	0,44
120	240	90,8	0,45
180	240	69,6	0,58
240	240	60,1	0,64
300	240	50	0,70
390	240	41,8	0,75

**Tabla 3.13.-** Resultados del Experimento 12  
Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 270 °C y 350 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	153,1	0,00
20	270	132,6	0,13
40	270	96,5	0,37
60	270	75,4	0,51
90	270	59,4	0,61
120	270	54,4	0,64
180	270	37,6	0,75
240	270	30,5	0,80
300	270	25,8	0,83
360	270	23,7	0,85
450	270	19,7	0,87
540	270	18,1	0,88
720	270	14,7	0,90

**Tabla 3.14.-** Resultados del Experimento 13  
Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 270 °C y 500 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	152,1	0,00
20	270	135,1	0,11
40	270	103,9	0,32
60	270	79,5	0,48
90	270	59,2	0,61
120	270	47,3	0,69
180	270	34,4	0,77
240	270	31,3	0,79
360	270	33,6	0,78
450	270	34,2	0,78
540	270	36,7	0,76

**Tabla 3.15.-** Resultados del Experimento 14  
 Condiciones del experimento: 10,15 % glicerina inicial, 270 °C y 650 rpm

t (min)	T (°C)	NA	Xc
0	270	152	0,00
20	270	93,1	0,39
40	270	77,7	0,49
60	270	63,4	0,58
90	270	53,6	0,65
120	270	42,6	0,72
180	270	33,9	0,78
240	270	24,6	0,84
300	270	24,1	0,84
360	270	21,6	0,86
450	270	19,1	0,87

En los resultados mostrados en las tablas anteriores se puede observar cómo influyen las tres variables estudiadas sobre la velocidad global del proceso. Así, como era de esperar, se observa que cuanto mayor es la concentración inicial de glicerina y mayor es la temperatura de operación, mayor es la velocidad de desaparición de colofonia, ya que se tiene un aumento más rápido de la conversión del citado compuesto con el tiempo de experimentación. Por otro lado, se observa que la velocidad con la que se agita el medio de reacción apenas influye en la velocidad de la reacción, lo cual da a entender que la resistencia que supone el transporte de especies entre las fases reactivas, colofonia y glicerina, apenas influye en el proceso objeto de estudio y, que, probablemente, el fenómeno que está gobernando el proceso es un fenómeno químico.

### 3.3. JUSTIFICACIÓN del ANÁLISIS por GPC

En este apartado se estudia la aplicación de la técnica cromatográfica GPC como método válido para seguir la evolución de las especies implicadas en la reacción objeto de estudio. Para ello, se ha realizado el análisis, mediante la citada técnica cromatográfica, de las muestras de reacción de algunos de los experimentos ya realizados (Tabla 3.1). Los citados experimentos se recogen en la Tabla 3.16. Uno de los objetivos perseguidos es conocer la distribución de los diferentes ésteres durante el proceso de esterificación, con el tiempo de reacción. Otro objetivo va a ser tratar de establecer una relación entre el área del pico de colofonia y el parámetro utilizado hasta ahora como medida del progreso de la reacción: el número de acidez (conversión), como otra manera de seguir el transcurso de la misma.

**Tabla 3.16.-** Condiciones de operación de los experimentos analizados por GPC

Experimento	T (°C)	C <sub>C0</sub> /C <sub>G0</sub>	M <sub>G0</sub> (g)	N (rpm)
4	270	3,0	406	200
5	270	3,33	366	200
11	240	3,0	406	350

Para ello, se da cuenta de las mejores condiciones de separación para un sistema simple de una columna; se van a utilizar diferentes columnas y condiciones de operación, así como diversos detectores (UV, IR y LS), comparando su respuesta y determinando la mejor forma de seguimiento con las diferentes combinaciones de columna y detectores. Para analizar la desaparición de colofonia en función del área de su pico, con el fin de intentar relacionar la medida del número de acidez y el área de dicho pico de colofonia, se va a utilizar, en principio, el detector de UV a 250 nm y el detector IR, de acuerdo a los métodos de análisis descritos en el capítulo segundo de la presente memoria.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se puede observar cómo evoluciona, con el tiempo de reacción (y el número de muestra), la respuesta obtenida en el detector UV (midiendo la absorbancia a  $\lambda=250$  nm) y el de índice de refracción (IR) para uno de los experimentos realizados, en muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción.

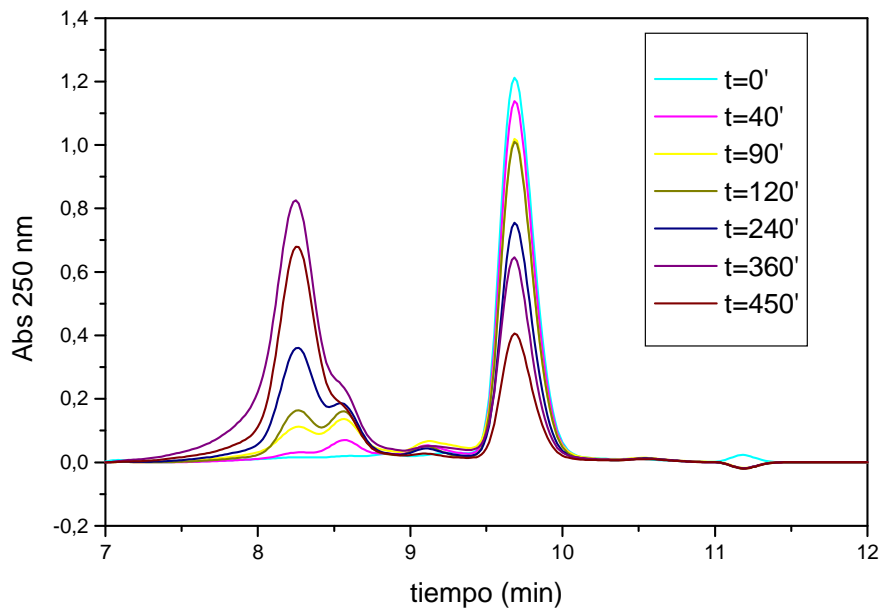


Figura 3.2.- Cromatogramas de las muestras del experimento 11, Detector UV a 250 nm

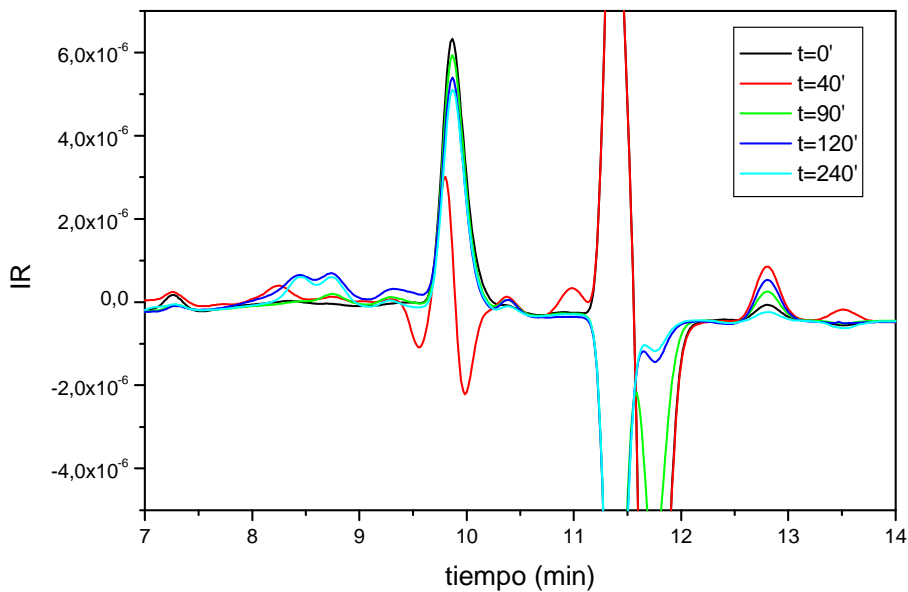
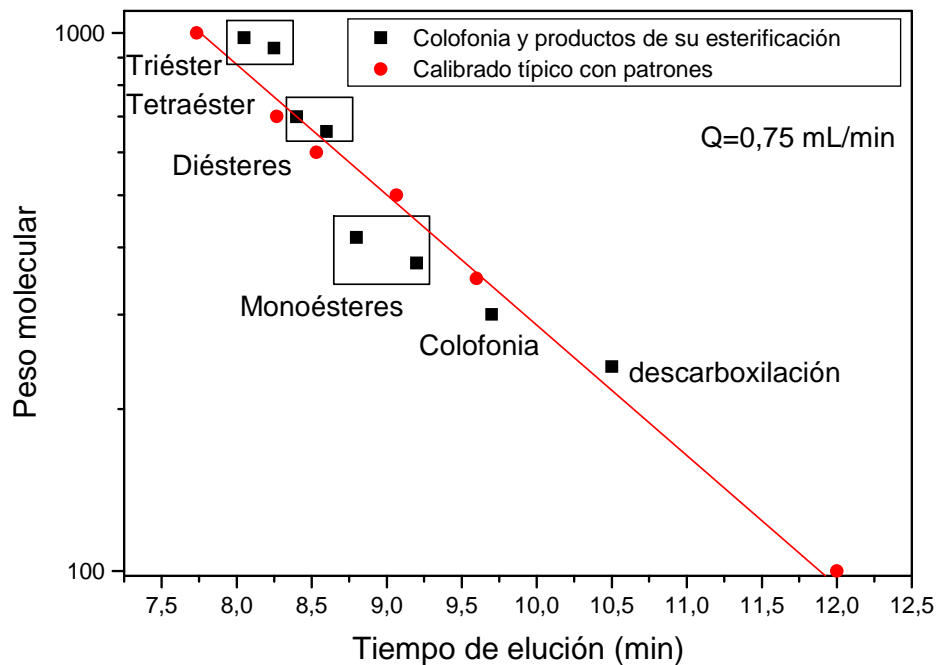


Figura 3.3.- Cromatogramas de las muestras del experimento 11, Detector IR

Considerando los cromatogramas obtenidos (Figuras 3.2 y 3.3), se puede asignar un tiempo de elución a un determinado compuesto de peso molecular conocido. En la Figura 3.4 se muestra un calibrado típico, con los pesos moleculares en función del tiempo de elución. También se muestra el tiempo de elución de los ésteres de la colofonia de glicerina de distinto grado de esterificación, y de los alcoholes sin reaccionar, junto con algún producto que, por su peso molecular, debe provenir de alguna reacción de la colofonia (posible descarboxilación), a un tiempo de 10,5 minutos. Existe otro pico posterior, midiendo con el detector UV, a 11,2 minutos; por el peso molecular que le correspondería según el calibrado, podría ser un producto de descomposición o de reacción de la colofonia o de esterificación de la glicerina, aunque esta última reacción se produce en proporción despreciable frente a las otras, ya que no se detectan, por ninguna de las técnicas analíticas empleadas, picos que pudieran corresponder a productos de la esterificación. Al no observar otro pico negativo por UV (hay que considerar que el eluyente utilizado, el THF, absorbe más que la glicerina a 250 nm), se debería pensar más bien en la primera posibilidad, con una posible ruptura de dobles enlaces que desplazara el espectro UV de la estructura ciclada del ácido resínico hacia longitudes de onda más bajas.

En las condiciones de análisis empleadas, se separan mejor los compuestos de bajo peso molecular, por lo que se puede deducir que los volúmenes donde las moléculas pueden difundir crecen exponencialmente con la disminución del peso, y del volumen, del analito en cuestión. En el caso de emplear el detector de índice de refracción (IR), ha debido de producirse algún cambio de polaridad en ciertos análisis (por ejemplo, la muestra 0 del experimento 4, Figura 3.3). Por lo demás, los picos que se observan en IR llevan cierto retraso respecto a la detección por UV ya que el detector IR está colocado después del UV. Este retraso es pequeño, en torno a 0,1-0,2 minutos. En el caso del detector de IR existen dos picos negativos a 11,4 minutos (11,2 para el UV) y a 11,8 minutos (11,6 en el UV).

Si se tiene en cuenta el calibrado de la Figura 3.4, se podría considerar que el primer pico corresponde al que se obtiene, unas veces positivo y otras negativo, con el detector de UV a 11,2 minutos. El segundo corresponde a moléculas con peso en torno a 100 umas, entre las que se puede encontrar la glicerina. Como el área de este pico, por IR, muestra una fluctuación elevada, se ha de considerar que en el medio de reacción existen varias reacciones químicas que afectan a moléculas de pesos en torno a 100 y que no se puede achacar este pico a la glicerina en exclusiva, por lo que este método de análisis no se puede utilizar directamente para conocer la evolución de la concentración de glicerina en el medio de reacción. Se debería purificar la muestra previamente o acudir a otra técnica cromatográfica o espectrofotométrica que eliminara las interferencias propias de esta técnica. Finalmente, hay un pico positivo a 12,8 minutos con el detector IR (a 12,6 minutos en el UV) que podría corresponder a sustancias de bajo peso molecular, que ya difunden en todos los poros de la fase estacionaria.



**Figura 3.4.-** Tiempos de elución de los compuestos implicados en las reacciones estudiadas según su peso molecular

La eventual variación extraña del análisis de una muestra respecto a los análisis de las muestras vecinas se debe a ciertas fluctuaciones de polaridad del aparato de medida y a problemas relacionados con la preparación de la muestra. Este problema se resolvería, en parte, como en el caso del detector UV, fijando una medida de referencia, un patrón interno (que, en UV, puede ser el área total de los picos considerados). En lo que sigue, se ha utilizado el detector de UV, que se ha elegido porque es más específico de las moléculas de interés inmediato, el ácido resínico y los ésteres, y porque no presenta picos negativos (y son despreciables si los presenta). Aún así, la tendencia que se observaría debería ser, en todo caso, muy similar con ambos detectores.

En lo que se refiere a la evolución del área de los picos, hay una disminución del área de ácido abiético y de los otros ácidos resínicos (pico a 9,7 min en el detector UV y a 9,9 minutos en el IR); se produce un aumento progresivo del éster final en el caso del detector IR (t=8,4 minutos). El producto mayoritario (triéster) parece pasar por un máximo a lo largo de la reacción, lo que podría deberse a la aromatización de la estructura ciclada del éster, lo que es conocido como reacción de dismutación. A favor de esta hipótesis está el hecho de que la dismutación provoca un desplazamiento del espectro UV hacia longitudes de onda más bajas, lo que se puede observar comparando los espectros del ácido abiético y del dehidroabiético, con máximos en torno a 245 y a 220 nm, respectivamente.

Los ésteres intermedios (mono y di - éster), corresponden a tiempos de elución intermedios entre la colofonia y el producto final, triéster, tal como se ha mostrado en la Figura 3.4. La resolución de los picos de los citados ésteres (mono y di-) no es suficiente, si bien pueden observarse picos del di- y del triéster sólo a tiempos cortos de reacción, nunca superiores, generalmente, a los 20 minutos de la experimentación. Asimismo, el valor del área de los picos de mono- y de diéster, no toman valores suficientes frente a los demás compuestos que aparecen durante el proceso.

Por todo ello, se concluye que la concentración de los compuestos mono y diéster formados no es muy importante, ni siquiera a tiempos cortos de reacción, lo cual indica que el monoéster formado, a partir de la colofonia inicial de partida, se transforma rápidamente a diéster (reacciones 3, 4 y 5 en la Figura 3.1) y éste se transforma, también a gran velocidad, al producto final, el triéster (reacción 6 y 7 en la Figura 3.1). Este hecho sugiere que la reactividad del monoéster es mayor que la del diéster y mucho mayor que la del alcohol de partida. El monoéster debe ser más soluble en la colofonia que la glicerina de partida, debido a la estructura de su molécula, que incorpora una molécula de ácido resínico. Así se podría explicar su mayor reactividad respecto al alcohol de partida. La relativa protección de los grupos éster respecto al hidroxilo libre (efecto estérico) podría reducir ligeramente la reactividad del diéster respecto al monoéster. En cualquier caso, y con los cálculos llevados a cabo, se observa que el porcentaje máximo de di- o monoéster en la mezcla nunca supera el 10 - 12 %, y sólo en las primeras muestras, ya que ambos compuestos desaparecen con rapidez al progresar la reacción, siendo normalmente inferior al 4 - 5 %.

Como era de esperar, al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de obtención del producto y de desaparición de la colofonia. Considerando que la evolución del porcentaje de área representaría el porcentaje másico, el triéster tiende a formarse en una concentración máxima del 80-85%, ralentizándose posteriormente su obtención. También es mayor la velocidad y la extensión de la reacción que da lugar al producto de peso molecular bajo, similar a la colofonia, y que procede, probablemente, de alguna reacción de la citada colofonia (quizás descarboxilación). De hecho, el área porcentual del pico a 10,5 minutos aumenta más rápidamente a mayor temperatura y crece progresivamente según transcurre el proceso, llegando a valores en torno al 10%; como en el caso del triéster: parece que el mayor porcentaje alcanzado es función de la temperatura.

Este hecho reforzaría la hipótesis de que el pico corresponde al “aceite de colofonia”, producto de descarboxilación de la misma, ya que esta reacción es un problema relacionado con las altas temperaturas y el tiempo durante el que la colofonia está sometida a las mismas.

Para analizar cómo desaparece la colofonia durante la reacción, es decir, describir el progreso de la esterificación, considerada como una reacción simplificada, tal como se ha comentado anteriormente, se emplea la medida volumétrica directa (número de acidez, NA). Sustituyendo los valores de NA obtenidos por volumetría en la ecuación [2.2], se calcula la conversión de colofonia ( $X_{c, vol}$ ). Se va a intentar relacionar esta medida con otra obtenida por cromatografía (por GPC), considerando la reducción del área del pico de la colofonia (a 9,7 minutos), medido por su absorbancia a 250 nm, tanto en absoluto como relativa al área total de picos que se obtienen o se consideran. A partir de los valores de las citadas áreas, absolutas o relativas, y empleando las ecuaciones [2.1] y [2.2], se puede calcular la conversión de colofonia, en función del área absoluta ( $X_{c, abs}$ ) y del área relativa, ( $X_{c, rel}$ ).

La Figura 3.5 muestra las conversiones, a los distintos tiempos de experimentación, calculadas a partir de los distintos métodos de análisis citados. Se puede apreciar que los valores de conversión obtenidos por el área absoluta no son adecuados para seguir la evolución de la conversión de colofonia, pues se desvían de los obtenidos por volumetría (NA) y del área relativa (GPC), que prácticamente coinciden, apreciándose entre ellas una relación lineal.

Que la corrección de relativizar el área sea adecuada significa que hay alguna reacción además de la esterificación que afecta a los componentes analizados y, además, los afecta por igual. En principio, debería ser una reacción que afectara a la parte cíclica de las moléculas, aquella que es común en la colofonia y en sus productos de esterificación.

Lo más probable, aunque habría que confirmarlo con alguna otra técnica de análisis, es que se trate de una dismutación o aromatización de dicha estructura cíclica, es decir, la dismutación de la colofonia o reacción equivalente de los ésteres. De hecho, es habitual dejar que la reacción proceda durante un periodo prolongado de tiempo (unas 12-18 horas) para favorecer la estabilización oxidativa que supone el obtener el producto dismutado.

Finalmente, se concluye que, generalmente, la conversión calculada a partir del número de acidez coincide con la hallada a partir del área relativa obtenida con el detector UV a 250 nm, tal como se muestra en la Figura 3.6. Se puede observar una ligera tendencia, de tal forma que la conversión obtenida a partir de volumetría ácido - base tiende a ser algo superior a la conversión calculada por GPC, lo que es lógico, si se considera lo ya descrito sobre el avance de las reacciones de descarboxilación.

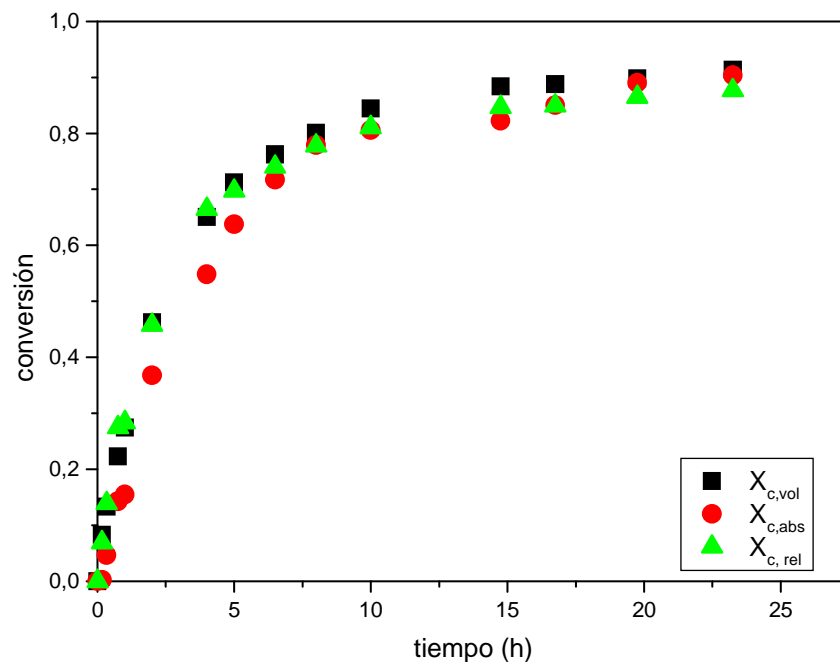


Figura 3.5.- Conversión vs tiempo del experimento 4 por diversos métodos

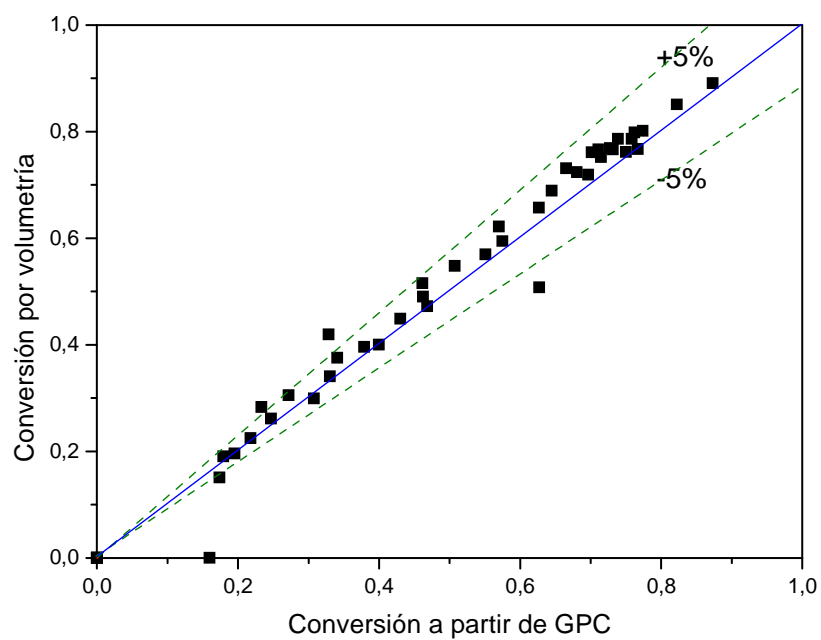


Figura 3.6.- Comparación de métodos de análisis en varios experimentos

### 3.4. DETERMINACIÓN del MODELO CINÉTICO

En este apartado se van a utilizar diferentes modelos cinéticos para explicar los datos experimentales obtenidos bajo las condiciones de operación de la Tabla 3.1. Para ello, se va a emplear el procedimiento descrito en el punto 2.6 de la presente Memoria. Tal como se ha ido justificando a lo largo del trabajo, se va a considerar la reacción de esterificación de colofonia y glicerina como una reacción simple, de acuerdo a la ecuación [3.1], es decir, considerando que tres moles de ácidos resínicos reaccionan con un mol de glicerina para dar un mol de triéster y tres moles de agua. Las ecuaciones cinéticas que se van a ajustar a los datos experimentales son las que se corresponden con modelos cinéticos de orden 1, de orden 2 o de tipo hiperbólico.

#### 3.4.1.- Ajuste al Modelo cinético potencial de orden 1

El volumen del sistema se considera constante, para simplificar, asumiendo que la glicerina añadida compensa el volumen de agua que se destila. Por lo tanto, se puede escribir:

$$0 = -R_c \cdot V + \frac{dn_c}{dt} \therefore 0 = -R_c + \frac{dC_c}{dt} \quad [3.2]$$

Sustituyendo la velocidad de producción (desaparición) de colofonia por la velocidad de la única reacción considerada, se obtiene:

$$R_c = \frac{dC_c}{dt} = r \cdot v_c \quad [3.3]$$

Si para dicha velocidad de reacción,  $r$ , se supone una ecuación de primer orden, solo dependiente de  $C_c$ , no de  $C_G$ , según:

$$-\frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k' \cdot C_c \quad [3.4]$$

con la condición de contorno inicial:  $t = 0 \therefore C_c = C_{c0} \therefore C_G = C_{G0}$

si se sustituye en función del grado de conversión:

$$X_c = \frac{C_{c0} - C_c}{C_{c0}} = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad [3.5]$$

se puede establecer:

$$\frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k' \cdot (1 - X_c) \quad [3.6]$$

cuya condición de contorno inicial es:

$$t = 0 \therefore X_c = 0$$

### Ajuste a temperatura constante

A los datos de los experimentos 1 a 6 (Tabla 3.1) se ha tratado de ajustar, en primer lugar, el modelo cinético de orden 1 (ecuación [3.6]) mediante regresión no lineal, según se ha descrito en el apartado 2.6. Los ajustes han sido realizados experimento a experimento, fijando una temperatura constante (270 °C), dejando flotar sólo un parámetro: la constante cinética ( $k'$ ). Los valores obtenidos para el ajuste experimento a experimento se recogen en la Tabla 3.17, mientras que en la Tabla 3.18 se muestran los resultados de las simulaciones para aquellos experimentos llevados a cabo a la misma temperatura; así mismo, en las dos últimas columnas de las citadas tablas, se recogen la suma de los residuos al cuadrado ( $SRC = \sum (X_{exp} - X_{mod})^2$ ) y el parámetro estadístico de la F de Fisher, calculado con un intervalo de confianza del 95 % ( $F_{95\%}$ ).

**Tabla 3.17.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 1 [3.6].  
Variables fijadas: T en 270 °C y 100 gramos de colofonia inicial;  
Ajuste experimento a experimento

Experimento	C <sub>G0</sub> (% w/w)	k' (min <sup>-1</sup> ) ± error	SRC	F <sub>95%</sub>
1	15,23	4,12·10 <sup>-3</sup> ± 2,01·10 <sup>-4</sup>	3,02·10 <sup>-2</sup>	1961
2	13,03	3,84·10 <sup>-3</sup> ± 1,81·10 <sup>-4</sup>	3,40·10 <sup>-2</sup>	2272
3	11,28	3,39·10 <sup>-3</sup> ± 2,12·10 <sup>-4</sup>	4,54·10 <sup>-2</sup>	1165
4	10,15	3,36·10 <sup>-3</sup> ± 1,60·10 <sup>-4</sup>	2,80·10 <sup>-2</sup>	1829
5	9,15	3,21·10 <sup>-3</sup> ± 1,36·10 <sup>-4</sup>	2,82·10 <sup>-2</sup>	1889
6	7,05	3,02·10 <sup>-3</sup> ± 2,87·10 <sup>-5</sup>	5,41·10 <sup>-2</sup>	26941

**Tabla 3.18.-** Resultados del ajuste conjunto del modelo potencial de orden 1.  
 Variables fijadas: T en 270 °C y 100 gramos de colofonia inicial;  
 Ajuste a los experimentos 1 a 6

Experimentos	k' (min <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
1 a 6	3,62·10 <sup>-3</sup> ± 1,21·10 <sup>-4</sup>	4,64·10 <sup>-2</sup>	2946

### Ajuste con la temperatura como variable

Se ha repetido el ajuste a los datos, ahora suponiendo que la temperatura no es constante, es decir, que varía de unos experimentos a otros. Para ello, se ha supuesto que la constante cinética (k') sigue la tendencia marcada por la ecuación de Arrhenius (ecuación [3.7]) y se ha realizado el ajuste a los datos de los experimentos 4, 7, 8, 9, 10 y 11 (sólo a los experimentos en los que la temperatura varía). Con ello, se obtienen dos parámetros, k'<sub>0</sub> y E<sub>a</sub>/R. El segundo de ellos indica la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción: cuanto mayor sea en valor absoluto, mayor es la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción. Los resultados del ajuste, para el modelo de orden 1 propuesto, se resumen en la Tabla 3.19. Por otro lado, en la Tabla 3.20, se muestran los resultados del citado ajuste para todos los experimentos, incluyendo los de la Tabla 3.17, obteniéndose, así, el modelo potencial de orden 1 que mejor se ajusta a todos los datos experimentales.

$$k' = k'_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad [3.7.]$$

**Tabla 3.19-** Resultados del ajuste del modelo potencial de orden 1\_(T variable)  
 Ajuste experimento a experimento.

Experimento	T (°C)	k' (min <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
7	280	3,85·10 <sup>-3</sup> ± 3,61·10 <sup>-4</sup>	6,73·10 <sup>-2</sup>	590
8	275	3,39·10 <sup>-3</sup> ± 2,54·10 <sup>-4</sup>	5,55·10 <sup>-2</sup>	758
4	270	3,36·10 <sup>-3</sup> ± 1,60·10 <sup>-4</sup>	2,80·10 <sup>-2</sup>	1829
9	265	2,82·10 <sup>-3</sup> ± 2,69·10 <sup>-4</sup>	7,22·10 <sup>-2</sup>	540
10	260	2,61·10 <sup>-3</sup> ± 9,61·10 <sup>-5</sup>	2,62·10 <sup>-1</sup>	27
11	240	1,69·10 <sup>-3</sup> ± 8,29·10 <sup>-5</sup>	3,51·10 <sup>-2</sup>	976

**Tabla 3.20.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 1  
100 gramos de colofonia inicial; Ajuste a todos los experimentos.

Parámetro	Valor	Intervalo de confianza
(Ln k'₀)	21,15	± 3,25
E <sub>a</sub> (KJ/mol)	14460	± 1764
SRC	6,06 · 10 <sup>-2</sup>	
F <sub>95%</sub>	2838	

En las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se observa el efecto que ejercen las distintas variables (concentración inicial de glicerina, temperatura y velocidad de agitación) sobre la constante cinética de orden 1. Este modelo potencial no es válido ya que, como se puede observar en la Figura 3.7, existe una clara tendencia de la constante cinética con la concentración inicial de glicerina empleada, lo que no es asumible.

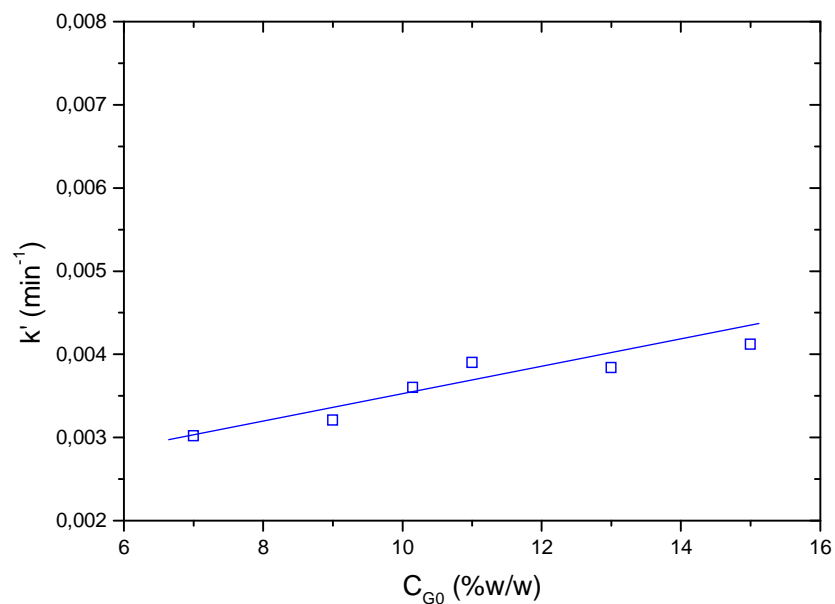
Sin embargo, la variación de la constante cinética con la temperatura responde bien a la ecuación de Arrhenius (ecuación [3.7], obteniéndose un buen ajuste lineal, según se puede observar en la Figura 3.8.

En el intervalo experimental de velocidades de agitación del medio de reacción, se ha comprobado que dicha velocidad apenas afecta a la constante cinética de la reacción, tal como se muestra en la Figura 3.9.

Asimismo, en las Figura 3.10 y 3.11 se comparan, a modo de ejemplo, y para algunos los experimentos realizados, los valores de conversión que predice el modelo cinético de orden 1 ( $X_{c,teo}$ ) con la conversión obtenida experimentalmente ( $X_{c,exp}$ ). Los datos experimentales empleados para el ajuste se han representado mediante cuadrados, mientras que el ajuste aparece como una línea curva.

Tal como se observa en las citadas figuras, el modelo potencial de orden 1 no ajusta bien los datos a tiempos altos: se tiene una tendencia en el error, ya que la curva subestima los valores experimentales a tiempos cortos de reacción y los sobreestima a tiempos largos, lo que es indicativo de que dicho modelo no es adecuado para ajustar los datos experimentales.

El modelo de orden 1 proporciona unos valores de  $k_1$  con una clara tendencia con la concentración inicial de glicerina, lo que es inadmisibles. Muestra también una baja influencia de la temperatura. Todos estos defectos hacen que el modelo cinético de orden 1 deba ser desechado, por lo que se procede al ajuste del modelo de orden 2 a los resultados experimentales.



**Figura 3.7.-** Evolución de la constante cinética del modelo de orden 1 con la concentración de glicerina inicial añadida al sistema

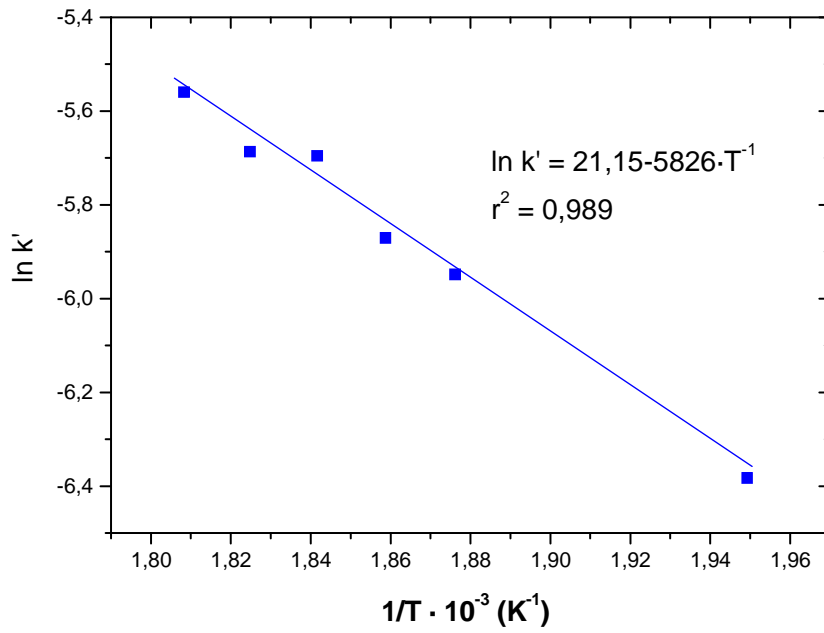


Figura 3.8.- Evolución de la constante cinética del modelo de orden 1 con la temperatura según la ecuación de Arrhenius [3.7]

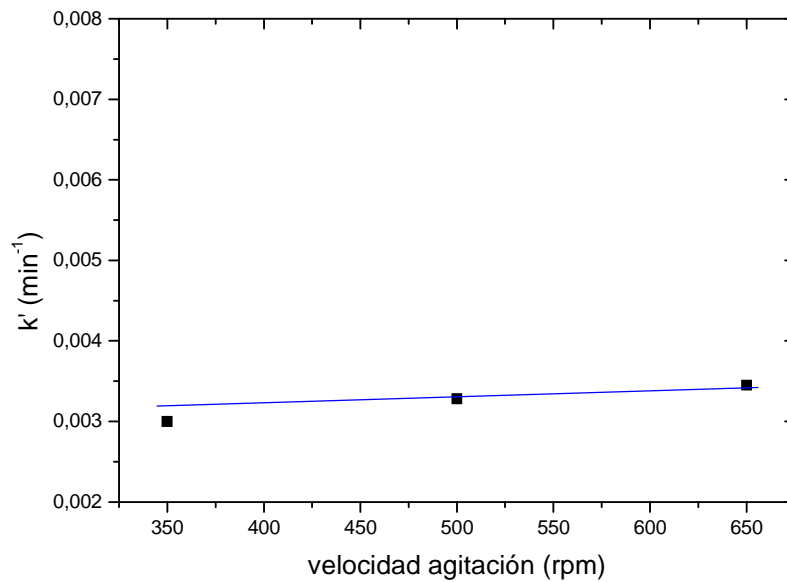


Figura 3.9.- Evolución de la constante cinética del modelo de orden 1 con la velocidad de agitación

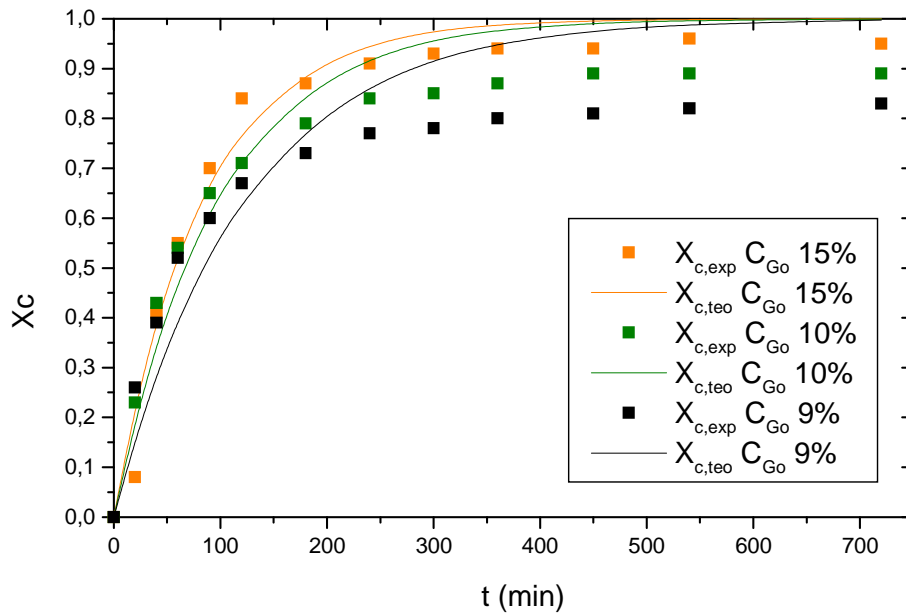


Figura 3.10.- Ajuste del modelo potencial de primer orden a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina.

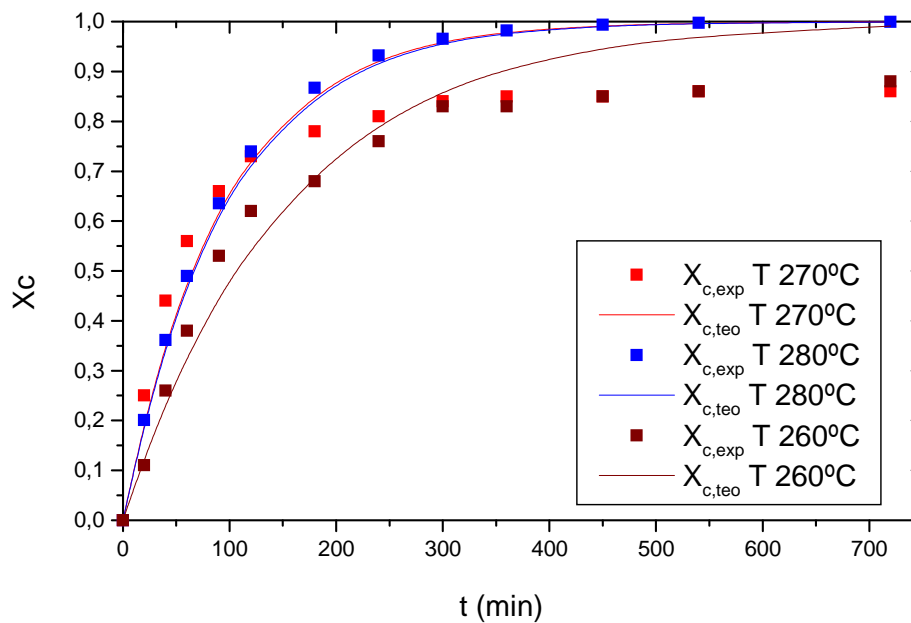


Figura 3.11.- Ajuste del modelo potencial de primer orden a experimentos en los que se varía la temperatura.

**3.4.2.- Ajuste del Modelo cinético potencial de orden 2**

Dado que el ajuste del modelo potencial de primer orden no es satisfactorio, y sabiendo que las reacciones de esterificación suelen seguir cinéticas de orden 2, se utilizó la ecuación [3.8], con un orden parcial de uno tanto para la colofonia como para la glicerina, para un nuevo ajuste a los datos experimentales:

$$-\frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k'' \cdot C_c \cdot C_G \tag{3.8}$$

En términos de conversión, y definiendo el parámetro M según la expresión [3.9], la ecuación [3.8] da lugar a la expresión [3.10] con la misma condición de contorno que las ecuaciones [3.4.] y [3.5.]:

$$M = \frac{C_{G0}}{C_{c0}} \tag{3.9}$$

$$\frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k'' \cdot C_{c0} (1 - X_c) \cdot \left( M - \frac{1}{3} X_c \right) \tag{3.10}$$

Procediendo de forma análoga al modelo potencial de orden 1, se obtienen los resultados que figuran en la Tabla 3.21 (resultados a temperatura constante) y Tabla 3.22. (en la que la constante cinética depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, similar a la [3.7]). Como puede apreciarse el ajuste a los datos experimentales es ahora, para algunos experimentos, mucho mejor que en el caso anterior, el modelo de orden 1.

**Tabla 3.21.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 2 ([3.8]).  
Condiciones: T en 270 °C; Ajuste experimento a experimento

Experimento	k'' (L·min <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
1	3,78·10 <sup>-3</sup> ± 8,18·10 <sup>-5</sup>	1,14·10 <sup>-2</sup>	13741
2	4,07·10 <sup>-3</sup> ± 1,94·10 <sup>-4</sup>	2,80·10 <sup>-2</sup>	3190
3	4,60·10 <sup>-3</sup> ± 3,14·10 <sup>-4</sup>	3,77·10 <sup>-2</sup>	1565
4	5,57·10 <sup>-3</sup> ± 2,79·10 <sup>-4</sup>	2,62·10 <sup>-2</sup>	1994
5	5,74·10 <sup>-3</sup> ± 5,02·10 <sup>-4</sup>	4,06·10 <sup>-2</sup>	839
6	7,32·10 <sup>-3</sup> ± 1,36·10 <sup>-3</sup>	5,96·10 <sup>-2</sup>	202

**Tabla 3.22.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 2.  
 Variables fijadas: T en 270 °C y 100 gramos de colofonia inicial;  
 Ajuste a los experimentos 1 a 6.

Experimentos	$k''$ (L·min <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
1 a 6	$5,22 \cdot 10^{-3} \pm 3,11 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-2}$	1768

### Ajuste con la temperatura como variable

Asumiendo que el comportamiento de la constante cinética ( $k''$ ) se corresponde con la ecuación de Arrhenius, anteriormente utilizada, se ha ajustado el modelo a los datos de los experimentos realizados a diferentes temperaturas, realizados con la misma concentración de glicerina (10,15%) y velocidad de agitación (200 r.p.m), obteniéndose dos parámetros,  $k''_0$  y  $E_a/R$  cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.23., para las simulaciones realizadas experimento a experimento. En la Tabla 3.24, se muestran los valores de los parámetros del modelo potencial de orden 2 que resulta al realizar el ajuste a todos los experimentos a la vez.

**Tabla 3.23-** Resultados del ajuste del modelo potencial de orden 2 (T variable)  
 Experimento a experimento (4, 7, 8, 9, 10 y 11)

Experimento	T (°C)	$k''$ (L·min <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
7	280	$6,28 \cdot 10^{-3} \pm 2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	7116
8	275	$5,71 \cdot 10^{-3} \pm 3,22 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1933
4	270	$5,57 \cdot 10^{-3} \pm 2,79 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-2}$	1994
9	265	$4,56 \cdot 10^{-3} \pm 9,62 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	18908
10	260	$3,59 \cdot 10^{-3} \pm 2,68 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-2}$	1237
11	240	$2,24 \cdot 10^{-3} \pm 9,21 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$	2190

**Tabla 3.24.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 2  
100 gramos de colofonia inicial; Ajuste a todos los experimentos

Parámetro	Valor	Intervalo de confianza
(Lnk'' <sub>0</sub> )	26,90	± 2,84
E <sub>a</sub> (KJ/mol)	17337	± 1543
SRC	5,55 · 10 <sup>-2</sup>	
F <sub>95%</sub>	2988	

El efecto de las tres variables estudiadas (concentración inicial de glicerina, temperatura y velocidad de agitación) sobre la constante cinética de orden 2 se muestra en las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14.

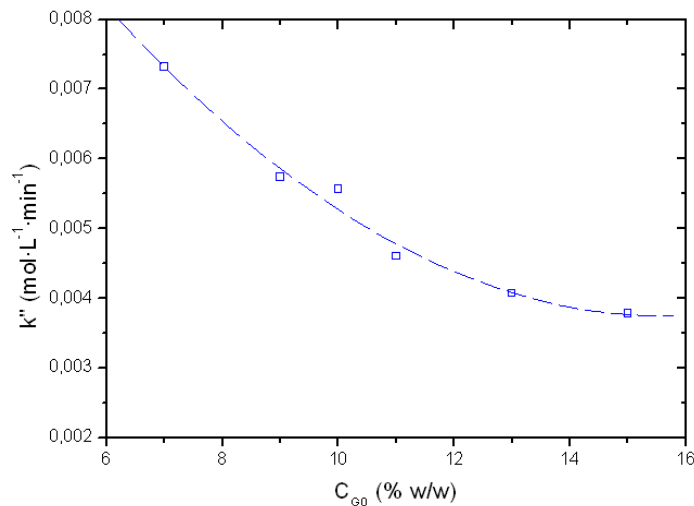
Se ha comprobado que existe una clara tendencia de la constante cinética de orden 1 respecto a la concentración inicial de glicerina, lo cual invalida el mencionado modelo potencial. En los experimentos realizados a la misma temperatura y velocidad de agitación (270 °C y 200 rpm), pero con distintos valores de la concentración inicial de glicerina, el valor de la constante cinética aumenta con dicha concentración. Sin embargo, para una cinética de orden 2, la tendencia de los valores es contraria a la observada para el modelo de orden 1, y más marcada (75% de variación frente a 33% entre valores extremos de la constante cinética de orden 2 y de orden 1, respectivamente), obteniéndose unos valores superiores de la constante cinética para concentraciones iniciales de glicerina inferiores, como se muestra en la Figura 3.12. De nuevo se presenta una tendencia de la constante cinética con la concentración inicial de glicerina, que apunta a un modelo de orden mayor que 1 y menor que 2, es decir, a un modelo hiperbólico.

Estadísticamente, se ha comprobado que el ajuste de los datos experimentales al modelo potencial de orden 2 es mejor que en el caso de orden 1. A tal efecto, en las Figuras 3.15 y 3.16 se comparan los valores de conversión que predice el modelo cinético de orden 2 con la conversión obtenida experimentalmente.

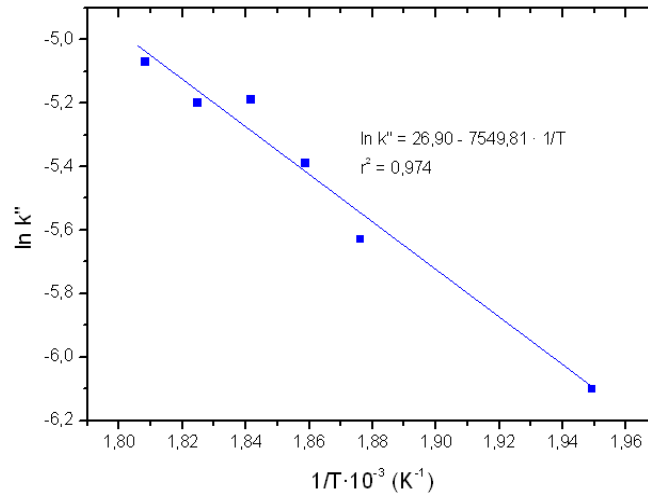
Como puede apreciarse el ajuste a los datos experimentales es mucho mejor que en el caso anterior, el modelo de orden 1 (Figuras 3.10 y 3.11), no identificándose ninguna tendencia en el error al aumentar el tiempo de reacción.

La variación de la constante cinética con la temperatura responde bien a la ecuación de Arrhenius, según se puede observar en la Figura 3.13 para el modelo de segundo orden. No obstante, el ajuste a la ecuación de Arrhenius es ahora mejor para el modelo cinético de orden 2.

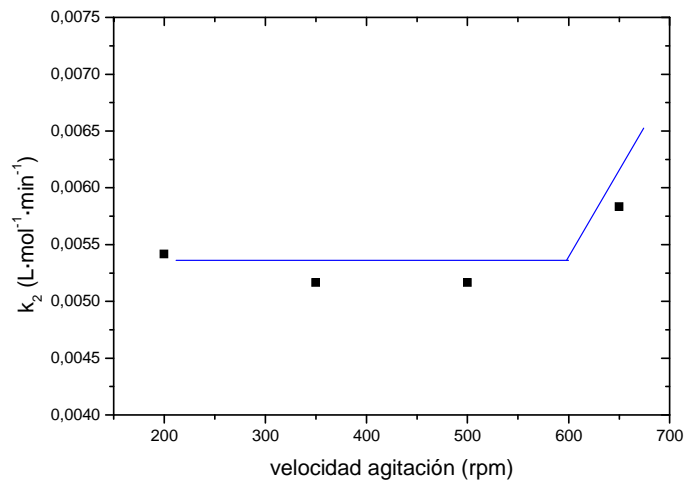
Respecto al efecto de la velocidad de agitación sobre el valor de la constante cinética de velocidad,  $k'$ , el comportamiento es totalmente distinto para el modelo de orden 1 y el de orden 2, como se muestra en las Figuras 3.9 y 3.14. Mientras que para el modelo de orden 1 la relación de la constante cinética con la velocidad de reacción es lineal, para el modelo de orden 2, no se aprecian cambios significativos hasta valores superiores a 650 rpm.



**Figura 3.12.-** Influencia de la concentración de glicerina en la constante cinética del modelo de orden 2 (Experimentos 1 a 6).



**Figura 3.13.-** Evolución de la constante cinética del modelo de orden 2 con la temperatura según la ecuación de Arrhenius



**Figura 3.14.-** Evolución de la constante cinética del modelo de orden 2 con la velocidad de agitación

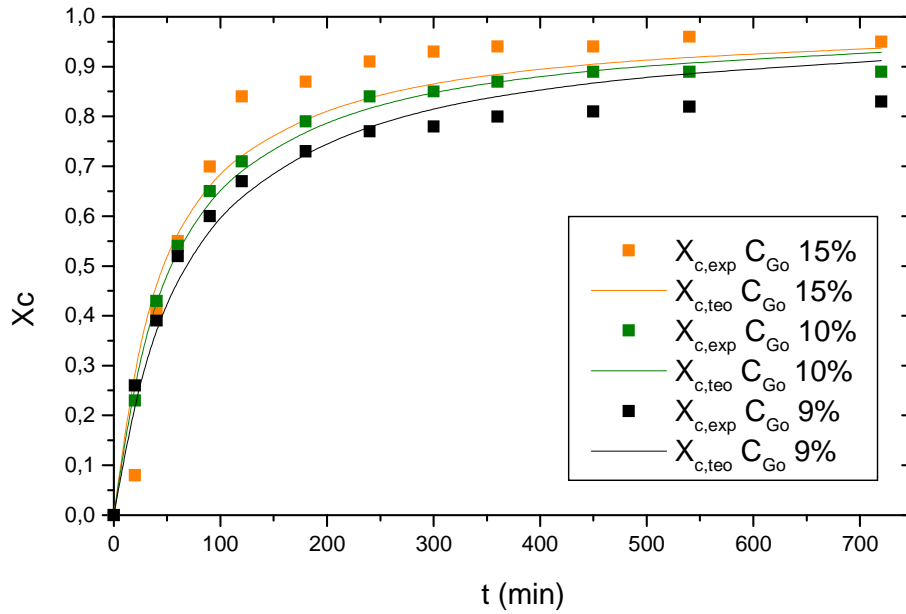


Figura 3.15.- Ajuste del modelo potencial de segundo orden a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina.

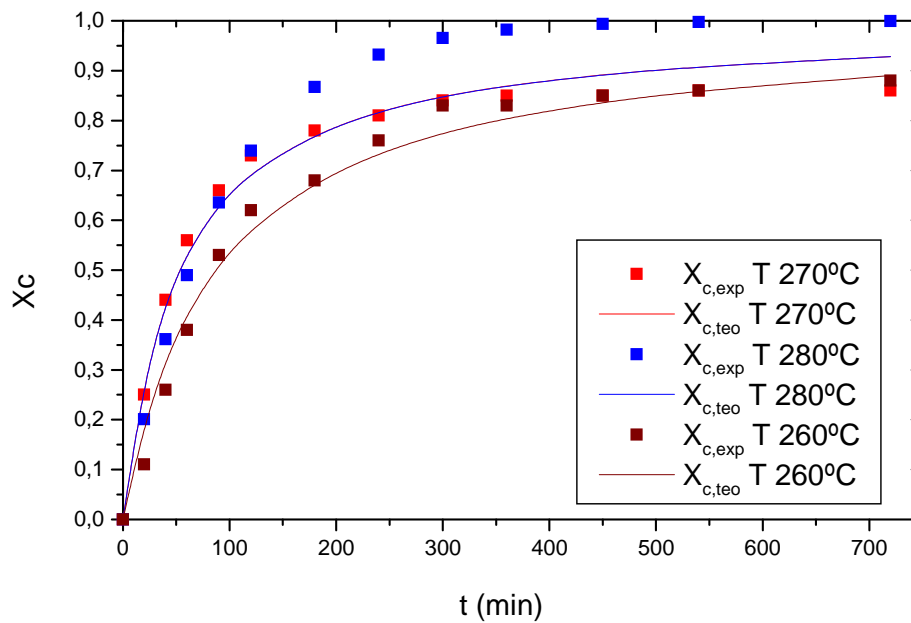


Figura 3.16.- Ajuste del modelo potencial de segundo orden a experimentos en los que se varía la temperatura.

### **3.4.3.- Ajuste del modelo hiperbólico**

Ante estos resultados, se ha procedido a ajustar a los datos experimentales, un modelo hiperbólico (ecuación [3.13]), de orden 1 con respecto al ácido (colofonia) y de tipo saturante (orden intermedio entre 0 y 1) para la glicerina. Es, por tanto, un modelo intermedio entre los probados anteriormente (orden 1 y orden 2).

Suponiendo un modelo cinético hiperbólico, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r = \frac{k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G} \quad [3.11]$$

considerando las ecuaciones [3.2] y [3.3], se llega a:

$$\frac{-dC_C}{dt} = \frac{3 \cdot k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G} \quad [3.12]$$

Se puede establecer la ecuación [3.13], con la misma condición de contorno que la ecuación [3.5]. El parámetro M fue ya definido según [3.9].

$$\frac{dX_C}{dt} = \frac{3 \cdot k_1 \cdot C_{C0} \cdot (1 - X_C) \cdot (M - \frac{1}{3} \cdot X_C)}{1 + K_2 \cdot C_{C0} \cdot (M - \frac{1}{3} \cdot X_C)} \quad [3.13]$$

El ajuste de este nuevo modelo a los datos experimentales precisa de la puesta a punto de un nuevo método de cálculo de ajuste y cálculo de los parámetros, ya que ahora la ecuación que resulta no es integrable por técnicas analíticas, siendo necesario recurrir a cálculo numérico para realizar dicha integración. Para los ajustes se ha utilizado una técnica de regresión no lineal según el algoritmo de Marquardt-Levenberg a la que se ha acoplado una integración numérica basada en el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden, ambas implementadas en el software Aspen Custom Modeler 11.1. El método de cálculo, y su esquema, se ha descrito en el apartado 2.6 del presente trabajo.

### Ajuste a temperatura constante

Se ha realizado el ajuste del modelo hiperbólico [ecuación 3.13] a los datos de los experimentos 1 a 5, en los que se ha fijado la temperatura en un valor de 270 °C. Los resultados del ajuste, experimento a experimento, se muestran en la Tabla 3.25., mientras que en la Tabla 3.26, el ajuste a los datos de todos los experimentos realizados a la misma temperatura (270 °C). Como puede observarse, no existe tendencia de la constante  $k_1$  del modelo con la concentración inicial de glicerina; asimismo, la  $K_2$  parece no depender de la concentración inicial de glicerina.

**Tabla 3.25.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico ([3.13]).  
Variable fijada: T en 270 °C; Experimento a experimento

Expto.	$C_{G0}$ (% w/w)	$k_1$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )± error	$K_2$ (L · mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
1	15,23	$1,17 \cdot 10^{-2} \pm 3,86 \cdot 10^{-4}$	1,89± 1,06	$1,97 \cdot 10^{-2}$	4739
2	13,03	$1,14 \cdot 10^{-2} \pm 3,69 \cdot 10^{-4}$		$2,14 \cdot 10^{-2}$	5672
3	11,28	$1,12 \cdot 10^{-2} \pm 4,94 \cdot 10^{-4}$		$2,79 \cdot 10^{-2}$	2972
4	10,15	$1,14 \cdot 10^{-2} \pm 3,41 \cdot 10^{-4}$		$1,52 \cdot 10^{-2}$	6057
5	9,15	$1,21 \cdot 10^{-2} \pm 4,62 \cdot 10^{-4}$		$2,02 \cdot 10^{-2}$	3537

**Tabla 3.26.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico.  
Variables fijadas: T en 270 °C y 100 gramos de colofonia inicial;  
Ajuste a los experimentos 1 a 5

Experimentos	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )± error	$K_2$ (L · mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
1 a 5	$1,15 \cdot 10^{-2} \pm 3,84 \cdot 10^{-3}$	1,89 ± 0,80	$2,74 \cdot 10^{-2}$	6666

### Ajuste con la temperatura como variable

Se ha realizado un estudio de la posible influencia de la temperatura sobre las constantes cinéticas,  $k_1$  y  $k_2$ , del modelo hiperbólico propuesto. Para ello, se han ajustado los datos de los experimentos realizados a diferentes temperaturas (4 y 7 a 11), realizados con la misma concentración de glicerina (10,15%) y velocidad de agitación (200 r.p.m.), de acuerdo al procedimiento de cálculo antes empleado. Los resultados del ajuste se dan en la Tabla 4.7; la dependencia de la constante cinética  $k_1$  con la temperatura sigue la ecuación de Arrhenius, tal como se muestra en la Figura 3.17, mientras que la constante  $K_2$  no parece depender de la temperatura (el ajuste a un modelo que supone variación de este parámetro con la temperatura llevó a resultados claramente peores: mayor SRC y menor valor de la F de Fischer, así como intervalos de confianza elevados en los parámetros).

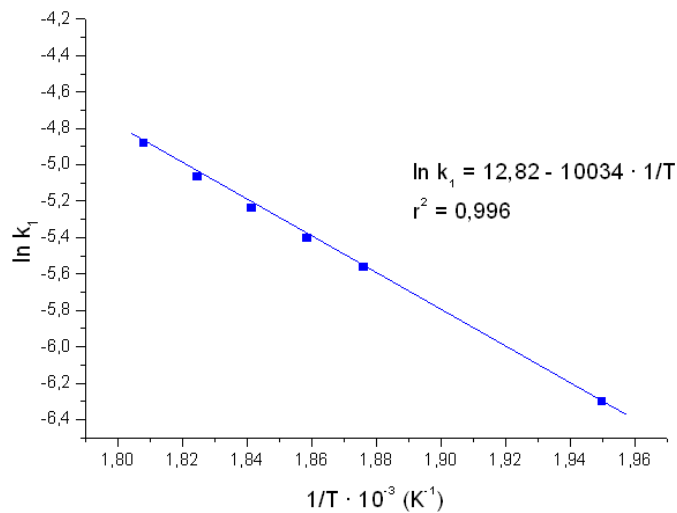
**Tabla 3.27.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico (T variable)  
Experimento a experimento

Expto.	T (°C)	$k_1$ (L·min <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )± error	$K_2$ (L mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
7	280	$7,58 \cdot 10^{-2} \pm 1,29 \cdot 10^{-4}$	1,41± 0,73	$1,65 \cdot 10^{-2}$	3859
8	275	$6,32 \cdot 10^{-2} \pm 8,42 \cdot 10^{-4}$		$8,85 \cdot 10^{-2}$	1982
4	270	$1,32 \cdot 10^{-2} \pm 4,21 \cdot 10^{-3}$		$1,52 \cdot 10^{-2}$	2598
9	265	$4,51 \cdot 10^{-3} \pm 4,56 \cdot 10^{-4}$		$1,17 \cdot 10^{-2}$	3828
10	260	$3,83 \cdot 10^{-3} \pm 3,91 \cdot 10^{-4}$		$2,46 \cdot 10^{-2}$	1684
11	240	$2,99 \cdot 10^{-3} \pm 4,85 \cdot 10^{-4}$		$1,86 \cdot 10^{-2}$	3633

Como resultado de los ajustes anteriores, se observa que no existe desviación del valor de  $k_1$  con la concentración de glicerina. Asimismo, la variación de la constante cinética,  $k_1$ , con la temperatura responde claramente a la ecuación de Arrhenius, con un coeficiente de correlación bastante elevado, según se muestra en la Figura 3.17. Con todo ello, se ajustó el modelo cinético hiperbólico (ecuación [3.13]) a los datos de todos los experimentos de la Tabla 3.1. Los resultados del ajuste figuran en la Tabla 3.28. Como ya ha sido comentado, la constante  $K_2$  del modelo hiperbólico no varía con la temperatura.

**Tabla 3.28.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico  
100 gramos de colofonia inicial; Ajuste a todos los experimentos

Parámetro	Valor	Intervalo de confianza
(Lnk <sub>10</sub> )	12,82	± 1,45
E <sub>a</sub> (KJ/mol)	18618	± 1401
K <sub>2</sub> (L mol <sup>-1</sup> )	1,91	± 0,85
SRC	0,052	
F <sub>95%</sub>	2472	



**Figura 3.17.-** Evolución de la constante cinética  $k_1$  del modelo hiperbólico con la temperatura

En las Tablas 3.29 y 3.30 se comparan los parámetros estadísticos obtenidos en los ajustes de los modelos cinéticos de orden 1, 2 e hiperbólico, realizados con los datos experimentales en conjunto y experimento a experimento, a temperatura constante y considerando la temperatura como variable. Los parámetros estadísticos escogidos para comparar los modelos son: suma de los residuos al cuadrado (SRC) y “la F de Fisher” (F<sub>95%</sub>). Para poder realizar la comparación, es necesario que los ajustes hayan sido obtenidos bajo los mismos criterios: número de experimentos, puntos de ajuste, número de parámetros del modelo y forma de resolución de la ecuación diferencial que le caracteriza. En este caso, los valores de los parámetros de ajuste han sido obtenidos por integración numérica de los modelos cinéticos.

En resumen y, como se puede comprobar según los resultados obtenidos, los modelos de orden 2 e hiperbólico ajustan bastante bien los datos experimentales. No obstante, se observa que, desde un punto de vista estadístico, el modelo hiperbólico es el que consigue los mejores resultados de ajuste a dichos datos experimentales.

Asimismo, es necesario indicar que ambos modelos predicen unos valores de NA (y de conversión) ligeramente inferiores a los alcanzados experimentalmente a tiempos largos, es decir a elevadas conversiones. Una posible explicación es que durante la reacción esté teniendo lugar una evaporación de la glicerina, tanto más acusada cuanto mayor es la temperatura del experimento y cuanto menor es la concentración inicial de glicerina. Este hecho queda en evidencia en los correspondientes experimentos realizados a mayor temperatura.

En los experimentos realizados en las mismas condiciones de operación pero con un exceso de glicerina, el ajuste conseguido mejora notablemente. Estos hechos confirman que se puede estar produciendo una pérdida de glicerina por evaporación y, por tanto, el comportamiento a tiempos largos no queda bien descrito por los modelos cinéticos. Al comparar los experimentos en los que se ha variado la relación molar de reactivos, el comportamiento de la reacción a altas concentraciones de glicerina queda también mejor descrito por el modelo hiperbólico.

**Tabla 3.29.-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a los datos experimentales obtenidos a temperatura constante

Modelo		T cte (270 °C)			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$k' \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$4,64 \cdot 10^{-2}$	2946
$r = k'' \cdot C_C \cdot C_G$	$k'' \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$5,22 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-2}$	1768
$r = \frac{k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G}$	$k_1 \text{ (L min}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-2}$	6666
	$K_2 \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$	1,89	0,80		

**Tabla 3.30.-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a todos los datos experimentales, con la temperatura como variable

Modelo		T variable			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$\ln k'_0$	21,15	3,25	$6,06 \cdot 10^{-2}$	2838
	$E_a \text{ (KJ/mol)}$	14460	1764		
$r = k'' \cdot C_C$	$\ln k''_0$	26,90	2,84	$5,55 \cdot 10^{-2}$	2988
	$E_a \text{ (KJ/mol)}$	17337	1543		
$r = \frac{k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G}$	$\ln k_{10}$	12,82	1,45	$4,18 \cdot 10^{-2}$	3703
	$E_a \text{ (KJ/mol)}$	18618	1401		
	$K_2 \text{ (L mol}^{-1}\text{)}$	1,91	0,85		

### **3.4.4.- Modelo cinético propuesto**

Finalmente, el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales es la ecuación [3.14]:

$$r = \frac{\left[ k_{10T} \cdot \exp\left(-\frac{E_T}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G} \quad [3.14]$$

Sustituyendo los valores de los parámetros obtenidos en el ajuste, resulta la siguiente ecuación cinética:

$$r = \frac{\left[ \exp\left(12,82 \pm 1,45 - \frac{9308 \pm 803}{T}\right) \right] \cdot C_G \cdot C_C}{1 + (1,91 \pm 0,85) \cdot C_G} \quad [3.15]$$

$$\text{SRC} = 4,18 \cdot 10^{-2}$$

$$F_{95\%} = 3703$$

En las Figuras 3.18 a 3.20 se muestran las representaciones de los valores experimentales (en puntos) y los predichos por el modelo (mediante líneas); como puede apreciarse en las citadas gráficas, el ajuste del modelo a los datos experimentales es bastante bueno en la mayoría de los experimentos, tal como se refleja en la Figura 3.21.

De todos los experimentos realizados (Tabla 3.1), además, se puede deducir la influencia positiva que tienen sobre la velocidad de reacción la relación de concentraciones iniciales, M, y la temperatura de operación. Ambos resultan ser factores que afectan de forma positiva a la velocidad de reacción, permitiendo alcanzar mayores grados de conversión a tiempos más cortos.

Sin embargo, al comparar los valores teóricos, resultado de la simulación, y los valores experimentales, se ponen de manifiesto ciertas tendencias:

- A valores de M mayores que 0,33, el valor estequiométrico, se detectan menores desviaciones de los valores predichos por el modelo respecto de los experimentales. Es interesante observar que para valores de M igual o menor al estequiométrico, las diferencias entre valores teóricos y reales se hacen mayores incluso a tiempos bajos de reacción, aunque, en cualquier caso, estas diferencias podrían considerarse despreciables teniendo en cuenta el error experimental.
- La temperatura resulta un factor muy importante, vista su influencia sobre la conversión teórica en la zona de mayores diferencias respecto a los datos experimentales. Las discrepancias son tanto mayores cuanto más alta sea la temperatura de trabajo, aunque, en todo caso, bajas.

Si se combinan valores de M bajos y temperaturas elevadas, las diferencias entre los valores simulados y los experimentales son las mayores observadas. La existencia de estas tendencias son la evidencia de uno o varios fenómenos (como la posible pérdida de glicerina, uno de los reactivos de la esterificación, por arrastre con el vapor de agua producto de reacción), que están teniendo lugar de forma simultánea a la reacción química, y que hay que tener en consideración en el estudio exhaustivo de este sistema, sobre todo, en el caso de llevar a cabo la simulación del proceso a escala industrial, de lo cual se da cuenta en el siguiente apartado.

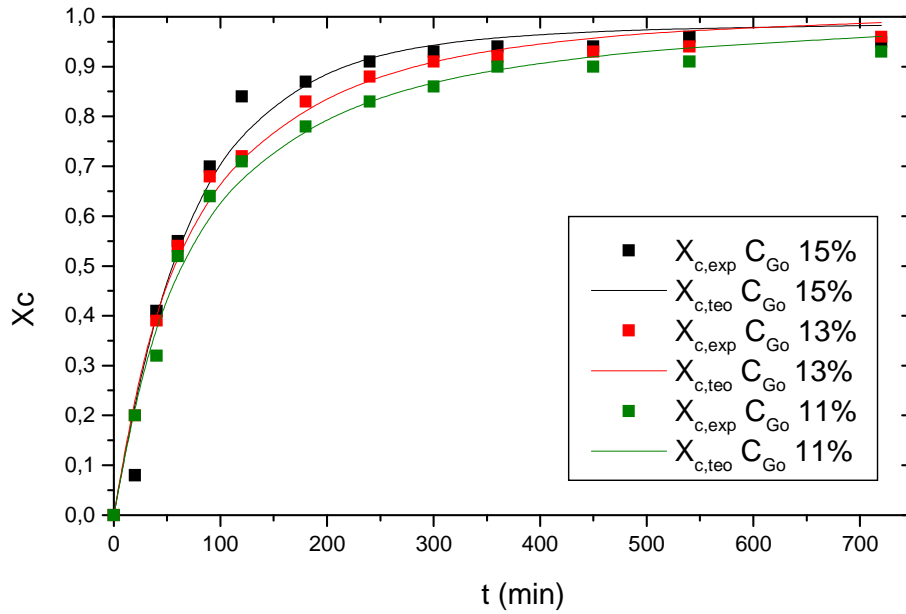


Figura 3.18.- Ajuste del modelo propuesto [3.15] a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina.

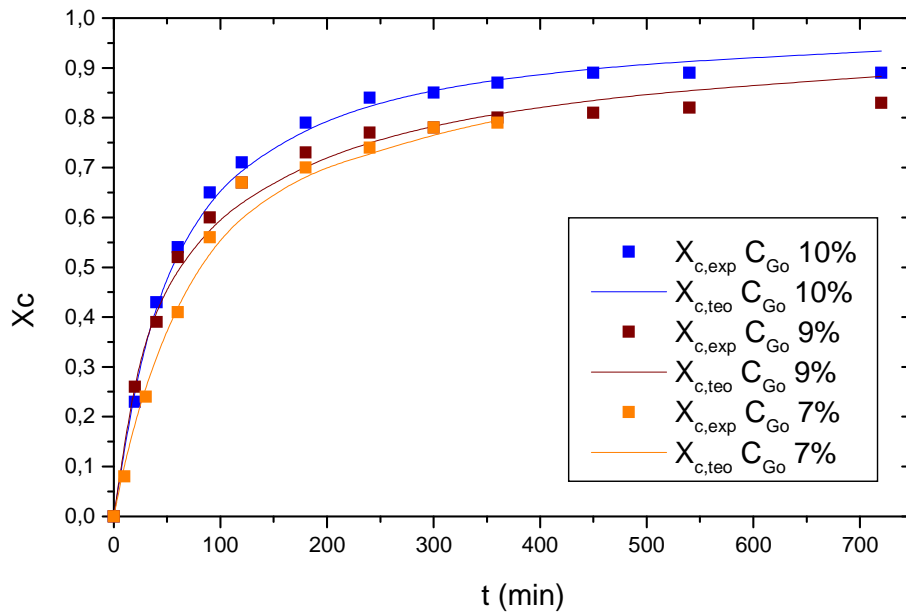


Figura 3.19.- Ajuste del modelo propuesto [3.15] a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina.

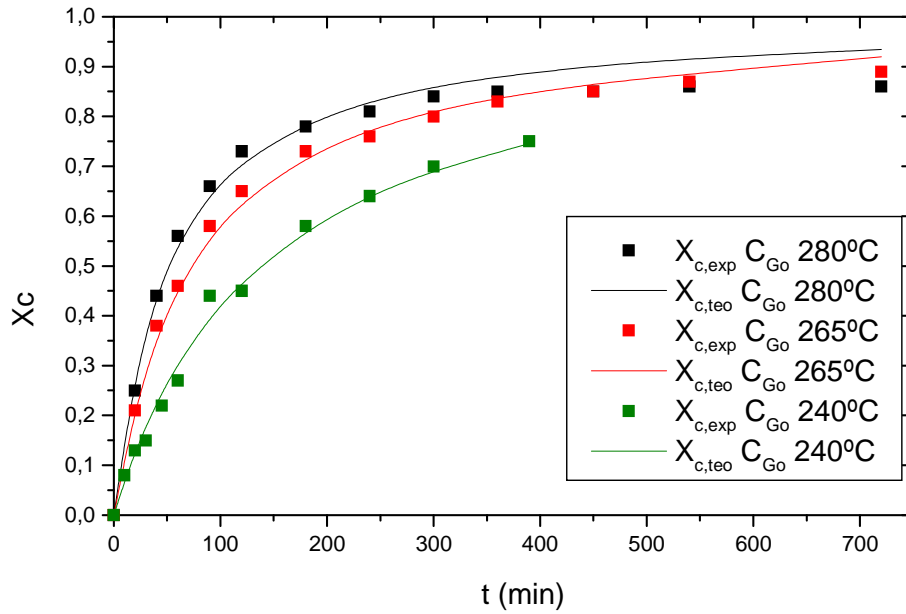


Figura 3.20.- Ajuste del modelo propuesto a experimentos en los que se varía la temperatura.

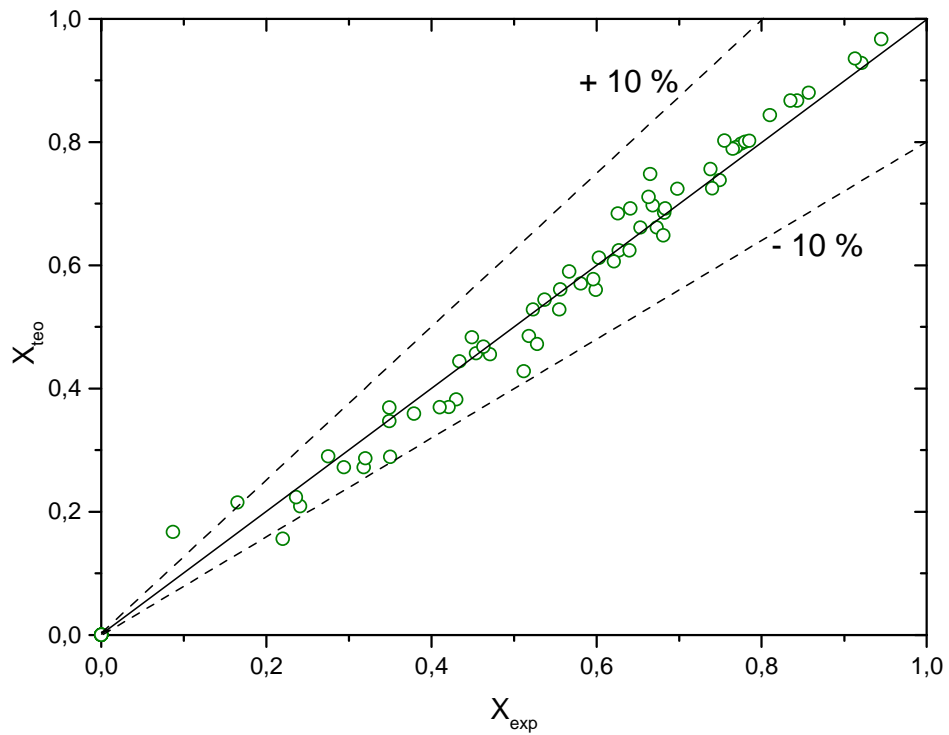


Figura 3.21.- Comparación de valores de conversión

### **3.5. SIMULACIÓN del PROCESO a ESCALA INDUSTRIAL**

En el apartado anterior, se ha discriminado entre tres posibles modelos cinéticos para el ajuste a los datos experimentales en el estudio de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, en condiciones de temperatura constante. Hasta este punto, las simulaciones que se han realizado han sido sobre datos obtenidos a escala de laboratorio, cuyas condiciones de operación fueron mostradas en la Tabla 3.1. En la operación industrial de síntesis de ésteres de colofonia a partir de glicerina, tal como se detalló en el punto 2.5.1 de la presente Tesis, la temperatura no permanece constante, sino que se suele operar con un determinado gradiente de temperaturas. En cada carga, la temperatura va variando desde la etapa de calentamiento y fusión de colofonia hasta bien iniciada la reacción química. Es precisamente la reacción química, cuyo inicio marca la alimentación de glicerina al reactor, la etapa a simular, proponiendo un modelo que explique el comportamiento observado en el reactor industrial de esterificación de colofonia y glicerina.

Por lo tanto, el objetivo de este apartado es simular la operación real de una producción de ésteres de colofonia y glicerina en una planta Industrial (Coca, Segovia), empleando el modelo cinético propuesto (ecuación [3.15]) obtenido según lo detallado en el apartado anterior, comparando los datos industriales con las curvas de simulación obtenidas.

Las condiciones de partida para cada uno de los ensayos a realizar se recogen en la Tabla 3.31, mientras que en la Figura 3.22 se muestran las rampas de temperatura a la cual se han llevado a cabo cada uno de los citados experimentos. Se disponen de datos para algunos lotes de producción de triéster en reactores “batch” o tanque discontinuo. Para el posterior análisis, se incluye, además, en este estudio, un ensayo realizado en el laboratorio (experimento número 22 en la Tabla 3.31).

Con el objeto de representar de la forma más fiel posible la operación industrial en gradiente o régimen no isoterma, se ha ajustado la rampa de temperatura aplicada a cada experimento en particular a una función matemática dependiente del tiempo. Las funciones ajustadas, se han seleccionado atendiendo a criterios estadísticos, y se han representado mediante las ecuaciones [3.16] y [3.17]:

$$- T (^{\circ}\text{C}) = P1 / ( t(\text{h}) + P2 ) + P3 \quad [3.16]$$

$$- T (^{\circ}\text{C}) = A2 + (A1 - A2) / (1 + \exp(( t(\text{h}) - x0 ) / dx)) \quad [3.17]$$

Como se observa, no existe una única rampa definida para la operación industrial. Las rampas de temperatura de los ensayos estudiados tienen, cada una, una pendiente particular, algo que tiene un efecto importante sobre la reacción química, aunque de forma general, la reacción química arranca a una temperatura alrededor de los 220-240 °C, para alcanzar los 270 °C como temperatura final.

**Tabla 3.31.-** Condiciones de reacción, en la operación no isoterma, en reactor industrial y laboratorio.

Experimento	m <sub>CO</sub> (kg)	m <sub>GO</sub> (kg)	M
15	7875	1040	0,43
16	8075	1040	0,42
17	4000	520	0,43
18	7975	1040	0,43
19	4000	320	0,26
20	8290	1077	0,43
21	4000	520	0,43
22 (Laboratorio)	0,1	0,01015	0,33

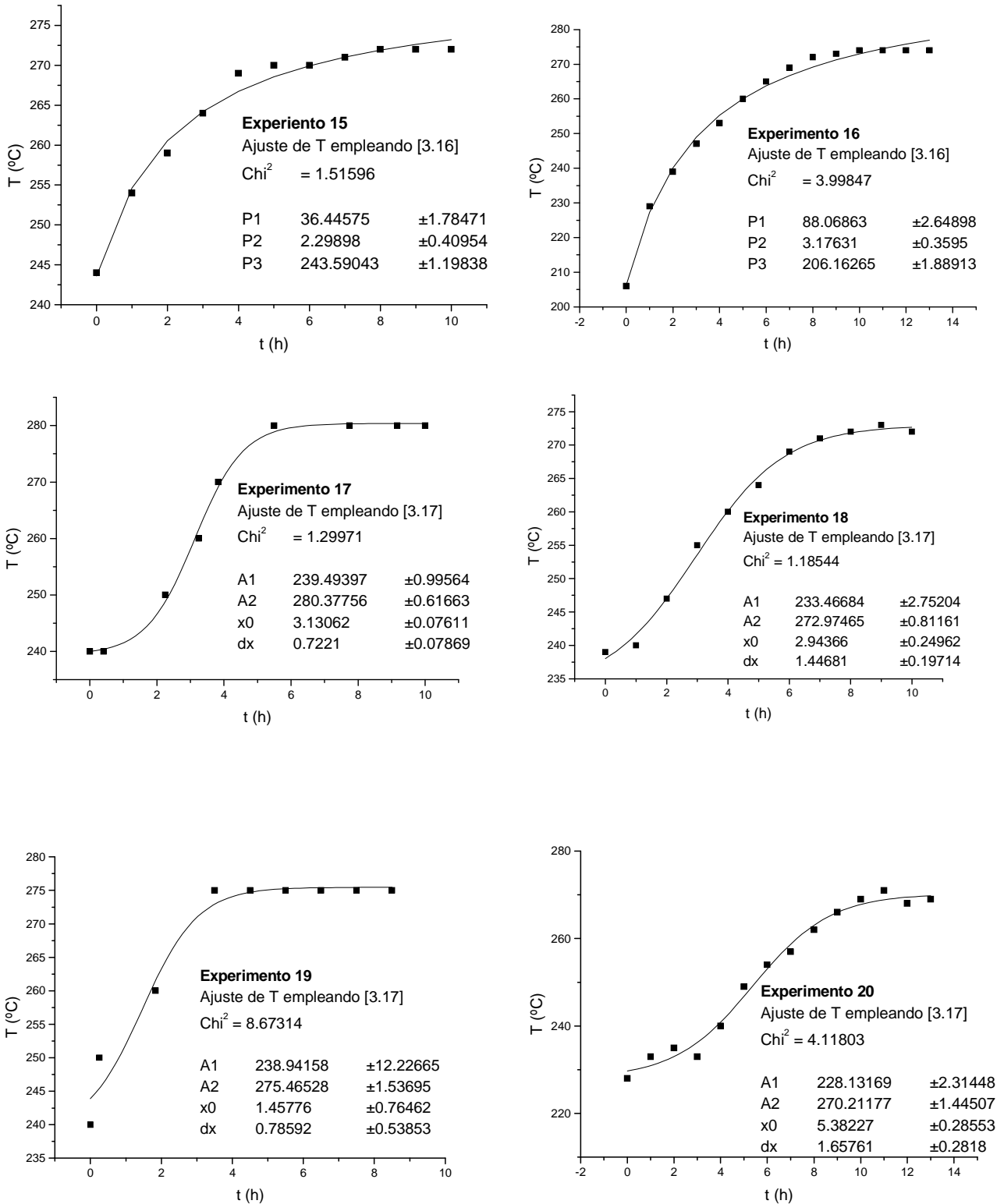
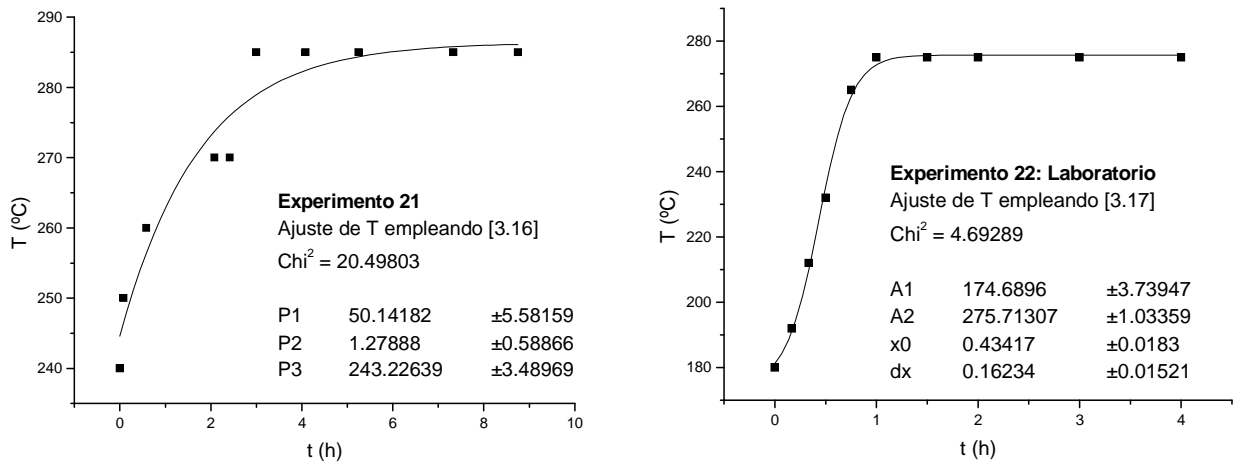


Figura 3.22.- Rampas de temperatura para los experimentos, en operación no isoterma



**Figura 3.22 (continuación).** - Rampas de temperatura en operación no isoterma

### **3.5.1.- Simulación empleando el Modelo hiperbólico propuesto**

Se va utilizar, para una primera simulación, el modelo hiperbólico ya mencionado, expresado mediante la ecuación [3.15], con la única diferencia de que la temperatura se introduce, no como un valor fijo, sino como una expresión en función del tiempo, que, para cada experimento, es diferente, y viene dada según lo ya mostrado en la citada Figura 3.22. Por otra parte, se asumirá que la composición inicial en cada caso es la recogida en la Tabla 3.31.

El grupo de ecuaciones utilizado es el formado por las ecuaciones [3.11] a [3.13], a la que se debe sumar la expresión [3.18]: el volumen de reactor, que se supone constante, y es estimado como la suma ponderada de los volúmenes molares de las especies alimentadas.

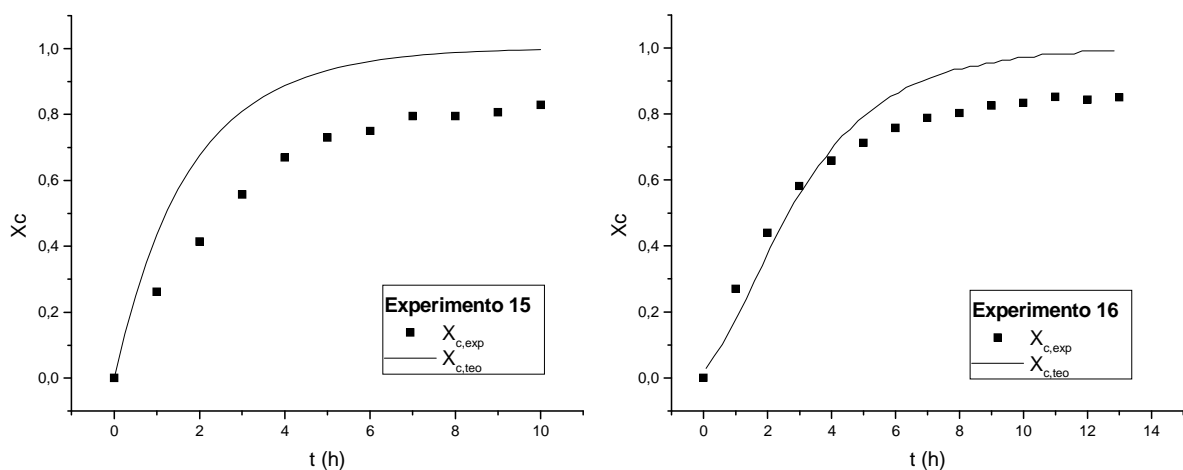
$$V = \sum_i \frac{m_i}{\rho_i} = \sum_i \frac{n_i \cdot PM_i}{\rho_i} = \frac{n_{G0} \cdot PM_G}{\rho_G} + \frac{n_{C0} \cdot PM_C}{\rho_C} \quad [3.18]$$

Los parámetros para la aplicación de esta ecuación se encuentran en la Tabla 3.32. Se asume la incompresibilidad de los componentes líquidos del sistema, es decir la baja o despreciable variación de la densidad con el cambio de composición de la mezcla y de la temperatura, y se ha supuesto como composición y densidad media para la colofonia la correspondiente al ácido abiético.

**Tabla 3.32.-** Peso molecular y densidad de los reactivos en estado líquido

Compuesto	PM (kg/kmol)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
Colofonia	302,4	$1,09 \cdot 10^{-3}$
Glicerina	92,1	$1,26 \cdot 10^{-3}$

Los resultados de las simulaciones considerando el modelo cinético de la ecuación [3.15], las características físicas de la mezcla en la reacción, así como las rampas de temperatura de cada experimento, se muestran en la Figura 3.23. En la citada Figura se han representado, en puntos, los datos experimentales ( $X_{c,exp}$ ), y en curvas, los datos predichos por el modelo considerado ( $X_{c,teo}$ ).



**Figura 3.23-** Resultados de la simulación, empleando el modelo hiperbólico propuesto [3.15], a escala industrial

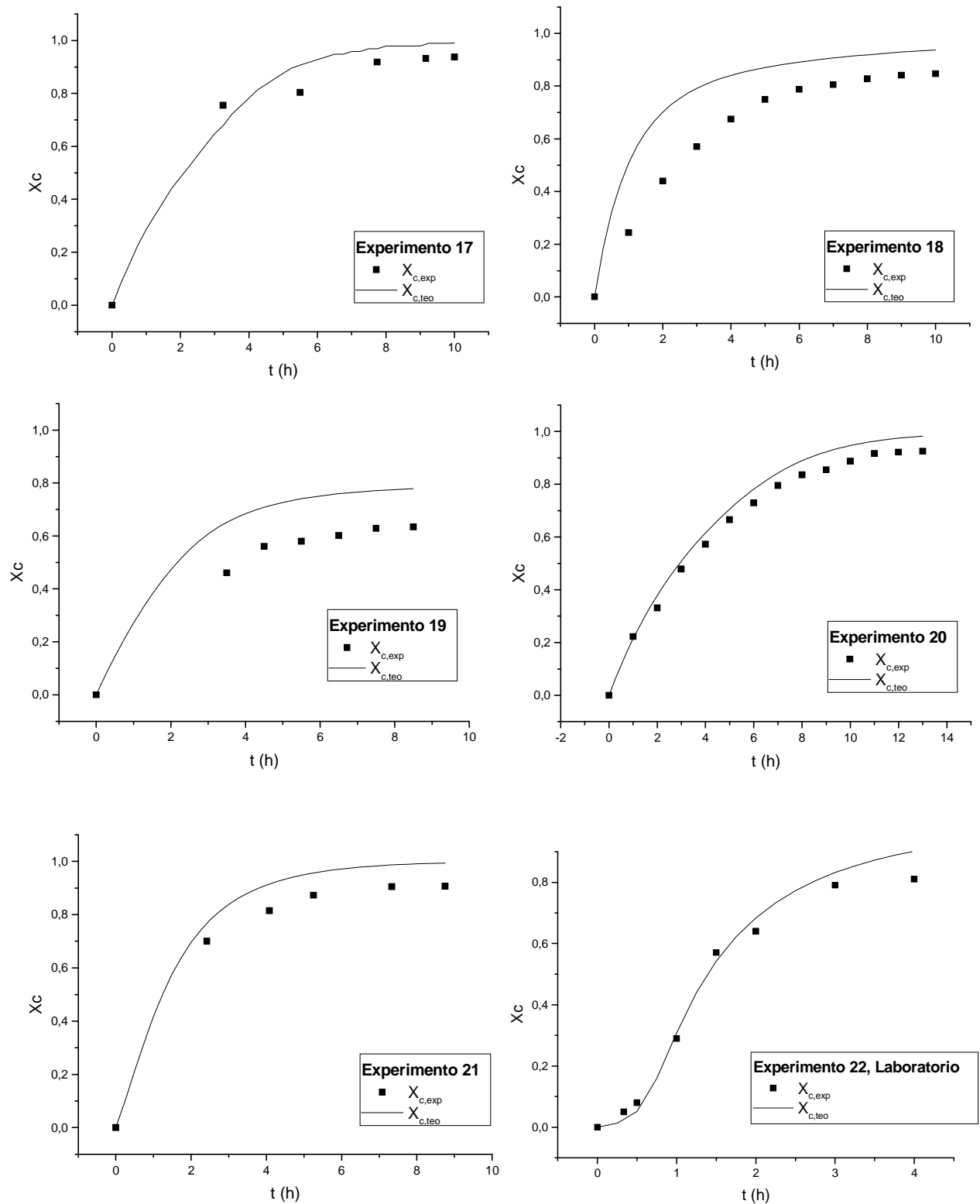


Figura 3.23.- Resultados de la simulación, empleando el modelo hiperbólico propuesto [3.15], a escala industrial (continuación)

Como se ha podido observar en la citada Figura 3.23, la representación teórica del avance de la reacción de esterificación no resulta totalmente correcta para el caso del reactor industrial. Es decir, existen discrepancias, a tiempos elevados, entre los valores predichos por la simulación y los datos reales, mucho mayores que en el caso de la operación isoterma, estudiada en reactores a escala de laboratorio. La forma de la rampa de temperatura tiene, según los resultados, una importancia considerable en el comportamiento del sistema. Cuando el incremento de la temperatura es más gradual, como ocurre en los experimentos 17 ó 21, los valores simulados y los experimentales están más próximos que en los que el aumento de temperatura es más brusco. Asimismo, la simulación es más deficiente cuanto menor es la relación inicial de los reactivos. Tal como ocurría en los ajustes en condiciones isotermas, la existencia de estas dos tendencias es la evidencia de uno o varios fenómenos que están teniendo lugar de forma simultánea a la reacción química, como la carga progresiva de glicerina durante la rampa de calentamiento y la posible pérdida de la misma por arrastre con el vapor de agua producto de reacción. Por lo tanto, se hace necesario realizar un estudio sobre el arrastre del citado reactivo (la glicerina), con el fin de seguir más detalladamente la composición del medio de reacción y del condensado de los vapores generados en el transcurso de la reacción de esterificación. Para identificar los citados fenómenos, es necesario realizar el análisis y seguimiento de la composición del sistema a lo largo de la reacción de esterificación, llegando más allá del simple seguimiento de la conversión de la colofonia por la medida de la acidez o por GPC, tal como se ha ido justificando a lo largo del trabajo.

### **3.5.2.- Estudio experimental del arrastre de glicerina**

Se ha estudiado, en el reactor de laboratorio que se muestra en la Figura 2.5, la influencia de la temperatura y la composición inicial (relación de concentraciones iniciales de glicerina y colofonia,  $M$ ) sobre la composición del medio de reacción a lo largo del tiempo y la composición del condensado acumulado.

Para ello, se han analizado diversas muestras de reacción para los experimentos cuyas condiciones de operación se resumen en la Tabla 3.33. Las técnicas analíticas empleadas han sido: GPC y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (H-RMN). En las Tablas 3.34 a 3.39, se recogen los resultados de conversión obtenidos tras aplicar las ecuaciones [2.1] y [2.2], si la técnica aplicada es GPC, y las expresiones [2.3] y [2.4], si se ha empleado RMN.

**Tabla 3.33.-** Experimentos realizados, a escala de laboratorio, para seguir la evolución de la composición del sistema. Masa inicial de colofonia 100 gramos.

Experimento	T (°C)	M
23	270	0,33
24	270	0,30
25	270	0,23
26	260	0,33
27	275	0,33
28	280	0,33

**Tabla 3.34.-** Evolución de la conversión de colofonia con el tiempo.  
Experimento 23

t (min)	X <sub>C-GPC</sub>	X <sub>G-RMN</sub>	X <sub>C-RMN</sub>
0	0	0	0
10	0,12	0,07	0,07
20	0,28	0,2	0,2
30	0,32	0,3	0,3
45	0,44	0,41	0,41
60	0,52	0,49	0,49
90	0,65	0,67	0,67
120	0,73	--	--
180	0,8	0,82	0,82
240	0,83	0,86	0,86

**Tabla 3.35.-** Evolución de la conversión de colofonia con el tiempo.  
Experimento 24.

<b>t (min)</b>	<b>X<sub>C</sub>-GPC</b>	<b>X<sub>G</sub>-RMN</b>	<b>X<sub>C</sub>-RMN</b>
0	0	0	0
10	0,1	0,03	0,03
30	0,31	0,16	0,18
60	0,48	0,5	0,56
90	0,62	0,66	0,75
120	0,68	0,68	0,77
180	0,76	0,86	0,97
240	0,79	0,73	0,82
300	0,82	0,76	0,86
360	0,81	0,83	0,94

**Tabla 3.36.-** Evolución de la conversión de colofonia con el tiempo.  
Experimento 25.

<b>t (min)</b>	<b>X<sub>C</sub>-GPC</b>	<b>X<sub>G</sub>-RMN</b>	<b>X<sub>C</sub>-RMN</b>
0	0	0	0
10	--	0,03	0,04
30	0,34	0,16	0,23
60	0,48	0,5	0,73
90	0,58	0,66	0,96
120	0,65	0,68	0,99
180	0,7	0,68	0,99
240	0,74	0,73	1,06
300	0,78	0,76	1,1
360	0,79	0,83	1,2

**Tabla 3.37.-** Evolución de la conversión de colofonia con el tiempo.  
Experimento 26.

t (min)	X <sub>C-GPC</sub>	X <sub>G-RMN</sub>	X <sub>C-RMN</sub>
0	0	0	0
10	--	0,06	0,04
30	0,35	0,27	0,18
60	0,56	0,53	0,36
90	0,66	0,6	0,41
120	0,77	--	--
180	0,84	0,78	0,53
240	0,87	0,83	0,56
300	0,89	0,82	0,56
360	0,91	0,82	0,56

**Tabla 3.38.-** Evolución de la conversión de colofonia con el tiempo.  
Experimento 27.

t (min)	X <sub>C-GPC</sub>	X <sub>G-RMN</sub>	X <sub>C-RMN</sub>
0	0	0	0
10	0,18	0,14	0,14
30	0,41	0,36	0,36
60	0,6	0,62	0,62
90	0,7	0,72	0,72
120	0,77	0,78	0,78
210	0,84	0,87	0,87
240	0,84	0,88	0,88
420	0,87	0,91	0,91
480	0,89	0,93	0,93

**Tabla 3.39.-** Evolución de la conversión de colofonia con el tiempo.  
Experimento 28

t (min)	X <sub>C-GPC</sub>	X <sub>G-RMN</sub>	X <sub>C-RMN</sub>
0	0	0	0
10	0,35	0,17	0,17
30	0,61	0,57	0,57
60	0,72	0,65	0,65
90	0,75	0,86	0,86
120	0,86	0,82	0,82
180	--	0,96	0,96
240	0,91	0,99	0,99
420	0,92	>0,99	>0,99
480	0,93	>0,99	>0,99

Para un mismo experimento, se pueden observar diferencias entre las conversiones de colofonia obtenidas, mediante el análisis de las muestras analizadas por cromatografía GPC, y las calculadas a partir de la conversión de glicerina por H-RMN.

En general, la conversión de colofonia obtenida por GPC resulta inferior a la calculada según el análisis H-RMN. Se puede deducir que la conversión de glicerina es mayor que la que correspondería a la reacción de esterificación, de modo que hay una fracción que está desapareciendo por otras vías.

A tiempos bajos de reacción se han observado valores que no siguen la tendencia anteriormente descrita, pero que se pueden explicar por las características del método de análisis. Los valores en cuestión corresponden a muestras tomadas a tiempos de reacción bajos, para los que la concentración de colofonia es elevada.

Al emplear la técnica de H-RMN en la cuantificación, es posible que una concentración suficientemente elevada de glicerina no sea totalmente soluble en el cloroformo deuterado utilizado como disolvente en la citada técnica (análisis RMN, apartado 2.5.2), introduciendo un error importante en la cuantificación del polialcohol. Por último, en la Tabla 3.40 se recogen los datos obtenidos de porcentaje de pérdidas de glicerina, resultantes de aplicar las expresiones [2.5] a [2.7], a los datos de los experimentos de la Tabla 3.31.

**Tabla 3.40.-** Porcentaje de pérdidas de glicerina según análisis GPC-RMN de muestra de producto y RMN de condensados, para diversos experimentos realizados a escala de laboratorio.

Experimento	T (°C)	M	% pérdidas de glicerina GPC - RMN Producto	% pérdidas de glicerina RMN condensados	Error Relativo (%)
23	270	0,33	3,04	-	-
24	270	0,30	7,21	11,14	41,5
25	270	0,23	28,54	12,42	-170,2
26	260	0,33	1,04	6,14	53,9
27	275	0,33	4,04	9,47	57,4
28	280	0,33	8,04	10,69	28,0

Los resultados de la citada Tabla 3.38, obtenidos a escala de laboratorio, muestran la influencia de la temperatura y la relación de concentraciones iniciales sobre las pérdidas de glicerina

Se puede observar que la temperatura favorece estas pérdidas, ya que por las dos vías de cálculo, un incremento en la temperatura provoca la salida de un mayor porcentaje del polialcohol con el vapor de agua generado como producto de la esterificación. La tendencia es bastante clara, prácticamente lineal y de pendiente muy similar en las dos determinaciones. La magnitud de estas pérdidas está entre el 1 y el 10% aproximadamente, respecto de la masa cargada de glicerina al reactor, dependiendo de las condiciones de operación.

Por otro lado, cuanto mayor sea el exceso de glicerina, menor es el porcentaje de pérdidas detectado. La tendencia se mantiene en los dos métodos de medida, aunque se observan diferencias notables en cuanto a lo agudo del efecto de la relación de concentraciones iniciales sobre las pérdidas del polialcohol. Los resultados del análisis por RMN de los condensados indican una dependencia muy pequeña de las pérdidas de glicerina con esta variable, mientras que el análisis por GPC y RMN, aplicados a las muestras de producto, predicen una variación muy significativa con un pequeño aumento en M.

Si se pretende simular el proceso de forma lo más cercana posible a la realidad, los resultados del análisis desarrollado en este apartado, obtenidos a escala de laboratorio, son lo suficientemente importantes como para ser tenidos en cuenta. Por ello, la simulación de la operación industrial, para la reacción objeto de estudio, ha de incluir la pérdida de glicerina debida, probablemente, al arrastre de la misma con el aguarrás aún presente en la colofonia y con el agua producto de la esterificación.

### **3.5.3.- Simulación de la operación industrial en semicontinuo**

En la operación industrial, la temperatura a la que se alimenta la glicerina (alrededor de los 240 °C) es una de las variables más importantes a considerar, ya que esta etapa afecta, tal como se ha justificado en el apartado anterior, de modo determinante a la magnitud de las pérdidas de glicerina.

Por otro lado, la temperatura a la que se alimenta la glicerina es lo suficientemente elevada como para que empiece a tener lugar la reacción química de esterificación, en la propia etapa de alimentación del polialcohol al reactor. Dado que el tiempo de duración de esta etapa,  $\tau$ , no es despreciable frente al tiempo total de reacción (ver Tabla 3.41) ha de ser tenido en cuenta si se pretende simular el proceso a escala industrial.

Por esta razón, el modelo de reactor a utilizar constituye un acoplamiento de una operación semicontinua para la glicerina (su etapa de carga) y discontinuo desde el momento en que se deja de alimentarla. Se distinguen, por tanto, dos etapas, con un sistema de ecuaciones que define cada una de ellas, y que se dan a continuación:

### **Etapas de Carga de Glicerina**

Los términos del balance de materia [3.19], para el componente  $i$ , en un reactor semicontinuo, se dan en las ecuaciones [3.20] a [3.23]:

$$[\text{salida}] + [\text{acumulación}] = [\text{entrada}] + [\text{reacción}] \quad [3.19]$$

$$[\text{salida}] = 0 \quad [3.20]$$

$$[\text{entrada}] = F_i \quad [3.21]$$

$$[\text{acumulación}] = \frac{dn_i}{dt} \quad [3.22]$$

$$[\text{reacción}] = R_i \cdot V \quad [3.23]$$

Y sustituyendo [3.20] a [3.23] en [3.19], para la glicerina y colofonia respectivamente, se tiene:

$$F_G = -R_G \cdot V + \frac{dn_G}{dt} = r \cdot V + \frac{dn_G}{dt} \quad [3.24]$$

$$0 = -R_C \cdot V + \frac{dn_C}{dt} = 3 \cdot r \cdot V + \frac{dn_C}{dt} \quad [3.25]$$

Además, por estequiometría, la evolución de las cantidades de agua y triéster productos de la reacción, se puede expresar como:

$$\frac{dn_w}{dt} = -\frac{dn_c}{dt} \quad [3.26]$$

$$\frac{dn_E}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dn_c}{dt} \quad [3.27]$$

Se supone siempre el modelo cinético hiperbólico para la velocidad de reacción, ecuación [3.15], estimándose el volumen como la suma ponderada de los volúmenes molares de los componentes iniciales en estado líquido del sistema utilizando la ecuación [3.18]. Es necesario, a la hora de resolver el sistema de ecuaciones, emplear la relación entre el número de moles de cada especie y la conversión, la cual está recogida en las expresiones [2.1] y [2.2].

Por último, el conjunto de ecuaciones se completa con los parámetros de carga de colofonia y glicerina. Los parámetros a introducir son: el peso alimentado de colofonia,  $m_{C0}$ , como el peso alimentado de glicerina, expresado en forma de caudal,  $F_G$ , y el tiempo,  $\tau$ , de carga al reactor (ver Tabla 3.41). Hay que tener en consideración la temperatura a la que tiene lugar el proceso de carga de la glicerina al reactor ( $T_0$ ), valor que se ha supuesto constante y que se corresponde con la media observada en el reactor industrial durante la citada etapa. Este grupo de simulaciones sólo se pueden realizar para cuatro de los experimentos de la Tabla 3.31, ya que sólo en los citados experimentos se dispone de datos para la etapa de carga de glicerina. Los parámetros de los experimentos en cuestión se recogen en la Tabla 3.41.

**Tabla 3.41.-** Parámetros de operación para la etapa de carga de glicerina. Experimentos obtenidos a escala industrial.

Ensayo	m <sub>C0</sub> (kg)	F <sub>G</sub> (kmol/h)	τ (h)	T <sub>0</sub> (°C)
15	7875	3,76	3	255,5
16	8075	11,29	1	184,5
18	7975	5,65	2	240
20	8290	5,85	2	225,7

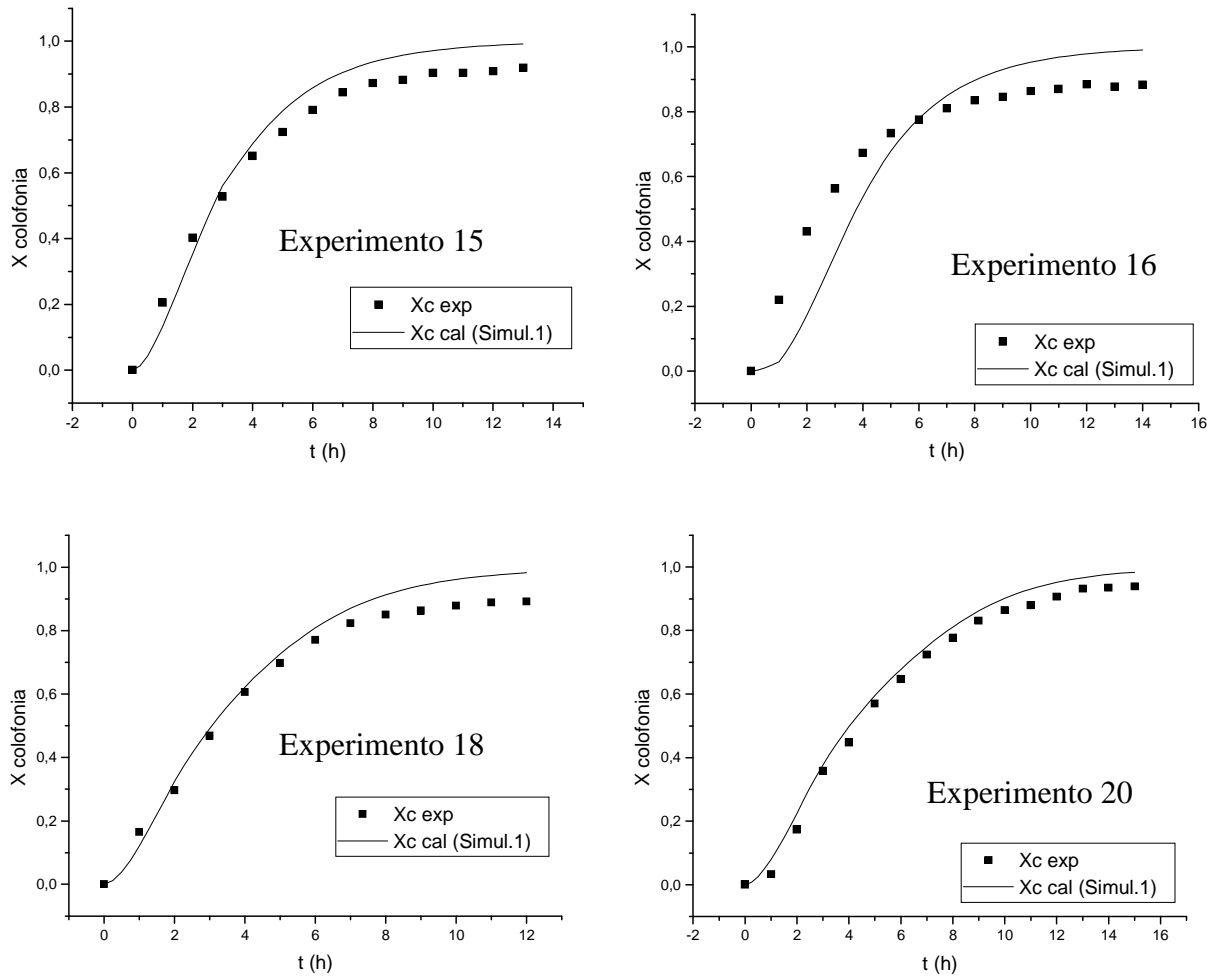
### Etapa de Reacción Química sin Carga de Glicerina

En esta etapa son aplicables las ecuaciones [3.25], [3.26] y [3.27] para describir la evolución de las cantidades de colofonia, triéster y agua con el tiempo. Para la glicerina se utiliza la expresión [3.28], dictada por la estequiometría:

$$\frac{dn_G}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{dn_C}{dt} \quad [3.28]$$

Los resultados de simulación del reactor industrial, aplicando el modelo de reactor semicontinuo para la glicerina, y empleando el procedimiento descrito en el apartado 2.6, se muestran, mediante la conversión resultante, en la Figura 3.24.

Acoplado el modelo de reactor semicontinuo para la etapa de alimentación de glicerina, se ha conseguido representar de forma más adecuada la evolución de la reacción de esterificación a lo largo del tiempo. Los valores predichos considerando solo la existencia de una etapa de carga de glicerina durante el calentamiento del medio de reacción se acercan mucho a los datos experimentales del reactor industrial, ajustando con precisión los valores a tiempos bajos, aunque a tiempos altos se detectan ciertas discrepancias; sobreestimándose la conversión con el modelo cinético aplicado entre un 5 y un 10%.



**Figura 3.24.-** Resultados de la simulación de la operación semicontinua no isoterma

En el experimento 16 no se consigue una predicción teórica aceptable de los datos experimentales. Con seguridad, ha de existir algún error en los datos proporcionados para este experimento en particular, de modo que se desecha para éste y futuros análisis. Se puede deducir que el fenómeno de pérdida de glicerina por arrastre del vapor de agua generado en la reacción es importante. Como se comentó anteriormente, a partir del análisis de los resultados obtenidos hasta este punto, la forma de la rampa de temperatura tiene su influencia en el mayor o menor grado de ajuste de los valores teóricos y reales; observándose los errores más pequeños en el caso del experimento 20, con una rampa de subida bastante moderada y alcanzando una temperatura que no llega a superar los 270 °C.

La existencia de temperaturas menores a tiempos bajos se traduce en velocidades de reacción más bajas. En estos momentos, cuando la concentración de reactivos es elevada, una elevada velocidad de reacción implica una mayor velocidad de producción de agua-vapor, responsable del arrastre de la glicerina. La pérdida de glicerina a tiempos cortos de reacción se traduce más adelante en la obtención de menores conversiones. Ya que el modelo teórico está considerando cantidades de glicerina que ya no están presentes en el medio de reacción, se predicen conversiones mayores a las reales. La diferencia será tanto mayor cuanto mayores hayan sido estas pérdidas, por ejemplo, cuanto mayores hayan sido las temperaturas a tiempos bajos de transformación o cuanta menos glicerina se haya alimentado en relación a la colofonia (bajos valores de M).

Según este razonamiento, existe una relación directa entre la cantidad de glicerina perdida, por arrastre con vapor, y la velocidad de producción de agua; esta relación se estudia en el siguiente apartado.

#### **3.5.4.- Simulación de la operación industrial con pérdidas de glicerina**

El objetivo de este apartado es determinar la corrección de la suposición comentada en el apartado anterior que relaciona directamente la velocidad de producción de agua con la glicerina perdida por arrastre con el vapor producido, de cuyo análisis, realizado a escala de laboratorio, se dió cuenta en el apartado 3.5.2.

Para ello, se propone un ajuste a los datos de la operación en el reactor industrial, distinguiéndose, como en el apartado anterior, dos etapas, según se esté o no cargándose glicerina, incorporando, asimismo, el fenómeno por el cual la glicerina es arrastrada por el agua generada.

### Etapa de Carga de Glicerina

Los términos del balance de materia (ecuación [3.19]), para el componente  $i$  en un reactor trabajando en estado no estacionario, son:

$$[\text{salida}] = O_i \quad [3.29]$$

$$[\text{entrada}] = F_i \quad [3.30]$$

$$[\text{acumulación}] = \frac{dn_i}{dt} \quad [3.31]$$

$$[\text{reacción}] = R_i \cdot V \quad [3.32]$$

Sustituyendo [3.29] a [3.33] en [3.19], para la glicerina, resulta:

$$F_G = -R_G \cdot V + \frac{dn_G}{dt} + O_i \quad [3.33]$$

Si se define el parámetro,  $a$ , para explicar la proporcionalidad de la pérdida de glicerina con el agua generada, según:

$$O_G = a \cdot R_w \cdot V \quad [3.34]$$

Entonces, la expresión [3.33], se convierte en:

$$F_G = -R_G \cdot V + \frac{dn_G}{dt} + a \cdot R_w \cdot V = r \cdot V + \frac{dn_G}{dt} + 3 \cdot a \cdot r \cdot V \quad [3.35]$$

Simplificando la expresión se puede definir un nuevo parámetro,  $b$ , tal que:

$$b = 3 \cdot a \quad [3.36]$$

Teniendo en cuenta [3.36], la ecuación [3.35] se reduce a:

$$F_G = (1 + b) \cdot r \cdot V + \frac{dn_G}{dt} \quad [3.37]$$

De esta forma, el parámetro  $b$  ha de señalar la velocidad a la que se está perdiendo la glicerina, en relación a aquella que está desapareciendo por reacción, en cada instante de tiempo, en el transcurso de la esterificación. Por otro lado, el balance de materia para la colofonia (ecuación [3.25]), y las relaciones estequiométricas (ecuaciones [3.26] y [3.276]), determinan la variación de las cantidades de las especies del sistema.

Se utiliza el modelo cinético hiperbólico mostrado en la ecuación [3.15], para describir la velocidad de reacción; estimando el volumen como la suma ponderada de los volúmenes molares de los componentes en estado líquido del sistema, es decir, utilizando la ecuación [3.18]. Finalmente, para completar el sistema de ecuaciones, la conversión se expresa según las ecuaciones [2.2] y [2.3].

La ecuación [3.34] define al parámetro “ $b$ ” como la constante de proporcionalidad entre los caudales molares de vapor de agua generado en un instante determinado y la glicerina arrastrada por éste. Además, hay que tener en cuenta que el potencial de arrastre de este vapor tendrá una muy estrecha relación con la temperatura (Soltes y col., 1989). Se propone, por tanto, una expresión que defina al parámetro “ $a$ ” como función de la temperatura, tal que:

$$b = c + d \cdot T \quad [3.38]$$

Para poder utilizar el modelo definido para el reactor industrial es necesario, en primer lugar, determinar empíricamente el parámetro  $a$ , para lo que se ha realizado un ajuste múltiple, utilizando los datos experimentales de los ensayos 15, 28 y 20, en el programa informático Aspen Custom Modeler: se han fijado, como valores de los parámetros cinéticos, los obtenidos previamente en la discriminación de los diversos modelos cinéticos probados (ecuación [3.15]), para, de esta forma, estimar los parámetros que describen el arrastre de glicerina por el vapor de agua generado.

Aplicando el criterio de mínimos cuadrados, y resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales, tanto para los experimentos por separado como para los tres en conjunto, según el procedimiento de cálculo detallado en el apartado 2.6, se obtienen los resultados de la Tabla 3.42. Se encuentran diferencias notables en los parámetros determinados para la relación lineal del coeficiente empírico de arrastre “b” y la temperatura para cada ensayo de forma aislada, se obtienen pendientes de recta negativas, que predicen una relación inversa de la pérdida de glicerina con un incremento en la temperatura, algo que se ha podido comprobar que es erróneo mediante la experimentación realizada.

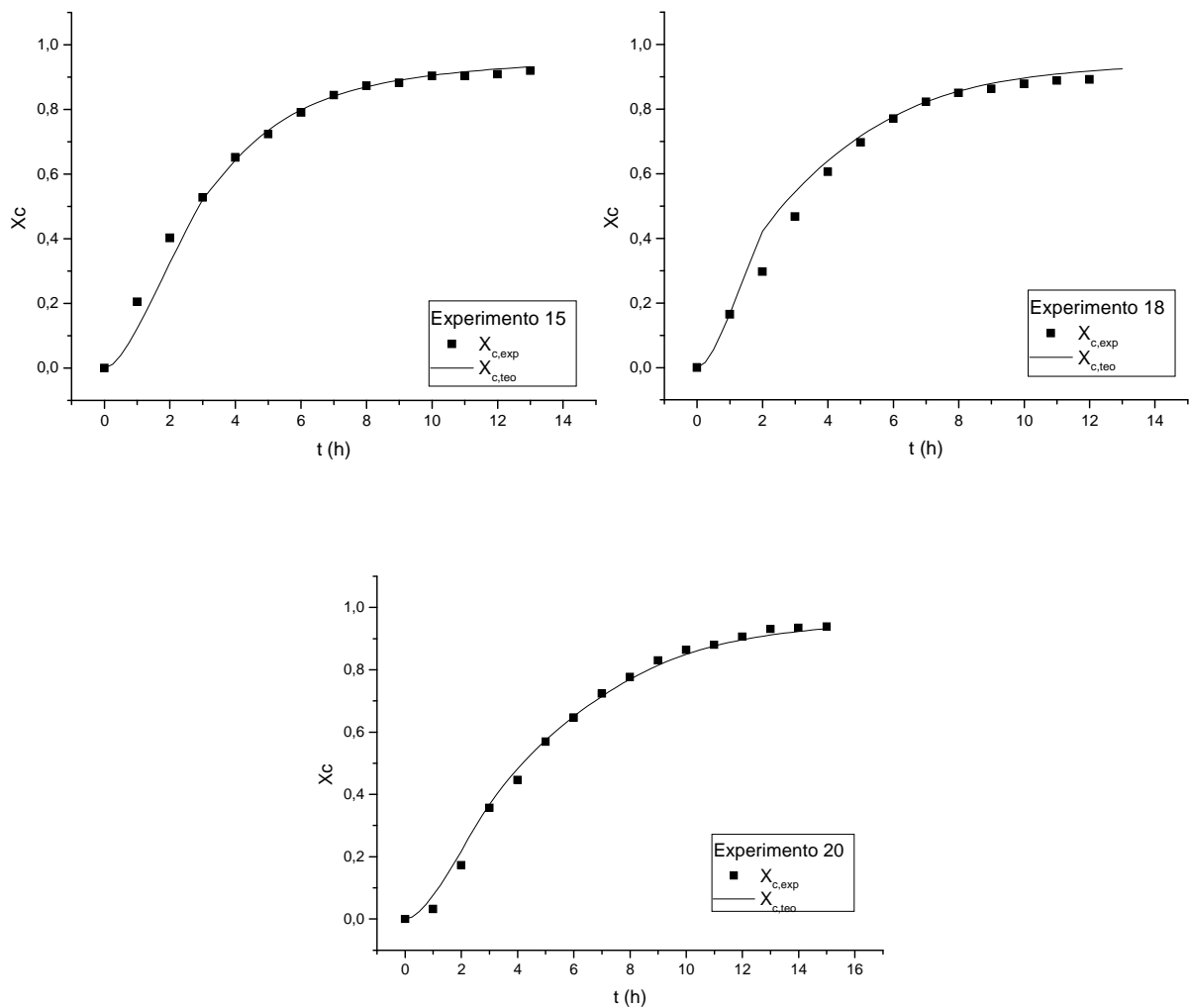
Los errores que acompañan la determinación de éstos parámetros por medio del ajuste son bastante grandes en relación al valor del propio parámetro. A la vista de que el ajuste de forma aislada no proporciona parámetros acompañados de errores menores, se utilizarán, en lo sucesivo, los valores paramétricos del ajuste de los tres experimentos de forma conjunta, comprobándose su validez por medio de simulación.

**Tabla 3.42.-** Parámetros c y d, relativos al arrastre de glicerina con vapor de agua, ajustados a los resultados experimentales.

Experimento	c	Error std.	d (1/°C)	Error std.
15	5,7	1,8	-0,022	0,007
18	-2,71	1,22	0,012	0,005
20	1,53	1,23	-0,006	0,005
<b>Conjunto</b>	-0,13	0,08	$9,40 \cdot 10^{-04}$	$7,30 \cdot 10^{-04}$

Utilizando Aspen Custom Modeler para resolver el sistema de ecuaciones no lineales que conforman el modelo de reactor que considera una operación semicontinua seguida de una discontinua, y teniendo, además, en cuenta las pérdidas de glicerina por arrastre de glicerina por el vapor de agua que se genera como producto de la reacción, se obtienen las simulaciones que se muestran en la Figura 3.25.

En la citada Figura 3.25, se puede observar la bondad del ajuste realizado con los valores determinados de los parámetros  $c$  y  $d$ , relativos al arrastre de glicerina con vapor de agua, así como la corrección de lo supuesto para proponer las expresiones [3.34] y [3.38]. En el intervalo de temperaturas estudiado, entre 220 °C y 275 °C, las pérdidas del polialcohol resultan estar directamente relacionadas con el caudal de agua generado y son, al mismo tiempo, función lineal de la temperatura, que aumenta con el tiempo según lo establecido por la rampa de calentamiento.



**Figura 3.25.-** Resultados de simulación de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, teniendo en cuenta las pérdidas de polialcohol por arrastre con el vapor de agua producido, en la operación industrial.

El parámetro  $b$ , según su definición, indica la velocidad a la que se pierde la glicerina del medio de reacción por arrastre por vapor en relación a aquella con que desaparece por transformación a triéster, en un instante determinado. Los valores obtenidos para el parámetro  $b$  resultan, en las condiciones de trabajo, entre 0,3 y 0,4, el primero para valores bajos de temperatura y el segundo aproximadamente en el máximo de la rampa aplicada. Esto se traduce en que, en la operación a escala industrial, alrededor del 20 o 25% de la cantidad de glicerina total alimentada no se va a aprovechar como reactivo para la obtención del triéster. Se ha observado que las pérdidas de glicerina en los experimentos llevados a cabo a escala de laboratorio, como es el caso del experimento 22, son mucho menores que las calculadas para la operación industrial (en torno al 3-5%).

Se comprueba la importancia de una adecuada programación de temperatura para minimizar las pérdidas por arrastre con vapor, sin perjudicar a la velocidad de reacción ni tampoco a la eliminación del agua generada. A tiempos bajos, la concentración de glicerina es mayor y puede darse el arrastre de forma importante, ya que también la velocidad de reacción, y con ella la de producción de agua, es máxima. A tiempos más altos, las concentraciones de reactivo serán pequeñas, en detrimento de la velocidad de reacción. Temperaturas más elevadas, pueden contrarrestar este efecto y, a su vez, favorecer la eliminación efectiva del agua producida. Una rampa con temperaturas moderadas al inicio del ciclo, lo suficientemente altas como para no impedir la salida del agua generada, y más elevadas a tiempos mayores puede permitir cumplir con estos dos objetivos, como es el caso del experimento 20. Las pérdidas son, en todo caso, lo suficientemente importantes como para tenerlas en consideración en la simulación de operaciones industriales, y paliar su efecto negativo sobre el grado de conversión final alcanzado utilizando alguna técnica que retenga la salida del reactivo o que favorezca su recuperación.

### 3.6. JUSTIFICACIÓN FENOMENOLÓGICA del MODELO CINÉTICO PROPUESTO

A la vista de los resultados experimentales obtenidos a lo largo de este trabajo, parece evidente que las reacciones de esterificación de colofonia con glicerina son bastante complicadas: altas concentraciones y temperaturas, largos tiempos de reacción, etc. Sin embargo, esto no parece muy razonable: deberían ser reacciones fáciles de llevar a cabo, relativamente rápidas, sólo limitadas por un posible equilibrio (que en estos casos se desplazaría por destilación del agua formada en la reacción), o por problemas estéricos, siguiendo una cinética de tipo potencial de orden 2, tal como ocurre en toda reacción de esterificación clásica, de acuerdo a la ecuación [3.39]:

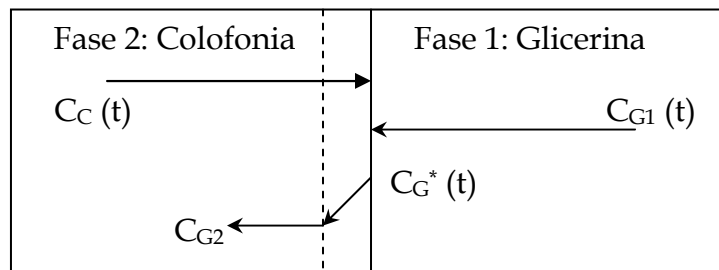
$$r = k \cdot C_C \cdot C_G \quad [3.39]$$

Un fenómeno que puede justificar los resultados experimentales obtenidos, es la existencia de un problema de fases, es decir, de solubilidad entre los propios reactivos. Los únicos datos que se han encontrado de dicha solubilidad (Ababi y Popa, 1957), así lo apuntan: la glicerina y la colofonia parecen ser solubles hasta una proporción equimolar. Para cumplir con la estequiometría de la reacción, debe alimentarse un mol de glicerina por cada tres moles de colofonia y se podría esperar que fueran solubles entre si. Sin embargo, los mismos autores afirman que, a medida que se forma resina (ésteres), la solubilidad cae drásticamente.

Por lo tanto, los prolongados tiempos de reacción parecen deberse a un problema de solubilidad. Es decir, hay más de una fase (alcohol, colofonia), y la forma de aumentar la velocidad de la reacción es aumentar la velocidad de transferencia entre fases ( $N_g$ ), o eliminarlas.

La glicerina se disuelve en la colofonia hasta una concentración de saturación desconocida, pero pequeña, de modo que únicamente la glicerina

disuelta en la fase colofonia es la que reacciona, según se muestra en la Figura 3.26. Esta suposición se ve reforzada, tal como se ha establecido en el apartado 3.3 del presente capítulo, por el hecho de que apenas se detectan concentraciones apreciables de mono- y diéster. Parece, por lo tanto, que una vez la glicerina se disuelve, forma el monoéster, que es mucho más soluble que la propia glicerina en colofonia, por lo que la reacción se completa, dando diéster, también más soluble en la colofonia, que reacciona para dar el triéster, rápidamente.



- $C_C$ : Concentración de colofonia en el sistema, variable con el tiempo
- $C_{G1}$ : Concentración de glicerina en el sistema, variable con el tiempo
- $C_G^*$ : Concentración de glicerina en la interfase, solubilidad de glicerina en colofonia. Depende sólo de la temperatura de operación.
- $C_{G2}$ : Concentración de glicerina en la Fase 2 (colofonia)

**Figura 3.26.-** Esquema del sistema bifásico entre los reactantes del sistema

La concentración de glicerina que aparece ( $C_G$ ) tanto en el modelo hiperbólico, ecuación [3.15], como en la ecuación [3.39], no es el valor real, esto es, la cantidad de glicerina añadida en el sistema ( $C_{G1}$ ), en cada experimento, sino que se corresponde a la concentración de glicerina que está reaccionando, que no es más que la concentración de glicerina disuelta ( $C_{G2}$ ). Así, la ecuación cinética, que teóricamente describe la reacción objeto de estudio, es la que se muestra en la ecuación [3.40]:

$$r = k \cdot C_C \cdot C_{G2} \quad [3.40]$$

A partir de la citada expresión [3.40], ecuación genérica que macroscópicamente describe reacciones de esterificación, puede obtenerse el modelo hiperbólico propuesto, [3.15], modelo que, desde un punto de vista meramente estadístico, es el que mejor se ha ajustado a los datos experimentales obtenidos (Tablas 3.2 a 3.14), tal como se ha justificado en puntos anteriores de este trabajo. Para ello, hay que tener en cuenta la relación entre  $C_{G2}$  y la solubilidad de la glicerina en colofonia ( $C_G^*$ ), lo cual es función del coeficiente de transporte de glicerina desde una fase a otra, estableciéndose una fuerza impulsora, de acuerdo a la ecuación [3.41]:

$$N_G = K_C \cdot a \cdot (C_G^* - C_{G2}) \quad [3.41]$$

Si el valor de  $K_C \cdot a$  es elevado (lo cual supone una velocidad de transporte elevada) y esa parece ser la situación, ya que se ha comprobado, tal como se muestra en las Figuras 3.9 y 3.14, que la velocidad con la que se agita el medio de reacción no influye en las constantes cinéticas ni tampoco en la velocidad de reacción, entonces se puede establecer la siguiente aproximación:

$$C_G^* \approx C_{G2} \quad [3.42]$$

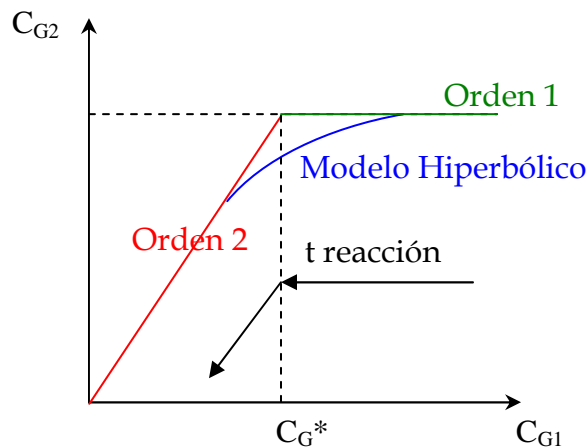
Esta situación parece mantenerse hasta un punto en el cual la glicerina en el sistema,  $C_{G1}$ , comienza a agotarse (por el propio transcurrir de la reacción). Esto tiene lugar cuando su valor es inferior al de  $C_G^*$ ; a partir de dicho punto, la  $C_{G2}$  decaerá con el tiempo de reacción, variando, respecto de la concentración de glicerina en el sistema ( $C_{G1}$ ), de la forma que se muestra en la Figura 3.27. De la citada Figura, puede deducirse la expresión [3.43]:

$$C_{G2} = \frac{C_G^* \cdot C_{G1}}{C_G^* + C_{G1}} \quad [3.43]$$

Sustituyendo la ecuación [3.43] en la expresión [3.40], se obtiene la ecuación [3.44], que equivale al modelo cinético de tipo hiperbólico propuesto para explicar la reacción objeto de estudio, ya que es el que mejores resultados de ajuste a los datos experimentales ha proporcionado entre los modelos probados.

$$r = k \cdot C_C \cdot \frac{C_G^* \cdot C_{G1}}{C_G^* + C_{G1}} = \frac{k_1 \cdot C_C \cdot C_{G1}}{1 + K_2 \cdot C_{G1}} \quad [3.44]$$

Siendo:  $k = k_1$  y  $K_2 = \frac{1}{C_G^*}$ .



**Figura 3.27.-** Evolución de la concentración de glicerina disuelta en la fase colofonia, con respecto a la concentración de glicerina en el sistema

Tal como puede observarse en la citada Figura 3.27, al comenzar la reacción de esterificación, la concentración de glicerina en el sistema es elevada. Así, en estas condiciones, cuando el valor de concentración de glicerina en el sistema es superior a la concentración máxima de solubilidad de glicerina en colofonia ( $C_G^*$ ), la concentración de glicerina ( $C_G$ ) puede asumirse constante (e igual al valor de  $C_G^*$ ), y el modelo propuesto [3.40] puede simplificarse, resultando una ecuación de tipo potencial de orden 1, ecuación [3.45].

Si la citada hipótesis fuese correcta, la glicerina no se encontraría totalmente disuelta en colofonia, sino que existiría una fase dispersa formada por la glicerina, detectándose poros en el correspondiente análisis microscópico (por las técnicas que fueron ya descritas en el capítulo 2 del presente Trabajo), cumpliéndose la igualdad de la ecuación [3.45].

$$\text{Si } C_G > C_G^* \Rightarrow C_G \approx C_G^* \Rightarrow r = k_1^* \cdot C_C \Rightarrow \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k_1^* \cdot (1 - X_c) \quad [3.45]$$

Por otro lado, una vez que el valor de concentración de glicerina es inferior a la concentración máxima de solubilidad de glicerina en colofonia ( $C_G^*$ ), la concentración de glicerina decae progresivamente con el tiempo de reacción. A su vez, las variables concentración inicial de colofonia ( $C_{C0}$ ), así como la relación entre los reactantes ( $M$ ), influyen en el proceso, de igual forma que ocurre en una reacción de cinética de orden 2, resultando la ecuación [3.46]. En estas condiciones, sólo se detectaría una única fase (fase continua) en la cual la glicerina restante se encontraría totalmente disuelta en la colofonia.

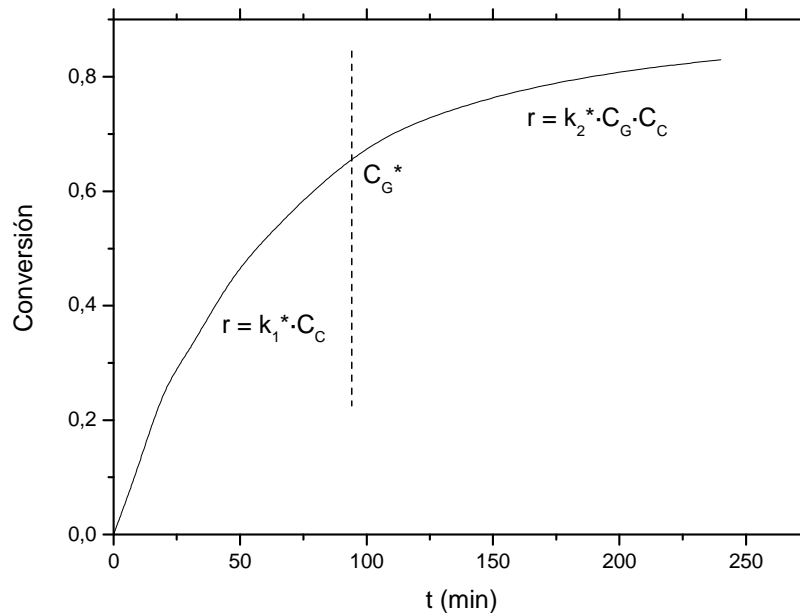
$$\begin{aligned} \text{Si } C_G < C_G^* \Rightarrow C_G = f(t) \Rightarrow r = k_2^* \cdot C_G \cdot C_C \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k_2^* \cdot C_{C0} (1 - X_c) \cdot \left( M - \frac{1}{3} X_c \right) \end{aligned} \quad [3.46]$$

Además, si esta hipótesis es correcta, tendría que existir un punto ( $C_G^*$ ), que coincidiría con la transición brusca de fases anteriormente detallada, a partir del cual la cinética que describe la reacción pasaría de ser de tipo potencial de primer orden, descrita por la ecuación [3.45], a una cinética potencial de segundo orden, tal como se muestra en la Figura 3.28, estableciéndose las igualdades anteriormente indicadas. Asimismo, el cociente entre las constantes  $k_1^*$  y  $k_2^*$  sería igual a la concentración máxima de glicerina en colofonia ( $C_G^*$ ), según la expresión [3.47].

$$k_1^* \approx k_2^* \cdot C_G^* \quad [3.47]$$

A su vez, la constante cinética,  $k_2^*$  mostrada en la ecuación [3.46], sería similar a la obtenida para el modelo cinético de orden 2 estudiado en el apartado 3.4.2.

El modelo hiperbólico es, por lo tanto, una situación intermedia entre los dos modelos potenciales mostrados en las ecuaciones [3.45] y [3.46]. Este es un modelo empírico capaz de ajustarse a los datos experimentales obtenidos tanto con un exceso de glicerina (sistema bifásico) como con la glicerina disuelta.



**Figura 3.28.-** Diagrama de la evolución de la conversión de colofonia con el tiempo de reacción, descrita según las hipótesis supuestas

Surge, para comprobar la hipótesis planteada, la necesidad de estudiar la posible segregación de fases determinando la solubilidad real de la glicerina en colofonia, observando microscópicamente, por distintas técnicas, el número de fases existentes en muestras preparadas a tal efecto.

Para ello, se han empleado los métodos experimentales y de análisis adecuados, descritos en el capítulo anterior (se va a recurrir a técnicas microscópicas, congelando rápidamente las muestras en aire líquido y luego observándolas, en primer lugar, por Microscopía Óptica -MO-, y, posteriormente, por Microscopía Electrónica de Barrido -SEM-, para observar el número de fases del sistema.

Ante el hecho de la confirmación de la fenomenología descrita, se ha planteado llegar finalmente a determinar la curva de solubilidad de glicerina en colofonia en función de la temperatura, y poder describir los fenómenos que están teniendo lugar en el medio de reacción.

En primer lugar, se llevó a cabo una experimentación, con el fin de determinar la solubilidad de glicerina en colofonia (solubilidad en condiciones iniciales de reacción, esto es, con un avance despreciable de la reacción), que consiste en mezclas de colofonia y glicerina en las que se van modificando las concentraciones de ambas sustancias y la temperatura. A partir de los resultados obtenidos en la observación de la existencia de una o dos fases, se determina la curva de solubilidad de glicerina en colofonia en función de la temperatura. Posteriormente, y, para contrastar los resultados obtenidos, serán analizadas distintas muestras, agrupadas de la forma que se indica:

a) Por un lado, se analizan diversas muestras procedentes de experimentos cuya fase inicial o fase continua se compone de una mezcla al 50 % w/w en colofonia y triéster, ya que la citada mezcla puede asemejarse al medio de reacción al 50% de conversión. Se varía la concentración de glicerina añadida, así como la temperatura, de forma análoga a la determinación de la curva de solubilidad de colofonia en glicerina, es decir, en condiciones prácticamente “iniciales” en las que apenas se ha dejado progresar a la reacción.

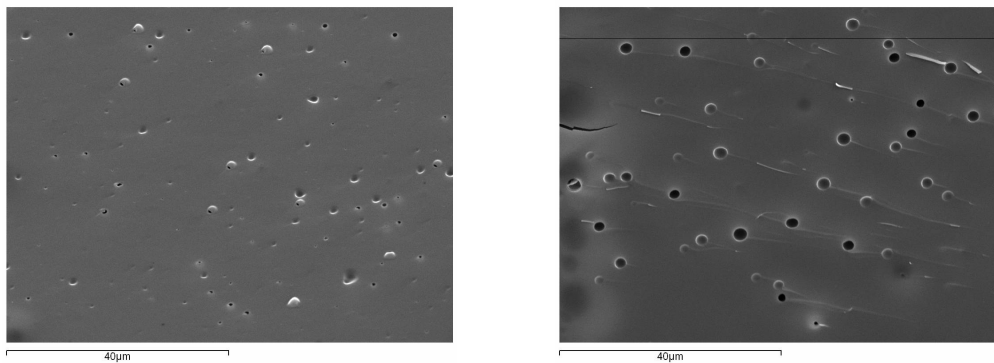
2.- Por otro lado, se realiza el estudio de solubilidad de las especies reactantes en el medio de reacción, por lo que se analizan, por las mismas técnicas microscópicas, las muestras, obtenidas a partir de los experimentos realizados para estudiar la cinética de la reacción (Tabla 3.1), recogidas en aire líquido.

### **3.6.1.- Solubilidad de Colofonia en Glicerina (condiciones iniciales de velocidad de reacción)**

Para determinar la curva de solubilidad de glicerina en colofonia se han realizado experimentos en los que, para una cantidad fijada de colofonia (100 g), se ha variado la cantidad de glicerina adicionada y la temperatura. En principio, las pruebas han sido realizadas adicionando cantidades iniciales de glicerina entre 0,5 y 5 % (w/w), siguiendo el procedimiento experimental indicado en el Apartado 2.5.2 del presente trabajo. A partir de dichos resultados, se puede construir la curva de solubilidad representando la cantidad de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia, 100 gramos) disuelta en colofonia, para cada temperatura.

Posteriormente, tras analizar las muestras por microscopía, se han programado nuevos experimentos, para realizar observaciones que acoten más los intervalos de concentración de glicerina en que solo hay una fase. Estos experimentos han sido todos ellos repetidos dos o tres veces, a temperaturas entre 240 y 270 °C, que son las temperaturas de operación usuales en la industria para la reacción de esterificación. A temperaturas inferiores a 240 °C, la velocidad de reacción disminuye considerablemente mientras que, a temperaturas superiores a 270 °C, la glicerina se pierde por evaporación y la colofonia pierde parte de su acidez por la reacción competitiva e indeseada de la descarboxilación, con la consiguiente pérdida de propiedades del producto (color y punto de reblandecimiento). En la Tabla 3.43 se recogen las condiciones de operación de los experimentos realizados.

Por otra parte, es necesario resaltar que las muestras fueron tomadas en aire líquido con el objeto de “congelar” el estado de la mezcla de glicerina y colofonia a la temperatura de reacción. De este modo se evita que durante el enfriamiento de la muestra hasta la temperatura ambiente tenga lugar un proceso de mayor segregación de fases respecto a la que se presenta en condiciones de reacción o a altas temperaturas, con la posibilidad de falseamiento de los resultados. No obstante, algunas de las muestras fueron también recogidas a temperatura ambiente para comparar las posibles diferencias entre ambos procedimientos. En la Figura 3.29 se puede comparar las imágenes tomadas del análisis por SEM de las muestras recogidas en aire líquido y a temperatura ambiente del experimento denominado “32-7”. Como se puede apreciar en dicha figura, en la muestra recogida a temperatura ambiente se observan poros de mayor tamaño que la recogida en aire líquido, lo cual indica que se ha producido una mayor segregación de las fases, y que existe la posibilidad de falsear los resultados obtenidos.



a) Muestra en aire líquido

b) Muestra a temperatura ambiente

**Figura 3.29.-** Análisis por SEM de las muestras del experimento 32-7.

En las Tablas 3.44 a 3.53 se muestran los resultados obtenidos del análisis de las muestras por Microscopía Óptica (MO) y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de las diversas muestras analizadas para construir la curva de solubilidad,  $C_G^*$ , de glicerina en colofonia.

**Tabla 3.43.-** Condiciones de operación de las pruebas de solubilidad en condiciones iniciales de reacción. Masa inicial de colofonia: 100 g.

Experimento	T (°C)	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)
29-1 ; 29-2 ; 29-3; 29-4; 29-5; T29-6	240	0,4 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5
30-1 ; 30-2 ; 30-3 ; 30-4	245	0,5 ; 0,75 ; 0,1 ; 1,5
31-1 ; 31-2	247	1,3 ; 1,5
32-1 ; 32-2 ; 32-3 ; 32-4 ; 32-5 ; 32-6 ; 32-7 ; 32-8 ; 32-9 ; 32-10 ; 32-12 ; 32-13 ; 32-14	250	0 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5 ; 1,6 ; 1,7 ; 1,9 2,2 ; 2,4
33-1 ; 33-2	253	2 ; 2,4
34-1 ; 34-2 ; 34-3 ; 34-4 ; 34-5 ; 34-6	255	2; 2,5 ; 2,7 ; 3 ; 3,5 ; 4
35-1 ; 35-2	257	3,3 ; 3,7
36-1 ; 36-2 ; 36-3 ; 36-4 ; 36-5 ; 36-6 ; 36-7 ; 36-8	260	2,5 ; 3 ; 4 ; 4,1 ; 4,2 ; 4,3 ; 4,5 ; 5
37-1 ; 37-2	265	3,9 ; 4
38-1 ; 38-2 ; 38-3 ; 38-4 ; 38-5 ; 38-6 ; 38-7	270	2,5 ; 3 ; 4 ; 4,2 ; 4,5 ; 4,7 ; 5

**Tabla 3.44.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 240°C.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
29-1	0,4	Sin poros	Sin poros
29-2	0,5	Sin poros	Poros
29-3	1	Poros	Poros
29-4	1,5	Poros	Poros
29-5	2	Poros	Poros
29-6	2,5	Poros	Poros

**Tabla 3.45.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 245°C

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
30-1	0,5	Sin poros	Sin poros
30-2	0,75	Sin poros	Sin poros
30-3	0,1	Sin poros	Poros
30-4	1,5	Poros	Poros

**Tabla 3.46.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 247°C

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
31-1	1,3	Sin poros
31-2	1,5	Poros

**Tabla 3.47.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 250°C

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
32-1	0	Sin poros	Sin poros
32-2	1	Sin poros	Sin poros
32-3	1,5	Sin poros	Sin poros
32-4	2	Sin poros	Poros
32-5	2,5	Poros	Poros
32-6	3	Poros	Poros
32-7	4	Poros	Poros
32-8	5	Poros	Poros
32-9	1,6	Poros	Poros
32-10	1,7	Poros	Poros
32-11	1,8	Poros	Poros
32-12	1,9	Poros	Poros
32-13	2,2	Poros	Poros
32-14	2,4	Poros	Poros

**Tabla 3.48.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 253°C

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
33-1	2	Sin poros	Sin poros
33-2	2,4	Poros	Poros

**Tabla 3.49.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 255°C

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
34-1	2		Sin poros
34-2	2,5	Sin poros	Sin poros
34-3	2,7	Sin poros	Poros
34-4	3	Sin poros	Poros
34-5	3,5	Poros	Poros
34-6	4	Poros	Poros

**Tabla 3.50.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 257°C

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
35-1	3,3	Sin Poros	Sin poros
35-2	3,7	Poros	Poros

**Tabla 3.51.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 260°C

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
36-1	2,5	Sin poros	Sin poros
36-2	3	Sin poros	Sin poros
36-3	4	Sin poros	Sin poros
36-4	4,1	Sin poros	Sin poros
36-5	4,2	Sin poros	Poros
36-6	4,3	Poros	Poros
36-7	4,5	Poros	Poros
36-8	5	Poros	Poros

**Tabla 3.52.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 265°C.

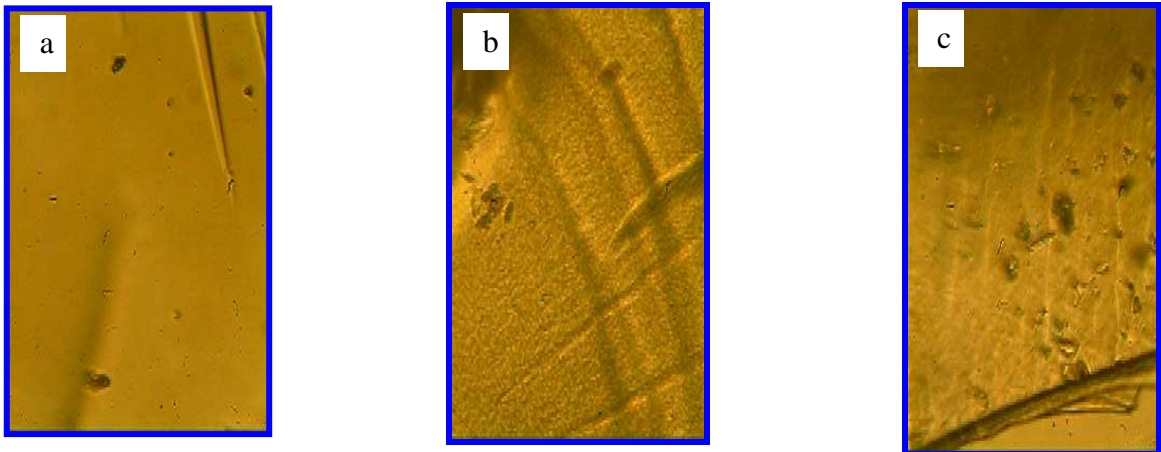
Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
37-1	3,9	Sin Poros	Sin Poros
37-2	4	Poros	Poros

**Tabla 3.53.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos realizados a 270°C.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
38-1	2,5	Sin poros	Sin poros
38-2	3	Sin poros	Sin poros
38-3	4	Sin poros	Sin poros
38-4	4,2	Sin poros	Poros
38-5	4,5	Poros	Poros
38-6	4,7	Poros	Poros
38-7	5	Poros	Poros

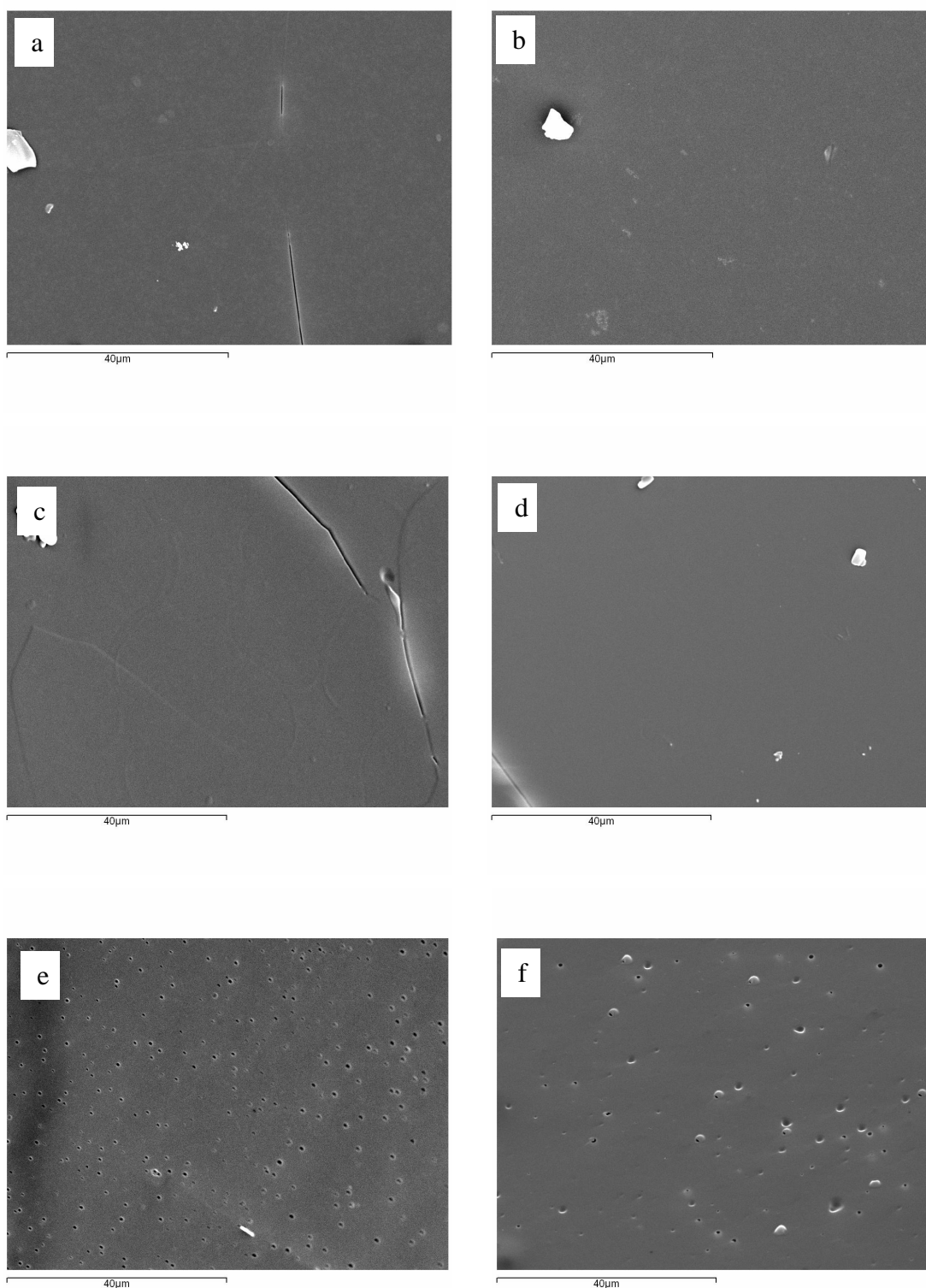
La técnica MO permite tomar fotos de las muestras hasta 1000 aumentos, de modo que esta técnica ha sido empleada para determinar el intervalo de muestras en las que se puede encontrar el límite de solubilidad de la glicerina.

Las muestras elegidas son posteriormente analizadas por SEM, técnica que proporciona imágenes con un mayor aumento (1500x), elevada resolución y gran amplitud de campo. En las Figuras 3.30 y 3.31 se muestran algunas de las fotografías obtenidas tanto por MO como por SEM.



**Figura 3.30.-** Análisis por MO del experimento 36 (260 °C).

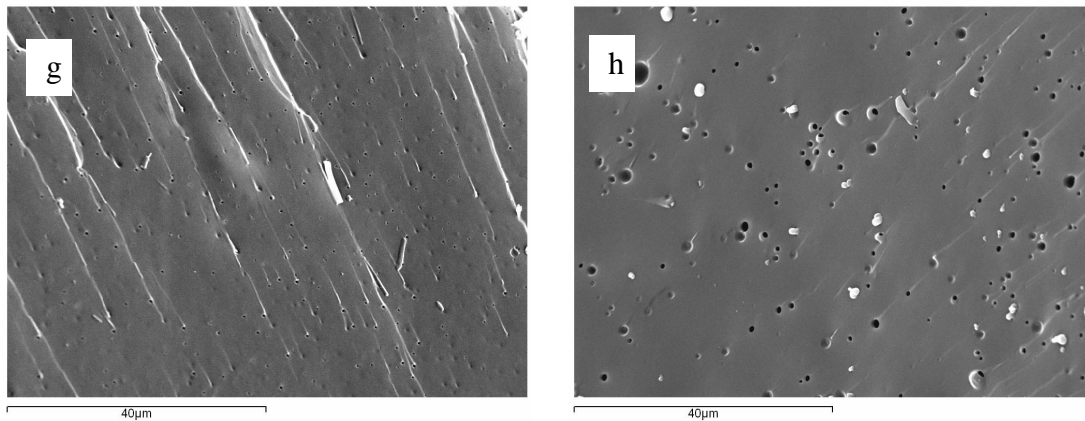
a) % glicerina añadida: 4,3 % (w/w); b) 4,5 % glicerina inicial y c) 5 %.



**Figura 3.31.-** Análisis por SEM de las muestras del experimento T36 (260 °C).

Cantidad Glicerina inicial añadida (% w/w):

a) 2,5 %; b) 3 %.; c) 4 %; d) 4,1 %; e) 4,2 % y f) 4,3 %.



**Figura 3.31 (continuación).**- Análisis por SEM de las muestras del experimento 36 (260 °C). Cantidad Glicerina inicial añadida (% w/w): g) 5,5 % y h) 5 %.

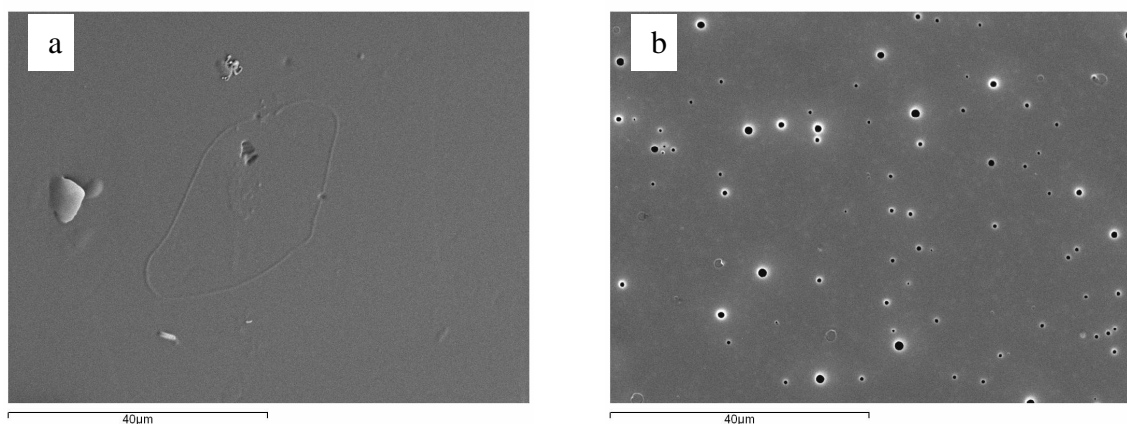
En las citadas Figuras 3.30 y 3.31, el límite de solubilidad de glicerina en colofonia lo marca el punto en el cual deja de observarse una única fase homogénea, esto es, sin la presencia de poros, para apreciarse, según se aumenta la cantidad de glicerina añadida, poros (que equivale a la presencia de glicerina no disuelta en el seno del sistema).

Así, en la Figura 3.30, puede observarse, para muestras del experimento número 36 (260 °C), analizada por MO, la evolución de las fases del sistema con la cantidad de glicerina añadida; para el citado experimento, cuando la cantidad de glicerina añadida es superior al 4,3 % (% w/w referido a masa de colofonia inicial), aproximadamente, se aprecian poros.

Esto indica que la glicerina, cuando se adiciona en cantidades superiores al 4,3 %, no se solubiliza en colofonia a la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento, 260 °C en este caso.

Aproximado el límite de solubilidad por la técnica MO, la siguiente etapa en el estudio, según lo detallado en el apartado 2.5.2, es repetir, para acotar y afinar el límite de solubilidad, el análisis mediante la técnica microscópica SEM, pues los resultados, como ya se ha comentado a lo largo de este trabajo, son más fiables que los obtenidos por MO. Así, en la Figura 3.31, se muestra la evolución de las fases, para el mismo experimento: según el análisis por SEM, el límite de solubilidad, para el citado caso (260 °C) estaría comprendido entre el 4,1% y el 4,2 %, por lo que el valor de  $C_G^*$ , para dichas condiciones, estaría comprendido entre dichos valores.

Asimismo, en la Figura 3.32, se muestra el límite de solubilidad para algunos de los experimentos llevados a 270 °C (temperatura a la que normalmente se suele emplear en el proceso a escala industrial), y analizados por SEM: en este caso, tal como puede apreciarse, la transición de una única fase, continua (sin poros), a un sistema bifásico, tiene lugar, a la citada temperatura, para una concentración de glicerina en el sistema de, aproximadamente, 4,2 %, porcentaje en peso referido a la colofonia inicial. Dicho valor se correspondería con el de  $C_G^*$  en las citadas condiciones.



**Figura 3.32.-** Obtención del límite de solubilidad a 270 °C (experimento 38). Cantidad Glicerina inicial añadida (% w/w): a) 4 % y b) 4,2 %.

### Determinación de la curva de solubilidad

De acuerdo a los resultados obtenidos, mostrados en las diversas tablas y figuras anteriores, se pueden determinar los límites de solubilidad de glicerina en colofonia a las distintas temperaturas probadas. Los citados límites o intervalos de solubilidad, obtenidos por la técnica SEM, se resumen en la Tabla 3.54. El límite inferior indica el porcentaje menor de glicerina adicionado a la muestra con el cual no aparecen poros, mientras que el límite superior indica el porcentaje en el que ya se observan poros.

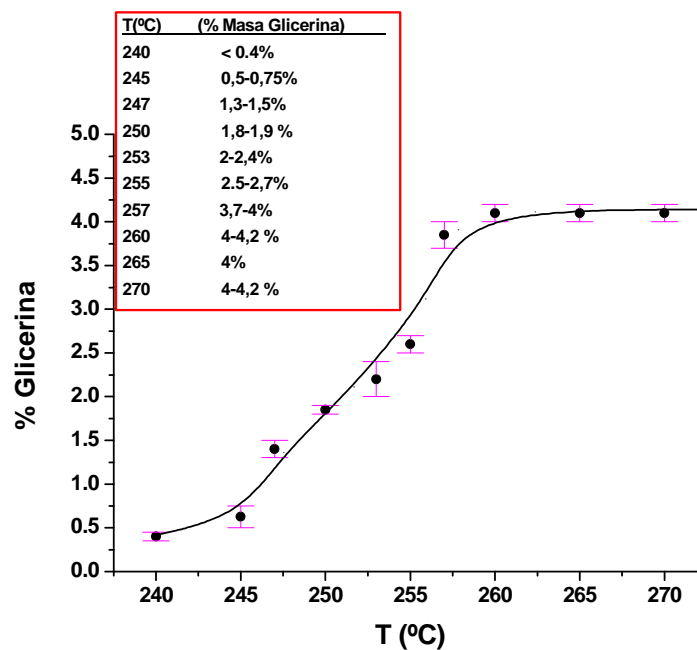
**Tabla 3.54.-** Intervalos de solubilidad de glicerina en colofonia a distintas temperaturas, obtenidos por Microscopía SEM

TEMPERATURA (°C)	INTERVALOS de SOLUBILIDAD ( % Masa glicerina)
240	< 0,4
245	0,5 - 0,75
247	1,3 - 1,5
250	1,8 - 1,9
253	2,0 - 2,4
255	2,5 - 2,7
257	3,7 - 4,0
260	4,0 - 4,2
265	> 4,0
270	4,0 - 4,2

A partir de los datos de la Tabla 3.54, obtenidos del análisis, por SEM, de las muestras (experimentos de la Tabla 3.43), se ha construido la curva de solubilidad, representando el porcentaje de glicerina disuelta en colofonia a cada temperatura, según se muestra en la Figura 3.33.

Como se puede observar en dicha figura, para cada temperatura se ha indicado el intervalo de porcentaje de glicerina en el cuál se encuentra el límite de solubilidad.

Así, el límite inferior indica que la masa de glicerina adicionada se ha disuelto en la colofonia a dicha temperatura (muestra sin poros) mientras que el límite superior indica que la masa de glicerina añadida a la colofonia no se ha disuelto (muestra con poros). Es necesario indicar que los resultados proporcionados por el análisis por Microscopia Óptica, debido al menor número de aumentos, son muy altos, puesto que, al contrario que los resultados obtenidos por SEM, la MO no es capaz de detectar poros cuando la cantidad de glicerina adicionada es baja.



**Figura 3.33.-** Curva de solubilidad de glicerina en colofonia a distintas temperaturas determinada a partir del análisis por SEM

La fracción de glicerina que se disuelve en colofonia, hasta una determinada concentración de saturación ( $C_G^*$ ), es la que se corresponde a la que queda por debajo de la curva de saturación mostrada anteriormente en la Figura 3.33. Existe otra fracción de la glicerina añadida al sistema que no se disuelve en colofonia, y, por lo tanto, no puede intervenir en la reacción: forma otra fase, dispersa y detectada por la presencia de poros, que es la cantidad que queda por encima de la curva de saturación hasta la cantidad añadida a la colofonia al comienzo de la reacción. Según esta explicación, la velocidad de reacción depende de la solubilidad entre los dos reactantes, lo cual justifica las particularidades de esta reacción de esterificación (altas concentraciones, elevadas temperaturas, largos tiempos de reacción) y que la diferencian de reacciones de esterificación en una sola fase.

Por último, y, según la tendencia mostrada en la citada Figura 3.33, la solubilidad de la glicerina en la colofonia va aumentando con la temperatura hasta alcanzar temperaturas próximas a 260 °C, donde se llega a un valor asintótico. Una posible explicación es que a estas temperaturas (temperaturas típicas de operación en la industria de esta reacción de esterificación) la glicerina comience a evaporarse, complicando el equilibrio entre fases, pues empieza a tener una concentración apreciable también en fase vapor, tal como se ha dado cuenta en el apartado 3.4 del presente trabajo.

### **3.6.2.- Solubilidad de Glicerina en la mezclas de Colofonia y Triéster**

Una vez determinada la solubilidad de glicerina en colofonia, se va a estudiar cómo se encuentra afectada dicha solubilidad en un medio que simula el medio de reacción, es decir, en presencia de triéster. Para ello, se va a determinar la curva de solubilidad de glicerina en mezclas que se componen del 50 % (porcentaje en peso referido a masa de colofonia inicial) de colofonia y 50 % (w/w) de triéster.

Para determinar la curva de solubilidad de glicerina en la mezcla, se ha seguido el mismo procedimiento que en el punto anterior, y que fue detallado en el apartado 2.5 del presente trabajo. Para una cantidad fijada de mezcla compuesta por colofonia y triéster (100 g), se ha variado la cantidad de glicerina adicionada, entre 0,5 y 5 % (w/w), y la temperatura, entre 240 °C y 270 °C. Posteriormente, las muestras de los diversos experimentos realizados, que se muestran en la Tabla 3.55, se analizan por SEM para conocer la distribución de fases y, construir, de esta forma, la curva de solubilidad, en la que se muestran los límites de solubilidad de glicerina en la mezcla colofonia - triéster.

Los resultados se muestran, de una forma similar al punto anterior, en las Tablas 3.56 a 3.63. Asimismo, en la Figura 3.34, se muestra la distribución de fases para el experimento de la serie 46, llevado a cabo a 270 °C: la transición de la fase heterogénea (con poros) a la fase continua, u homogénea, marca el límite de solubilidad de la glicerina en la mezcla. Procediendo de igual forma para el resto de muestras, se obtienen los datos de solubilidad que se resumen en la Tabla 3.64 y se construye la curva de solubilidad de glicerina en la mezcla de colofonia y triéster. En la Figura 3.35 se muestra la curva de solubilidad de la glicerina en la mezcla compuesta por colofonia y triéster al 50%. La tendencia de la curva es la misma que la que se obtuvo para el estudio de la solubilidad de glicerina en colofonia, lo cual, indica, además de que coexistan dos fases en las zonas que quedan por debajo de la curva de saturación, que el medio de reacción, a priori, no parece alterar la solubilidad de la glicerina, en contraposición a lo descrito por Ababi y Popa, (1957). Para comprobar esta hipótesis, en el siguiente apartado se plantea el estudio de la solubilidad de la glicerina en el medio de reacción (con otras especies que incluyen, además del triéster, pequeñas cantidades de mono- y di-éster, y otros posibles productos de descarboxilación y otras reacciones secundarias) que pudieran afectar a la solubilidad de la citada especie, repercutiendo, de forma muy significativa, tal como se ha ido justificando a lo largo del trabajo, en la velocidad de la reacción de esterificación.

**Tabla 3.55.-** Condiciones de operación de las pruebas de solubilidad de glicerina en mezclas colofonia - triéster.

Masa inicial de colofonia: 50 g. Masa inicial de triéster: 50 g.

Experimento	T (°C)	Masa de glicerina (% en base a masa de la mezcla inicial)
39-1 ; 39-2 ; 39-3	240	0,3 ; 0,35 ; 0,4
40-1 ; 40-2 ; 40-3	245	0,6 ; 0,62 ; 0,7
41-1 ; 41-2	247	0,9 ; 1
42-1 ; 42-2 ; 42-3	250	1,5 ; 1,9 ; 2,1
43-1 ; 43-2 ; 43-3	255	2,5 ; 2,4 ; 3
44-1 ; 44-2 ; 44-3 ; 44-4	260	3,5 ; 3,8 ; 4,1 ; 4,2
45-1 ; 45-2	265	4,2 ; 4,3
46-1 ; 46-2 ; 46-3	270	4 ; 4,5 ; 4,7

**Tabla 3.56.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 39.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
39-1	0,3	Sin poros	Sin poros
39-2	0,35	Sin poros	Sin poros
39-3	0,4	Poros	Poros

**Tabla 3.57.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 40.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
40-1	0,6	Sin poros	Sin poros
40-2	0,62	Sin poros	Poros
40-3	0,7	Poros	Poros

**Tabla 3.58.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 41.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
41-1	0,9	Sin poros
41-2	1	Poros

**Tabla 3.59.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 42.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
42-1	1,5	Sin poros	Sin poros
42-2	1,9	Poros	Poros
42-3	2,1	Poros	Poros

**Tabla 3.60.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 43.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
43-1	2,5	Sin poros	Sin poros
43-2	2,4	Sin poros	Sin poros
43-3	3	Poros	Poros

**Tabla 3.61.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 44.

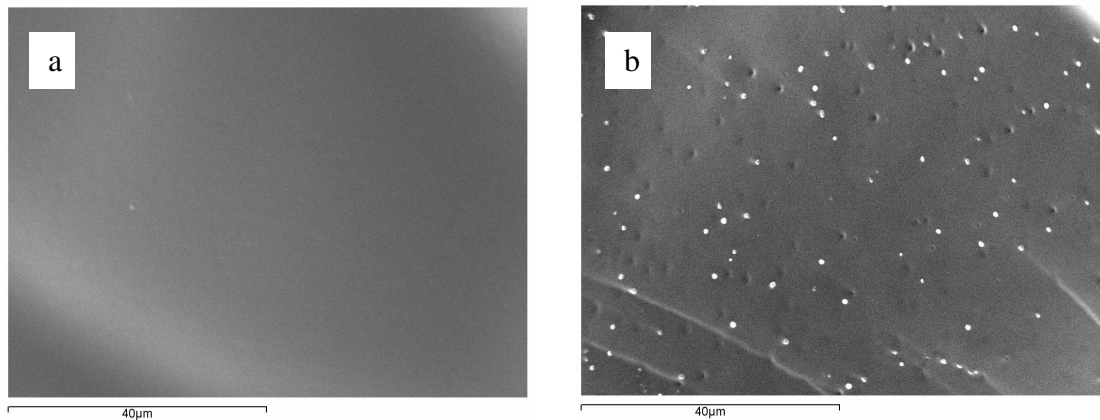
Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
44-1	3,5	Sin poros	Sin poros
44-2	3,8	Sin poros	Sin poros
44-3	4,1	Sin poros	Poros
44-4	4,2	Poros	Poros

**Tabla 3.62.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 45.

Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
45-1	4,2	Sin Poros	Sin poros
45-2	4,3	Poros	Poros

**Tabla 3.63.-** Resultados de los análisis por microscopía óptica y de barrido (SEM) de los experimentos de la serie 46.

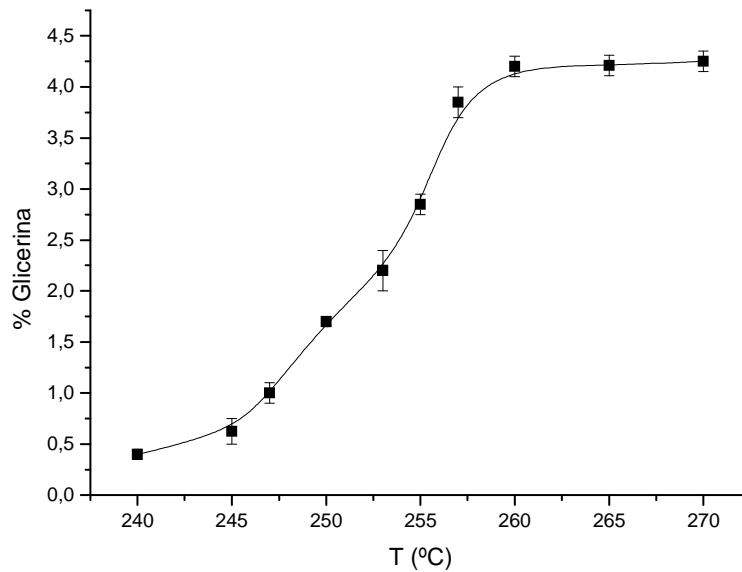
Experimento	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)	Resultados por MO (1000 aumentos)	Resultados por SEM (1500 aumentos)
46-1	4	Sin poros	Sin poros
46-2	4,5	Poros	Poros
46-3	4,7	Poros	Poros



**Figura 3.34.-** Obtención del límite de solubilidad a 270 °C (experimento 46). Cantidad Glicerina inicial añadida (% w/w) a la mezcla: a) 4 % y b) 4,5 %.

**Tabla 3.64.-** Intervalos de solubilidad de glicerina en mezclas de colofonia y tri-éster a distintas temperaturas, obtenidos por Microscopía SEM

TEMPERATURA (°C)	INTERVALOS de SOLUBILIDAD (% Masa glicerina)
240	< 0,4
245	0,62 - 0,70
247	1,0 - 1,1
250	1,7 - 1,8
255	2,8 - 2,9
260	4,1 - 4,2
265	4,2 - 4,3
270	4,2 - 4,3



**Figura 3.35.-** Curva de solubilidad de glicerina en mezclas de colofonia y triéster (al 50 % w/w) a distintas temperaturas, determinada a partir del análisis por SEM

### **3.6.3.- Solubilidad de Glicerina en Colofonia, con reacción química**

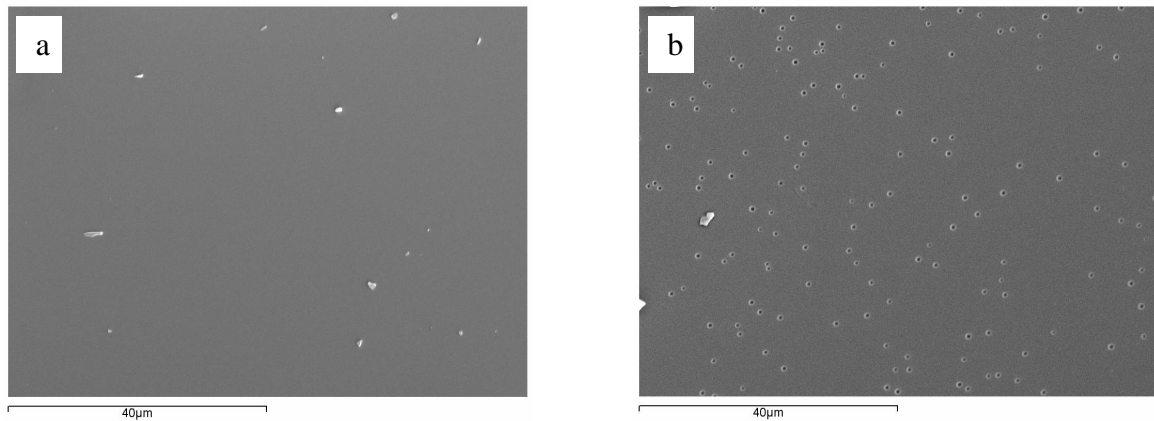
Una vez determinada la solubilidad de glicerina en colofonia, se va a estudiar cómo se encuentra afectada dicha solubilidad en el medio de reacción, es decir, en presencia de mono-, di- y triéster, y otras sustancias productos de reacciones no deseadas. El objetivo, por lo tanto, es la cuantificación de la concentración de glicerina disuelta,  $C_G^*$ , en experimentos llevados en condiciones de reacción química. Para ello, se ha procedido al análisis de diversas muestras de reacción de algunos de los experimentos incluidos en la Tabla 3.1, cuyas condiciones de operación se resumen en la Tabla 3.65. Las muestras escogidas para este análisis son aquellas en las que se produce una variación del aspecto de las muestras sólidas tomadas en los citados experimentos, de opacas o turbias a transparentes, ya que es un factor indicativo de la presencia de una o más fases. Conocido el número de acidez (NA) de cada una de las muestras, a partir del método de cálculo indicado en el Apartado 2.4.6 del anterior capítulo de la presente Memoria, se puede determinar el porcentaje teórico de glicerina presente en cada una de ellas. Posteriormente, las muestras son analizadas por SEM.

En la siguiente etapa de cálculo, se puede cuantificar el valor de la glicerina disuelta en colofonia ( $C_G^*$ ) de forma empírica empleando las ecuaciones [2.8] a [2.10.]. Se comparará el citado valor de  $C_G^*$  con los resultados obtenidos de solubilidad de glicerina en colofonia en el rango de temperaturas estudiado.

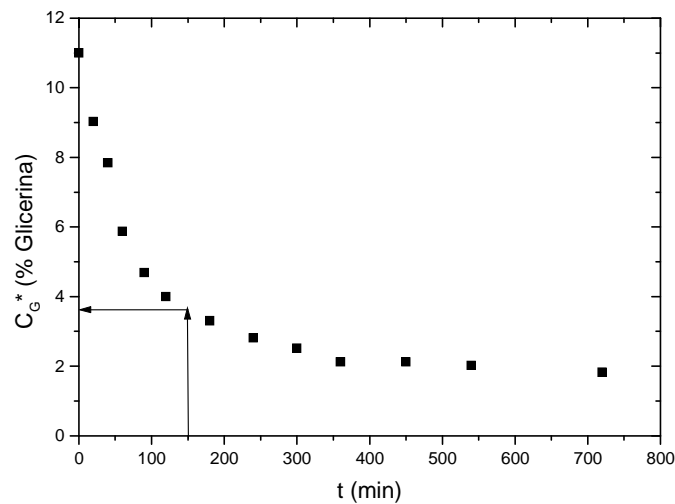
En la Figura 3.36, se muestra el tiempo para el cual se aprecia la transición de fases (de dispersa o dos fases, en la que la glicerina no se ha disuelto, a obtenerse una única fase, continua) para el experimento 4, que fue llevado a cabo a 270 °C. Aplicando las ecuaciones [2.8] a [2.10] a los datos del citado experimento (Tabla 3.5), se obtiene la evolución del porcentaje de glicerina, mostrada en la Figura 3.37.

Como puede apreciarse en dicha Figura 3.37, a la temperatura de 270 °C, resulta una concentración  $C_G^*$  de, aproximadamente, 3,8 %, ya que es el valor para el cual se observa la transición de fases. Procediendo de la misma forma indicada para el resto de los experimentos seleccionados (resumidos en la Tabla 3.65), se obtienen las gráficas de las Figura 3.38 a 3.40, y los resultados de la Tabla 3.66, donde  $t_1$  es el tiempo para el cual la muestra es opaca (dos fases) y  $t_2$  es el tiempo para el cual se aprecia una fase, indicativo de que la glicerina se ha disuelto.

Puede apreciarse que los resultados obtenidos, mostrados en la citada Tabla 3.66, demuestran que la solubilidad de glicerina en colofonia, en condiciones de reacción química, va aumentando con la temperatura, hasta llegar de nuevo a un valor asintótico, a temperaturas elevadas (temperaturas a las cuales se suele operar en la producción a escala industrial), con concentraciones de glicerina comprendidas entre 3,5 - 3,8 %.



**Figura 3.36.-** Obtención del límite de solubilidad a 270 °C, en condiciones de reacción química. Tiempo de reacción a)  $t_1=120$  minutos y b)  $t_2=180$  minutos.



**Figura 3.37.-** Determinación del límite de solubilidad para el experimento 4 (270 °C; 10,15 % Glicerina)

**Tabla 3.65.-** Condiciones de operación de los experimentos seleccionados para el estudio de solubilidad de glicerina en colofonia  
Condiciones de reacción química.

Exp.	T (°C)	M=C <sub>G0</sub> /C <sub>C0</sub>	C <sub>G0</sub> (% w/w)	N (rpm)
4	270	0,33	10,15	200
7	260	0,33	10,15	200
8	280	0,33	10,15	200
11	240	0,33	10,15	200

Es decir, la tendencia es la misma que la obtenida en el estudio de solubilidad de glicerina en colofonia pura y en mezclas de colofonia y triéster. No obstante, los límites de solubilidad de glicerina en el medio de reacción quedarían por debajo de la curva de solubilidad en colofonia pura. Por lo tanto, parece que la solubilidad de la glicerina en el medio de reacción disminuiría algo a medida que aumenta la conversión a ésteres o resina, debido a la probable disminución de la polaridad en el medio de reacción. No obstante, y dada la cercanía de los valores obtenidos por las diversas aproximaciones, parece más bien que dicha solubilidad se mantiene a lo largo de la reacción, con cierto error experimental.

**Tabla 3.66.-** Comparación de la solubilidad de glicerina en colofonia en condiciones de reacción química y condiciones inertes.

EXPERIMENTO		C <sub>G</sub> * (% w/w) (condiciones reacción química)	C <sub>G</sub> * (% w/w) (condiciones iniciales velocidad reacción)
4 T=270 °C	t <sub>1</sub> (t=120 minutos)	3,8 %	4,2 %
	t <sub>2</sub> (t=180 minutos)		
7 T=260°C	t <sub>1</sub> (t=120 minutos)	3,5 %	4,1 %
	t <sub>2</sub> (t=180 minutos)		
8 T=280°C	t <sub>1</sub> (t=60 minutos)	3,7 %	4,2 %
	t <sub>2</sub> (t=90 minutos)		
11 T=240°C	t <sub>1</sub> (t=400 minutos)	1,4 %	0,4 %
	t <sub>2</sub> (t=450 minutos)		

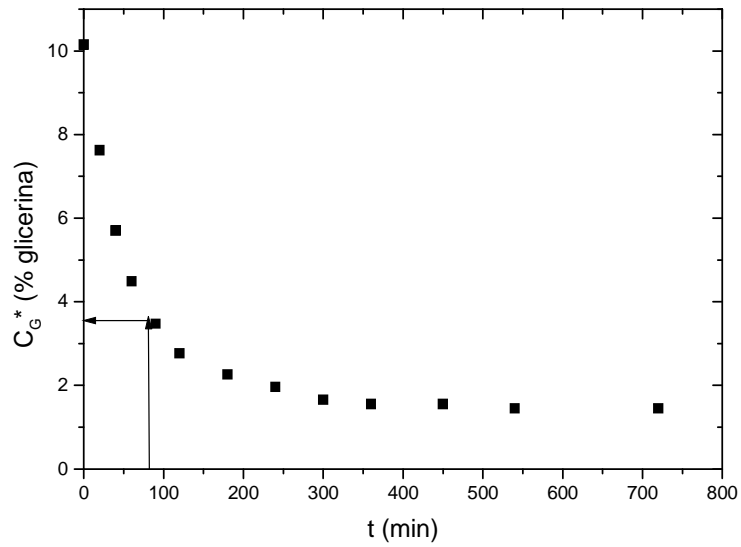


Figura 3.38.- Determinación del límite de solubilidad para el experimento 7 (260 °C; 10,15 % Glicerina)

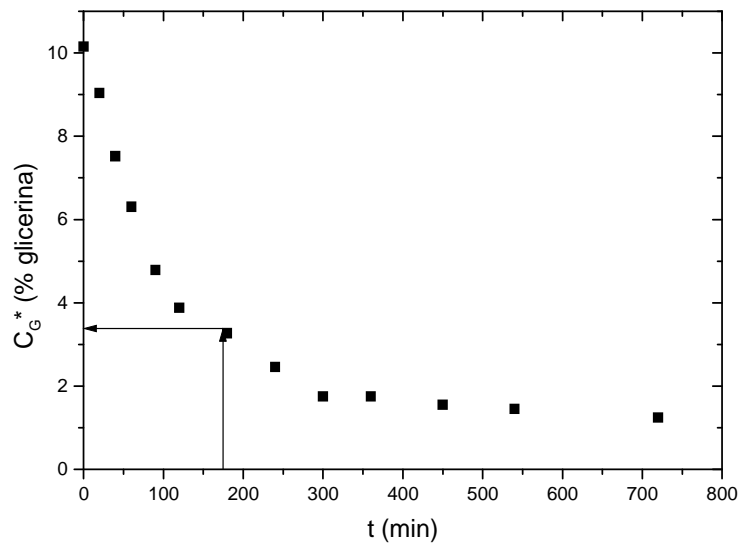
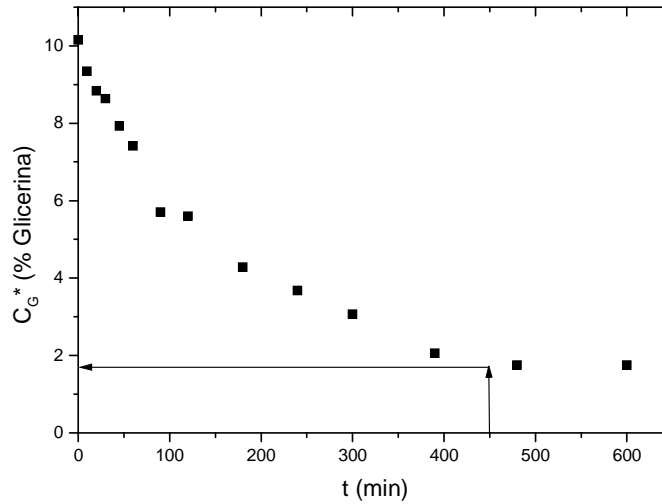


Figura 3.39.- Determinación del límite de solubilidad para el experimento 8 (265 °C; 10,15 % Glicerina)



**Figura 3.40.-** Determinación del límite de solubilidad para el experimento 11 (240 °C; 10,15 % Glicerina)

### **3.6.4.- Comprobación del modelo cinético propuesto**

Los resultados experimentales obtenidos por SEM ponen de manifiesto las hipótesis planteadas al inicio del anterior apartado: existe un fenómeno físico, por el cual la velocidad de reacción de esterificación está limitada por la solubilidad de las dos especies reactantes, de tal forma que únicamente la fracción de glicerina disuelta en colofonia es la que interviene en la reacción de esterificación.

Asimismo, como ya ha sido discutido ampliamente, el modelo hiperbólico, mostrado en la ecuación [3.15], es válido, pero es un modelo fundamentalmente empírico. El citado modelo hiperbólico, como ya se justificó, se obtiene a partir de un modelo potencial de orden 2, expresado según la ecuación [3.40], teniendo en cuenta que, al principio de la reacción, la concentración de glicerina que está en la fase colofonia es  $C_G^*$ , la cual permanece constante hasta que, a tiempos largos de reacción, disminuye por debajo de dicho valor.

Considerando los citados resultados de solubilidad de glicerina en colofonia, se lleva a cabo un nuevo ajuste a los datos experimentales de un nuevo modelo matemático, de orden 2 ([3.40]), que incluya y justifique el efecto de los fenómenos físicos que gobiernan el proceso. Para ello, el citado modelo potencial de orden 2, puede simplificarse atendiendo a los resultados de los análisis microscópicos.

Para comprobar las citadas hipótesis, se ha realizado un nuevo ajuste a los datos experimentales de las Tablas 3.2 a 3.6, teniendo en cuenta las premisas de las ecuaciones [3.45] y [3.46]. Los citados datos fueron realizados a la misma temperatura, 270 °C, temperatura usual en las operaciones a escala industrial de obtención de ésteres de colofonia.

La concentración máxima de glicerina,  $C_G^*$ , según los resultados de la Figura 3.33, a la temperatura considerada, 270 °C, toma un valor de 4,2 % (w/w), equivalente a una concentración molar de 0,45 M. El procedimiento de ajuste empleado es el que se detallada en el apartado 2.6. Los resultados del citado ajuste se dan en la Tabla 3.67, en la que se muestra, de izquierda a derecha en columnas, la concentración inicial de glicerina ( $C_{G1}$ ) de cada experimento, el valor de la constante  $k_1^*$  (ecuación [3.45]), el valor obtenido de  $k_2^*$ , [3.46], así como los valores de los parámetros estadísticos de ajuste, SRC y  $F_{95\%}$ .

Como puede observarse según los resultados obtenidos y mostrados en la Tabla 3.67, el nuevo ajuste resulta satisfactorio: se cumplen los criterios físicos y estadísticos detallados en el apartado 2.6 del presente Trabajo, y, a su vez, las tendencias de las constantes,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , son las mismas que las obtenidas en la discriminación de los modelos potenciales de orden 1 y orden 2.

**Tabla 3.67.-** Ajuste de las ecuaciones [3.44] y [3.45] a experimentos realizados a 270 °C. Masa inicial de colofonia: 100 g.

Experimento	$C_{G1}$ (% w/w)	$k_1^*$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\pm$ error	$k_2^*$ ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) $\pm$ error	SRC	$F_{95\%}$
1	15	$2,24 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2,61 \cdot 10^{-4}$	$3,94 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2,62 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	4349
2	13	$2,29 \cdot 10^{-3}$ $\pm 4,08 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,44 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	2975
3	11	$2,29 \cdot 10^{-3}$ $\pm 4,70 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-3}$ $\pm 3,85 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \cdot 10^{-2}$	1703
4	10	$2,21 \cdot 10^{-3}$ $\pm 6,25 \cdot 10^{-4}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2,37 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-2}$	1577
5	9	$2,17 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,35 \cdot 10^{-4}$	$6,17 \cdot 10^{-3}$ $\pm 4,60 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$	1349
6	7	$2,20 \cdot 10^{-3}$ $\pm 6,59 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,21 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	1245
Todos	-	$2,25 \cdot 10^{-3}$ $\pm 3,19 \cdot 10^{-4}$	$4,94 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2,46 \cdot 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-2}$	3914

Para dar validez a las hipótesis propuestas para explicar la cinética de la reacción, en la Tabla 3.68 se muestra el cociente que resulta de aplicar la expresión [3.47]. Si las hipótesis que se han propuesto en esta Tesis para explicar la fenomenología de la reacción objeto de estudio fuesen correctas, el valor de  $k_1^*/k_2^*$  tendría que ser aproximadamente igual al valor de la concentración máxima de glicerina,  $C_G^*$ , que, a la temperatura considerada, 270 °C, toma un valor de concentración molar de 0,45 M.

Como puede apreciarse en la citada Tabla 3.68, el cociente  $k_1^*/k_2^*$  es prácticamente igual al valor de  $C_G^*$  a 270 °C, salvo para los experimento 2 y 5 (13 y 9 % w/w glicerina inicial añadida al sistema, respectivamente, probablemente debido al error experimental asociado). Este hecho valida las hipótesis propuestas para explicar la fenomenología de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina: El proceso está gobernado por el fenómeno físico por el cual la glicerina se disuelve en el seno de la colofonia, de tal forma que la glicerina que se encuentra disuelta (formando una única fase) es la que reacciona.

**Tabla 3.68.-** Comparación de los ajustes a los experimentos realizados a 270 °C.  
Masa inicial de colofonia: 100 g.  $C_G^*$ : 0,45 M.

Experimento	$k_1^*/k_2^*$ (mol L <sup>-1</sup> )
1	0,57
2	0,61
3	0,53
4	0,41
5	0,35
6	0,44
Conjunto	0,47

Por lo tanto, si bien un modelo de tipo hiperbólico es el que, desde un punto de vista empírico, ajusta los datos experimentales, la reacción objeto de estudio puede justificarse, de forma macroscópica, según una cinética potencial de orden 2, con las restricciones detalladas en las ecuaciones [3.45] y [3.46].

La última etapa en este estudio es validar el modelo cinético propuesto, por lo que se va a ajustar la ecuación [3.39], teniendo en cuenta que la concentración de glicerina permanece constante a tiempos cortos de reacción, según la ecuación [3.45], y que, la concentración de glicerina en el sistema varía con el tiempo cuando su valor es inferior a la concentración máxima de saturación a la temperatura considerada, tal como establece la expresión [3.46]. Asimismo, la constante cinética del modelo cinético propuesto [3.39] puede desglosarse según Arrhenius, resultando la expresión [3.48], por lo cual, puede procederse al ajuste del modelo cinético propuesto a todos los datos experimentales (Tablas 3.2 a 3.16).

$$k \approx k_2^* \cdot C_G^* \approx k_1^* = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad [3.48]$$

Procediendo de la forma indicada en el apartado 2.6, se obtienen los resultados de ajuste que se muestran en la Tabla 3.69 y las curvas de las Figuras 3.41 y 3.42, en las que se ha representado, en puntos, los datos experimentales, y en líneas, las valotes predichos por el modelo cinético definitivo. Puede observarse que el resultado del ajuste es muy satisfactorio, obteniéndose parámetros estadísticos de ajuste incluso superiores a los obtenidos a partir del ajuste del modelo hiperbólico.

Se aprecia, por tanto, que el ajuste es bueno en todo el rango de conversiones cuando se emplea el modelo que combina orden uno para conversiones bajas y orden dos a conversiones elevadas y que, como se esperaba dado el equipo experimental utilizado en el laboratorio, las pérdidas de glicerina son despreciables.

Asimismo, y para terminar este capítulo, es necesario indicar que se establece la igualdad mostrada en la ecuación [3.44], por la cual, la inversa de  $K_2$ , a una temperatura dada, del modelo hiperbólico [3.15], prácticamente coincide con el valor de  $C_G^*$  a la citada temperatura.

**Tabla 3.69.-** Parámetros del modelo cinético definitivo [3.39]  
Comparación con el modelo hiperbólico [3.15]

Modelo		T variable			
Ecuación	Parámetros	Resultado	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k \cdot C_C \cdot C_G$ [3.39]	ln k	7,49	1,47	$3,24 \cdot 10^{-2}$	6770
	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	13852	1569		
$r = \frac{k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G}$ [3.15]	ln k <sub>1</sub>	12,82	1,45	$4,18 \cdot 10^{-2}$	3703
	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	18618	1401		
	K <sub>2</sub> (L mol <sup>-1</sup> )	1,91	0,85		

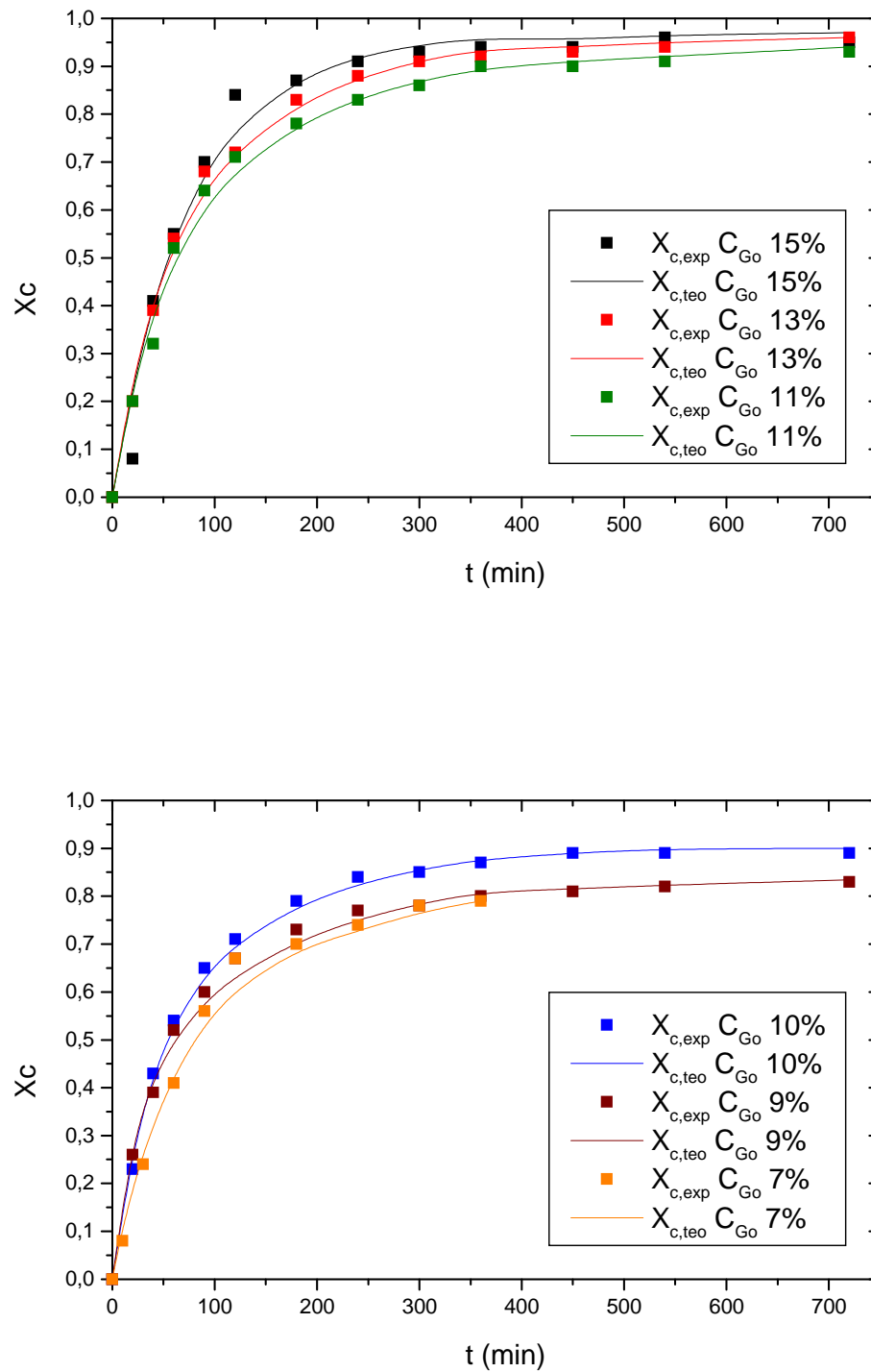


Figura 3.41.- Ajuste del modelo cinético definitivo a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina.

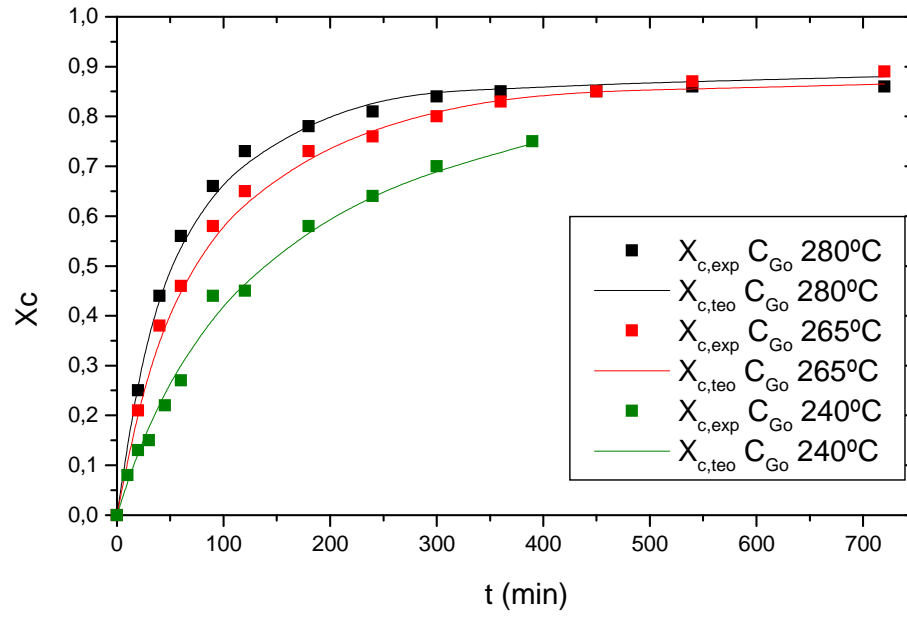


Figura 3.42.- Ajuste del modelo cinético definitivo a experimentos en los que se varía la temperatura.

## ***4.- ESTERIFICACIÓN de COLOFONIA y GLICERINA con CATALIZADORES***

#### **4.1. INTRODUCCIÓN**

En el presente capítulo se estudia la reacción de esterificación de colofonia con glicerol empleando diversos catalizadores. Es una reacción que se lleva a cabo a elevadas temperaturas (250-300 °C), ya que la esterificación está ralentizada por el impedimento estérico del grupo carboxílico, y, como ya se ha visto, por la baja solubilidad de la glicerina en la colofonia. Por otra parte, a estas temperaturas se consigue evaporar el agua producida en la reacción y desplazar el equilibrio de la misma, provocando también un aumento de la velocidad de esterificación. El esquema de reacción transcurre por medio de un conjunto de reacciones en serie-paralelo, de forma similar a lo descrito en la Figura 3.1, donde se van formando diferentes monoésteres, diésteres y, finalmente, el triéster. No existe tampoco bibliografía relevante sobre esta reacción de esterificación catalizada. Según el artículo de La Lande (1934), uno de los problemas principales que se presenta durante la esterificación son las reacciones que pueden tener lugar en paralelo como, por ejemplo, la isomerización, la formación de anhídridos, la eterificación, la descarboxilación y la descomposición a compuestos lineales o cíclicos, comentados ampliamente en el apartado 3.1.

De entre estos procesos los más destacados son la esterificación del alcohol y la descarboxilación de la colofonia. En el artículo de Hind, Kanno y Miner (1954) se aborda este tema. La esterificación del alcohol tiene lugar cuando la velocidad de esterificación es baja, no encontrándose cantidades superiores al 5 % en diglicéridos. Hay autores que afirman que la formación del éter no es perjudicial para las propiedades de la resina obtenida (Blom, 1949; Soltes y Zinkel, 1989). Respecto a la descarboxilación, ésta tiene lugar cuando las temperaturas son elevadas (superiores a 300 °C) o el tiempo de reacción es prolongado (Hind y col., 1954). Las principales consecuencias de la reacción de descarboxilación son la pérdida de grupos carboxilos, con la consiguiente disminución del grado de esterificación y la formación de aceite de colofonia, dando lugar a productos impuros, coloreados y con bajo punto de reblandecimiento, todas ellas características no deseadas en el producto final.

#### **4.1.1.- Catalizadores empleados**

En el artículo de Hao, 2000, se realiza una revisión de los catalizadores empleados para la esterificación de la colofonia. En la Tabla 4.1 se muestran los más empleados y los resultados más relevantes obtenidos con cada catalizador. A partir de la citada revisión, se ha elaborado la siguiente lista de catalizadores de esterificación de colofonia:

- Los catalizadores básicos convencionales (ej. CaO) requieren tiempos de reacción excesivamente largos y producen ésteres de color oscuro por lo que es necesario incorporar aditivos durante la esterificación.
- Con cloruro de calcio se obtienen ésteres oscuros y blandos; el carbonato no es suficientemente soluble para ser empleado; la sal cálcica de ácido sulfónico empleada en un 0,1 % y con 33 % de exceso de glicerol disminuye el índice de acidez del éster y aumenta la velocidad de reacción.
- Trazas de metales disueltos en la colofonia (ej. Fe) presentan actividad catalítica. Por ejemplo, si se esterifica una colofonia con cierto grado de

oxidación, como es la de grado M (color amarillo - marrón, según la escala USDA, equivalente a un color 9 - 10 en la escala Gardner) durante 4 - 5 h a 290 °C se obtiene un éster de NA final de 11-14; para llegar a este mismo producto a partir de una colofonia más clara, como pueda ser una de grado WG (amarillo claro, Color Gardner de 8), se necesitan 5 - 7 h. Al someter a calcinación a estas dos colofonias se aprecia que la de grado M deja casi el doble de residuo (56 ppm) que la de grado WG (32 ppm) y contiene casi dos veces más de Fe.

- Catalizadores ácidos convencionales (como los ácidos sulfúrico y fosfórico). Su principal problema es que provocan descarboxilación de la colofonia con lo que disminuye el rendimiento de la esterificación y se produce un oscurecimiento en el producto final, sobre todo en los ésteres de colofonia "tall oil". El ácido fosfórico puede usarse en pequeñas cantidades y exhibe una importante actividad catalítica.
- Los ácidos arilsulfónicos (bencenosulfónico, naftalensulfónico, p-toluensulfónico) reducen considerablemente los tiempos de reacción respecto a los catalizadores básicos convencionales, pero el tiempo es aun demasiado elevado por lo que se produce descarboxilación en cierto grado.
- Los ácidos fosfínico o hipofosforoso mejoran el color de los ésteres, principalmente los obtenidos con colofonia "tall oil". Requiere tiempos de reacción relativamente altos. Además, la operación es relativamente peligrosa, pues este ácido descompone dando lugar a un gas tóxico (fosfina).
- Ácido fosforoso: reduce el tiempo de reacción respecto a los catalizadores básicos y mejora el color del éster formado igual que el ácido fosfínico pero sin la producción de gases. En combinación con sulfuro de fenol, parece darse un efecto sinérgico: se mejora el color y se reduce el tiempo de reacción. El sulfuro de fenol es un catalizador de deshidrogenación por lo que se logra estabilizar la colofonia, obteniéndose un éster de color mejorado.

- Sales metálicas (formiato de calcio, estearato de calcio) presentan buenas propiedades catalíticas, pero no tienen efecto antioxidante ni estabilizante; hay que añadir aditivos que tengan estas funciones.
- Los ésteres aromáticos de ácido fosforoso tienen el problema de producir olores, aunque se puede eliminar fácilmente del producto final por su volatilidad.
- Con calcio bis [monoetil (3,5-ditertbutil-4-hidroxibencil) fosfonato] (Irganox 1425) se reduce considerablemente el tiempo de reacción, minimiza la descarboxilación y se obtienen productos más puros.

**Tabla 4.1.-** Catalizadores empleados en la esterificación de colofonia y glicerina

CATALIZADOR	Tipo	T(°C)	t(h)	NA	SP	CO
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Protón Ácido	230-240	6	17,8	80	13
Ácido p-toluensulfónico		275	11	13	84	N
Ácido fosforoso		275	7,5	4.8	100,5	4+
Ácido fosfínico		285	7	24,3	125	8
Ácido p-toluensulfónico+ sulfuro de fenol		275	10	15	-	WW
Ácido fosfínico+ sulfuro de fenol		275	-	9	98	XC
Ácido fosforoso+ sulfuro de fenol		275	6	12	-	1
ZnO	Ácido sólido	260-290	8	<10	85	<10
Acetato de zinc / caolín-sal de zinc		240	6	<10	-	-
Ácido p-toluensulfónico / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		240	6	<10	>90	-
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		235-245	6	8	91	10
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sales inorgánicas	275	3	1.6	99.5	5
NaI		270	5	27	-	5
Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub>		275	5	4	100	5
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> + sulfuro de fenol		270	15	10	100	4
Sulfuro de 4,4'-bis(6-tbutil-m-cresol)	Compuestos Orgánicos	270	8	9	80	2
Disulfuro de nonilfenol		275	12	6	99	1
Bis[monoetil(3,5-di tButil-4-hidroxibencil) fosfonato]		275	7,2	16	94	6-7
Ácido bencenofosfínico		275	5.5	7	99	5
TNPP(trinonil fenil fosfito)		230	4	15	-	3+

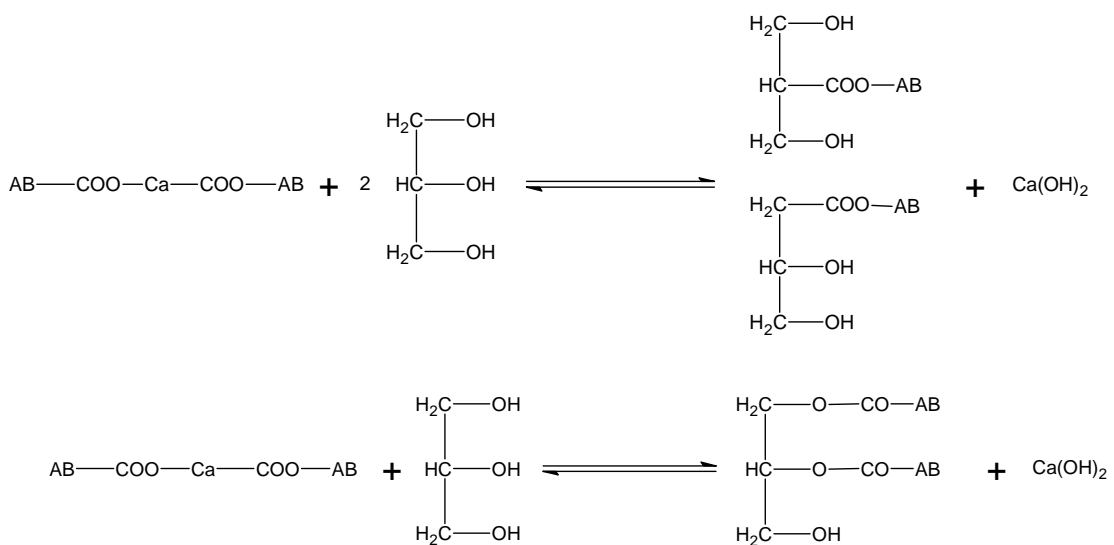
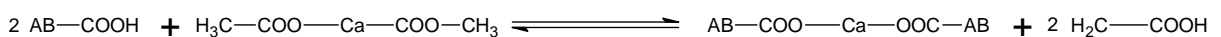
Otros catalizadores citados en la literatura son: ácido bórico, zinc en polvo, óxido de zinc, cloruro de zinc, acero, aluminio, acetato cálcico, ácido láctico, óxido de magnesio, cloruro de aluminio y cloruro de hidrógeno (Soltes y col., 1989).

#### **4.1.2.- Mecanismo de la Catálisis: Ácida y Básica**

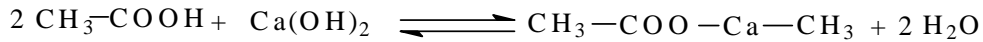
Como se ha indicado en el apartado anterior, y se ha expuesto en el resumen de las citas de bibliografía sobre el tema, los catalizadores de esterificación que se emplean son muy variados. Pueden agruparse en ácidos y básicos, siendo los primeros los más ampliamente empleados en reacciones de esterificación. Como ejemplo, se proponen a continuación posibles mecanismos de reacción, para la esterificación de colofonia con glicerina, sin tener en cuenta todas las posibilidades, solo de forma orientativa, con catalizadores básicos (sal divalente y monovalente) y ácidos.

##### ***Catalizador Básico (sal divalente)***

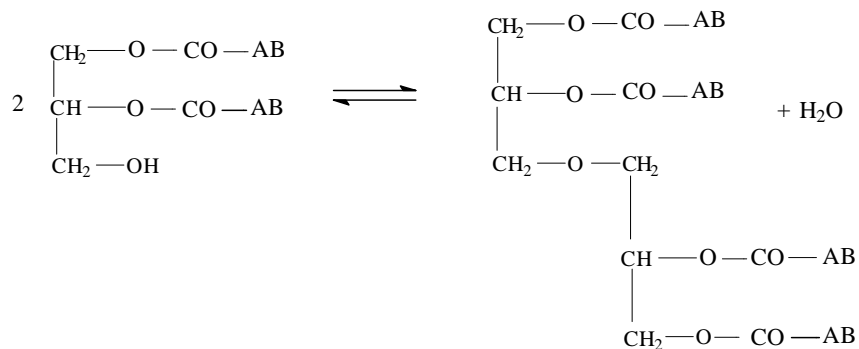
En una primera etapa el catalizador interacciona con la colofonia, que se considera formada exclusivamente por ácido abiético, AB-COOH, según la reacción:



Posteriormente, el catalizador se regenera:



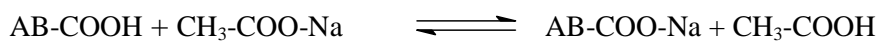
El progreso de la reacción se complica, porque se forman mono- y diéster, y la evolución a triéster puede darse por diversas rutas, mediante la activación de diferentes grupos. Además, está descrito (La Lande, 1934) que puede formarse el éter además del triéster:



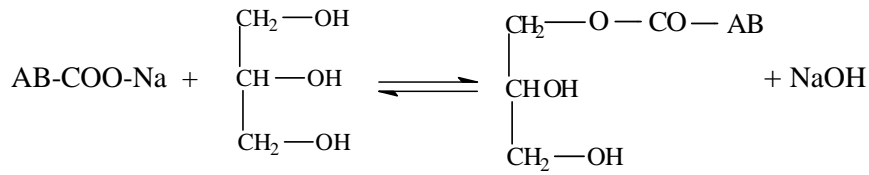
La catálisis básica con una sal divalente presenta, pues, dificultades al progreso de la reacción. Sin embargo, la formación del éter no parece especialmente negativa para las propiedades de la resina.

***Catalizador Básico (sal monovalente)***

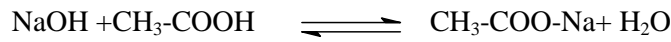
Menos dificultades parece presentar la catálisis básica con una sal monovalente, pues las especies intermedias son menores en número. De nuevo, lo primero será la interacción del catalizador y la colofonia:



Las posibilidades son menores en número, y más fáciles de darse, ya que se va sustituyendo los grupos alcohol de la glicerina uno a uno, tanto en carbonos primarios como secundarios); por ejemplo:

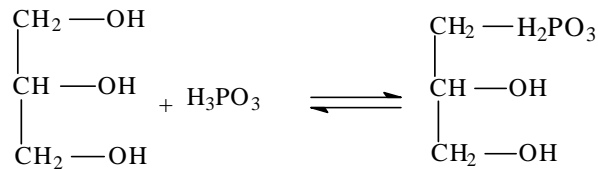


El catalizador se vuelve a obtener, según la reacción:

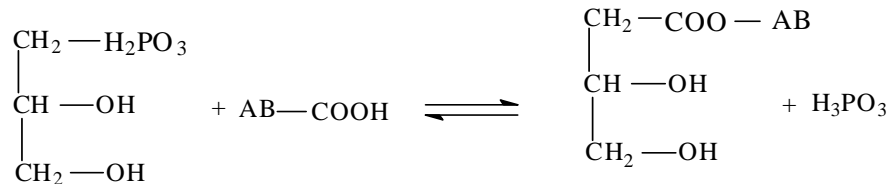


### **Catalizador Ácido**

La catálisis ácida parece la más interesante. Es el mecanismo clásico por el que tienen lugar la mayoría de las reacciones de esterificación. El catalizador ácido, el ácido fosfórico en este ejemplo, interacciona con la glicerina según:



La especie resultante reacciona, en una segunda etapa, con el ácido abiético, según:



Este mecanismo será repetido empleando diversos catalizadores ácidos, y sales de los mismos, como es el caso del ácido p-toluensulfónico (y derivados) así como el Irganox 1425.

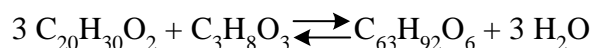
### **4.1.3.- Objeto y Alcance del Capítulo**

En el presente capítulo se estudia la reacción de esterificación de colofonia con glicerina empleando, para ello, un catalizador.

En primer lugar, se van a probar diversos catalizadores en fase homogénea con el fin de escoger el catalizador más idóneo para este tipo de reacción, y, posteriormente se estudia el empleo de catalizadores inmovilizados, en fase heterogénea. Los catalizadores probados han sido de tipo ácido, que ya fueron descritos en el capítulo segundo del presente trabajo. A priori, el ácido p-toluensulfónico (PTSA) es un excelente candidato.

La metodología para la determinación del citado modelo cinético es la misma que la que se ha empleado en el capítulo anterior, es decir, se realizará un estudio fenomenológico de las diversas variables implicadas en el proceso y, posteriormente, se procederá a determinar un modelo cinético para la reacción de esterificación de colofonia (ácidos resínicos) con glicerina (polialcohol) empleando diversas sustancias como catalizador en disolución (catálisis homogénea) y soportado (catálisis heterogénea).

De la misma forma que en el capítulo anterior del presente trabajo, se considera la citada reacción de esterificación como una reacción simple, según la reacción [3.1], pues apenas se detectan, por análisis GPC, la presencia de intermedios de reacción, tales como el mono y diéster, y, a su vez, se ha comprobado, mediante técnicas microscópicas, que el proceso está gobernado por el proceso físico de la solubilización de la glicerina en el seno de la colofonia. Por lo tanto, la reacción se considera entre tres moles de colofonia y uno de glicerina para dar el triéster y tres moléculas de agua, sin tener en cuenta los ésteres intermedios (mono-glicéridos y di-glicéridos).



De acuerdo a los estudios previos (esterificación térmica), se ha supuesto que los modelos cinéticos que mejor podrían ajustar los resultados experimentales serían los correspondientes a modelos potenciales: tanto de orden 1 (respecto del ácido) como de orden 2 (orden 1 respecto al ácido y al

alcohol), y un modelo hiperbólico, según se cita en la bibliografía general sobre esterificación, ya que sobre la reacción concreta en estudio existe una información muy escasa. Para determinar dicho modelo cinético es necesario evaluar el efecto de distintas variables sobre la velocidad de reacción.

Se realizará un estudio cinético, en condiciones en que la reacción química sea la etapa controlante, llevando a cabo distintos grupos de experimentos para el estudio de las diferentes variables y condiciones de operación relevantes.

A partir de la interpretación de los resultados experimentales obtenidos y del ajuste de los distintos modelos cinéticos planteados, se podrá determinar el valor de los parámetros de los modelos propuestos. Se escogerá aquel modelo que mejor explique los resultados experimentales, tanto porque reproduzca bien dichos datos como porque sus parámetros presenten una variación razonable con las distintas variables o condiciones de operación estudiadas, cumpliendo también los criterios estadísticos de ajuste del propio modelo y de sus parámetros.

Asimismo, se realiza una comparación entre los modelos obtenidos para el caso de la reacción en ausencia de catalizador, denominada a lo largo de esta Memoria como “reacción blanco o térmica”, y la resultante de la reacción catalizada. Por último, se realiza un estudio de las propiedades y características (color y SP) del producto final obtenido, y cómo se ven afectadas dichas especificaciones al utilizar diversos catalizadores.

## 4.2. EXPERIMENTOS PREVIOS con CATALIZADORES

Se ha llevado a cabo una serie de experimentos previos con los catalizadores más atractivos, comentados en los apartados 2.1.2 y 4.1.1., con el fin de elegir el mejor catalizador para el proceso en estudio atendiendo a diferentes criterios: actividad y estabilidad del catalizador, calidad de producto obtenido, coste del catalizador y del sistema de reacción, en caso de que requiera modificaciones sobre la instalación estándar, y, ante todo, el aumento en la velocidad de reacción de la esterificación de la colofonia con glicerina.

Los experimentos realizados, empleando catalizadores en fase homogénea, así como un experimento blanco (sin catalizador) y el empleado en la operación industrial para fines comerciales (Irganox B551), se recogen en la Tabla 4.2; en dicha tabla se muestran las condiciones de operación utilizadas en cada experimento.

En todos los casos, se han utilizado como condiciones de reacción: 270 °C de temperatura, una masa de glicerina inicial de 10,15 % respecto a la masa de colofonia inicial y una agitación de 300 r.p.m. En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de los experimentos descritos en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2.-** Pruebas de catalizadores en fase homogénea  
Condiciones de operación: T = 270 °C; Colofonia: 100 g; Glicerina: 10,15 g

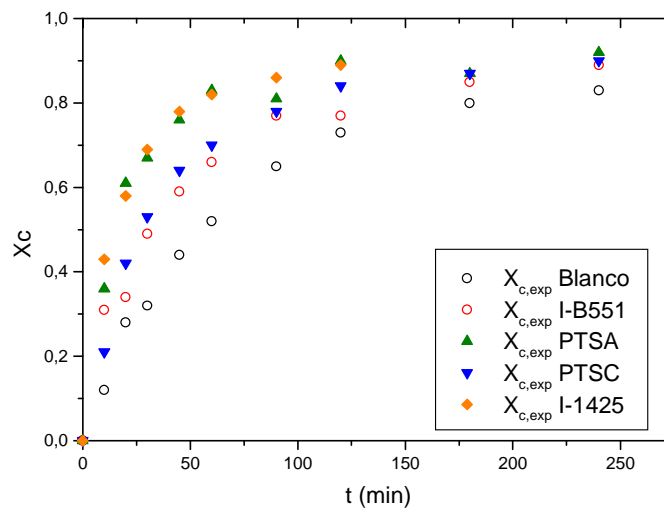
Ref.	CATALIZADOR	Masa de catalizador (% w/w)
<b>Blanco</b>	Blanco térmico	Sin catalizador
<b>44</b>	Irganox B551 (Comercial)	1
<b>45</b>	Ácido p-toluen-sulfónico	0,06
<b>46</b>	Cloruro de ácido p-toluen-sulfónico	0,06
<b>47</b>	Estearato de calcio	1
<b>48</b>	Irganox -1425	1
<b>49</b>	Lauril Sulfato	2

**Tabla 4.3.-** Evolución de la conversión,  $X_c$ , con el tiempo para los experimentos previos realizados con catalizadores en fase homogénea.

tiempo (min)	$X_c$						
	Blanco	44	45	46	47	48	49
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
10	0,12	0,31	0,36	0,21	0,12	0,43	0,11
20	0,28	0,34	0,61	0,42	0,30	0,50	0,26
30	0,32	0,49	0,67	0,53	0,47	0,69	0,30
45	0,44	0,59	0,76	0,64	0,45	0,63	0,42
60	0,52	0,66	0,83	0,70	0,57	0,82	0,50
90	0,65	0,77	0,81	0,78	0,65	0,86	0,61
120	0,73	0,77	0,90	0,84	-	0,89	0,71
180	0,80	0,85	0,87	0,87	0,79	-	0,80
240	0,83	0,89	0,92	0,90	0,80	-	-

En la Figura 4.1 se muestra la evolución de la conversión con respecto al tiempo experimental para los experimentos de la Tabla 4.2. Como puede observarse, los catalizadores PTSA y PTSC, ambos en proporción 0,06%, porcentaje en peso referido a masa de colofonia inicial, y el I - 1425 (1 %) poseen actividad catalítica en la reacción objeto de estudio. Incluso se alcanzan valores de conversión superiores al catalizador usualmente empleado para los fines comerciales de la esterificación: Irganox B551. En presencia de estos catalizadores, se obtiene una curva que indica una velocidad de reacción significativamente mayor que la de la reacción en blanco, llevada a cabo sin catalizador. Se puede concluir, por lo tanto, que los catalizadores PTSA, PTSC e Irganox 1425 son unos excelentes candidatos para ser empleados como catalizadores en la esterificación de colofonia con glicerina, ya que son compuestos baratos y aceleran la reacción química de forma considerable. Es necesario indicar que las muestras obtenidas del experimento 45, el correspondiente al empleo de PTSA como catalizador, presentan un aspecto algo verdoso y blando a tiempos largos de reacción (superiores a 120 minutos).

Esto sugiere que el proceso empleando PTSA es muy interesante desde el punto de vista fenomenológico ya que, con el citado catalizador ácido, se presenta, de forma parcial, la red de reacciones que se mostró en la Figura 3.1. Es decir, paralelamente a la reacción de esterificación, tiene lugar la descarboxilación. En este capítulo, asimismo, se da cuenta del estudio realizado para comprobar la influencia de la citada reacción de descarboxilación tanto sobre la velocidad a la que la colofonia se esterifica, así como en las características finales del producto obtenido: Color (CO) y punto de reblandecimiento (SP).



**Figura 4.1.-** Resultados de experimentos previos con catalizadores homogéneos

Una vez escogidos los mejores catalizadores para la reacción de esterificación de colofonia con glicerina se procede, de forma análoga a la esterificación en ausencia de catalizador, a un estudio fenomenológico del sistema. En los siguientes apartados se determinan los modelos cinéticos que mejor describen la reacción de esterificación de colofonia con glicerina empleando los siguientes catalizadores: ácido p-toluensulfónico (PTSA), cloruro del ácido PTSA (PTSC) e Irganox 1425. Posteriormente, se estudia la influencia de cada uno de los citados catalizadores en el proceso físico que gobierna el proceso, que, como ya ha sido ampliamente comentado en el capítulo anterior, es la solubilización de la glicerina en la colofonia.

### **4.3. ESTUDIO de la REACCIÓN EMPLEANDO PTSA como CATALIZADOR**

#### **4.3.1.- Resultados Experimentales**

Los experimentos realizados, empleando catálisis homogénea, con ácido sulfónico (p-toluensulfónico, o PTSA) se recogen en la Tabla 4.4. Se ha estudiado la influencia de determinadas variables sobre la velocidad de reacción de la esterificación. En experimentos previos, se ha comprobado que la velocidad con la que se agita el medio de reacción,  $N$ , no influye en la velocidad de la reacción. Las variables (y sus intervalos) estudiadas han sido:

- Concentración inicial de glicerina ( $C_{G0}$ ): se ha variado entre un 9 y 15 %, porcentaje en peso referida a la masa de colofonia inicial.
- Concentración de PTSA ( $C_{PTSA}$ ): se ha probado un intervalo comprendido entre el 0,01 % y el 0,06 % (w/w).
- Temperatura (T): se han realizado experimentos entre 260 y 280 °C.

Las condiciones de operación de cada experimento se describen en la mencionada Tabla 4.4; en cada uno de dichos experimentos se modifica una única variable; de este modo, la evolución de la conversión ( $X_c$ ) está relacionada con la modificación de dicha variable. Por otro lado, a partir del ajuste de los modelos cinéticos a los resultados experimentales, será posible determinar cuál de los modelos propuestos es capaz de describir la velocidad de cambio del sistema aceptablemente.

Los resultados de los experimentos de la Tabla 4.4 se ofrecen en las Tablas 4.5 a 4.8, una para cada uno de los experimentos citados. En dichas tablas se dan los valores de  $X_c$  calculados tal como se indicó en el capítulo 2 de este trabajo.

**Tabla 4.4.-** Condiciones de operación de los experimentos;  
Masa inicial de colofonia: 100 gramos

Exp.	T (°C)	C <sub>PTSA</sub> (% w/w sobre colofonia)	Masa de Glicerina (% w/w sobre colofonia)	C <sub>G0</sub> (mol/L)	M [3.9]
M0	270	0,03	10,15	3,26	0,33
M1	270	0,03	9	3,29	0,30
M2	270	0,03	15	3,14	0,49
M3	260	0,03	10,15	3,26	0,33
M4	260	0,03	9	3,29	0,30
M5	260	0,03	15	3,14	0,49
M6	280	0,03	10,15	3,26	0,33
M7	280	0,03	9	3,29	0,30
M8	280	0,03	15	3,14	0,49
M9	270	0,01	10,15	3,26	0,33
M10	270	0,02	10,15	3,26	0,33
M11	270	0,04	10,15	3,26	0,33
M12	270	0,06	10,15	3,26	0,33

**Tabla 4.5.** Evolución de X<sub>c</sub> con el tiempo para los experimentos M0 a M2  
(Catalizador PTSA al 0,03 % y a 270 °C; C<sub>G0</sub>: variable)

tiempo (min)	X <sub>c</sub>		
	M0	M1	M2
0	0,00	0,00	0,00
10	0,27	0,27	0,35
20	0,43	0,42	0,48
30	0,54	0,50	0,60
45	0,62	0,57	0,65
60	0,68	0,63	0,69
90	0,77	0,72	-
120	0,79	0,75	-
180	0,83	0,77	0,87
240	0,86	-	-

**Tabla 4.6.** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos M3 a M5  
(Catalizador PTSA al 0,03 % y a 260 °C;  $C_{G0}$ : variable)

tiempo (min)	$X_c$		
	M3	M4	M5
0	0,00	0,00	0,00
10	0,17	0,16	0,21
20	0,43	0,31	0,43
30	0,47	0,44	0,53
45	0,57	0,51	0,60
60	0,61	0,53	0,65
90	0,66	0,64	0,70
120	-	0,67	0,72
180	-	0,75	0,78

**Tabla 4.7.** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos M6 a M8  
(Catalizador PTSA al 0,03 % y a 280 °C;  $C_{G0}$ : variable)

tiempo (min)	$X_c$		
	M6	M7	M8
0	0,00	0,00	0,00
10	0,29	0,28	0,41
20	0,48	0,45	0,64
30	0,52	0,50	0,65
45	0,61	0,58	0,70
60	0,66	0,64	0,81
90	0,81	0,75	0,89
120	0,86	0,79	-
180	0,88	-	-

**Tabla 4.8.** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos M9 a M12 (T fija en 270 °C y  $C_{glic}$  en 10,15 %; PTSA variable)

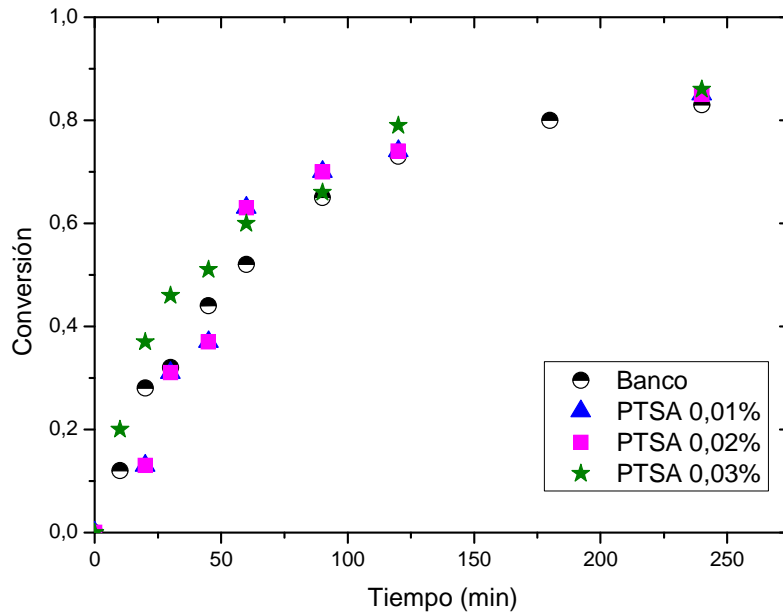
tiempo (min)	$X_c$			
	M9	M10	M11	M12
0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	-	-	0,28	0,36
20	0,13	0,13	0,47	0,61
30	0,31	0,32	0,65	0,67
45	0,37	0,38	0,71	0,76
60	0,63	0,64	0,78	0,83
90	0,70	0,70	0,82	0,88
120	0,74	0,74	0,87	0,90
180	-	-	0,90	0,92
240	0,85	0,85	0,92	0,93

El catalizador PTSA en concentraciones inferiores al 0,03 % w/w no posee actividad catalítica apreciable en el proceso de esterificación de colofonia con glicerina, tal como puede observarse en la Figura 4.2. No obstante, tal como se muestra en la Figura 4.3, al aumentar la concentración de catalizador, la velocidad de la reacción es mayor. En todos los casos mostrados en la Figura 4.3 se obtiene una curva que indica una velocidad de reacción mayor que la de la reacción en blanco.

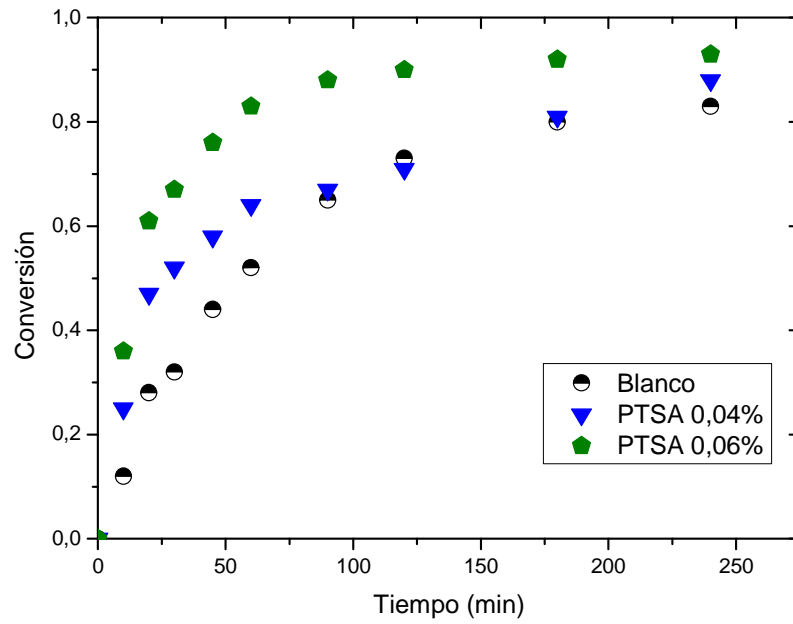
Es importante indicar aquí que las muestras obtenidas a lo largo de los experimentos siempre han presentado un aspecto blando, y tanto más verdoso cuanto mayor es la concentración de PTSA, con presencia o no de turbidez, en función de la presencia de glicerina.

El PTSA es, por tanto, una sustancia que cataliza el proceso, quizás pudiendo disolver más glicerina en la colofonia y acelerar así la propia esterificación (la velocidad del proceso es mayor, tal como se muestra en las Figuras 4.2 y 4.3) y acelerando también la descarboxilación, lo que justifica el aspecto final, verdoso y blando, de las muestras obtenidas.

Al final del presente capítulo, se dará cuenta del estudio llevado a cabo para tratar de establecer la influencia de la reacción de descarboxilación sobre la velocidad de la esterificación y sobre las características finales del producto (CO y SP).



**Figura 4.2.-** Evolución de la conversión con el tiempo de reacción para los experimentos M9, M10 y M0 (Catalizador de PTSA)



**Figura 4.3.-** Evolución de la conversión con el tiempo de reacción para los experimentos M11 y M12 (Catalizador de PTSA)

### **4.3.2.- Determinación del modelo cinético**

Para determinar el modelo cinético, tal como se ha detallado a lo largo de los capítulos anteriores de esta Memoria, se ha considerado que la reacción de glicerina con colofonia se comporta como una reacción simple, que forma directamente los productos finales: triéster y agua; es decir, no se han considerado las reacciones intermedias de formación del mono- y diéster de la glicerina.

El procedimiento es el que se ha seguido con la determinación del modelo cinético para la reacción "térmica", descrito en profundidad en el capítulo anterior del presente trabajo. Las ecuaciones cinéticas que se van a ajustar a datos experimentales son las que se corresponden con modelos cinéticos de orden 1, de orden 2 o de tipo hiperbólico.

En las ecuaciones [4.1] a [4.3] se resumen los modelos propuestos para los ajustes teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción.

- **Modelo potencial de orden 1:**

$$r = -\frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k' \cdot C_c \therefore \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k' \cdot (1 - X_c) \quad [4.1]$$

- **Modelo potencial de orden 2:**

$$r = -\frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k'' \cdot C_c \cdot C_G \therefore \frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k'' \cdot C_{c0} \cdot (1 - X_c) \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right) \quad [4.2]$$

- **Modelo hiperbólico de orden 1 respecto a la colofonia y de orden  $0 < n < 1$  para la glicerina:**

$$r = -\frac{dC_c}{dt} = \frac{k_1 \cdot C_{G1} \cdot C_c}{1 + K_2 \cdot C_{G1}} \therefore \frac{dC_c}{dt} = \frac{3 \cdot k_1 \cdot C_{c0} \cdot (1 - X_c) \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right)}{1 + K_2 \cdot C_{c0} \cdot \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right)} \quad [4.3]$$

## **Ajuste al modelo cinético potencial de orden 1**

En primer lugar, se ha realizado el ajuste de los datos experimentales al modelo de orden 1 a temperatura constante. La concentración inicial de glicerina es la variable en este tipo de ajustes y el parámetro que se ha de estimar es la constante cinética,  $k'$ , de la ecuación [4.1]. Posteriormente, el ajuste se realiza, para una concentración inicial de glicerina dada, a los datos experimentales en los que la temperatura varía; así, de esta forma, se calculan los parámetros en los que la citada constante,  $k'$ , se desglosa según la ecuación de Arrhenius [3.6]. La última etapa es el ajuste de todos los datos experimentales obtenidos al modelo potencial de orden 1, incluyendo la temperatura como variable.

### **Ajuste a temperatura constante**

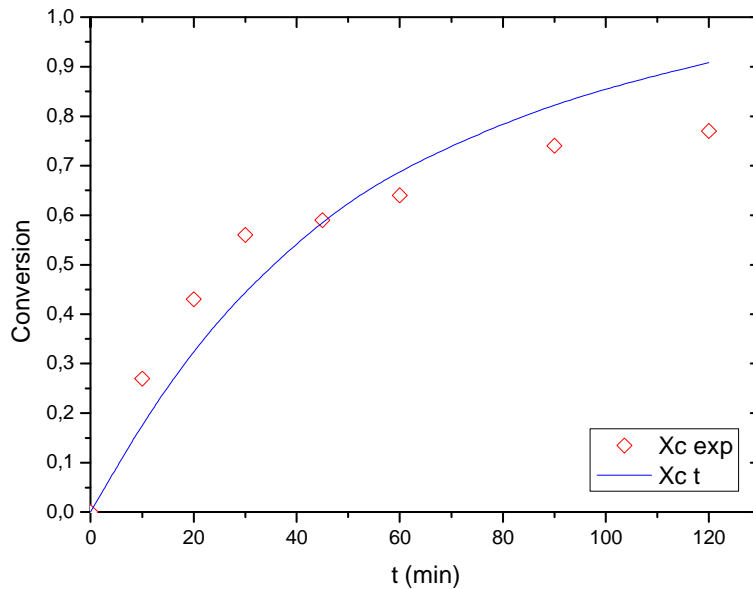
Los datos obtenidos de los experimentos M0 a M2 han sido ajustados, en primer lugar, al modelo cinético de orden 1 (ecuación [4.1]) mediante regresión no lineal, según se ha descrito en el apartado 2.6. Los ajustes han sido realizados experimento a experimento, fijando una temperatura constante (270 °C) y con una concentración de catalizador determinada (0,03 %), dejando flotar sólo un parámetro: la constante cinética ( $k'$ ). Los valores obtenidos para el ajuste se recogen en la Tabla 4.9. Así mismo, en las dos últimas columnas de la citada tabla, se dan valores estadísticos del ajuste, tales como la suma de los residuos al cuadrado ( $SRC = \sum (X_{exp} - X_{mod})^2$ ) y el parámetro estadístico F de Fisher, calculado con un intervalo de confianza del 95 % ( $F_{95\%}$ ).

En las Figuras 4.4 a 4.6 se comparan, para los experimentos realizados, los valores de conversión que predice el modelo cinético de orden 1 con la conversión obtenida experimentalmente. Los datos experimentales empleados para el ajuste se han representado mediante cuadrados rojos, mientras que el ajuste aparece como una línea azul.

Tal como se observa en las citadas figuras, el modelo potencial de orden 1 no ajusta bien los datos: se obtiene una tendencia en el error, ya que la curva infraestima los valores experimentales a tiempos cortos de reacción y los sobreestima a tiempos largos, lo que es indicativo de que dicho modelo no es adecuado para ajustar los datos experimentales.

**Tabla 4.9.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 1 [4.1].  
Variables fijadas: T en 270 °C y  $C_{PTS\text{A}}$  en 0,03%; Ajuste experimento a experimento

Expto.	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ ) $\pm$ error	SRC	$F_{95\%}$
M0	$6,62 \cdot 10^{-3} \pm 7,97 \cdot 10^{-4}$	$8,77 \cdot 10^{-1}$	3
M1	$6,50 \cdot 10^{-3} \pm 6,79 \cdot 10^{-4}$	$7,22 \cdot 10^{-1}$	3
M2	$9,10 \cdot 10^{-3} \pm 1,10 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-2}$	247



**Figura 4.4.-** Descripción de los datos del experimento M0 mediante el modelo potencial de orden 1

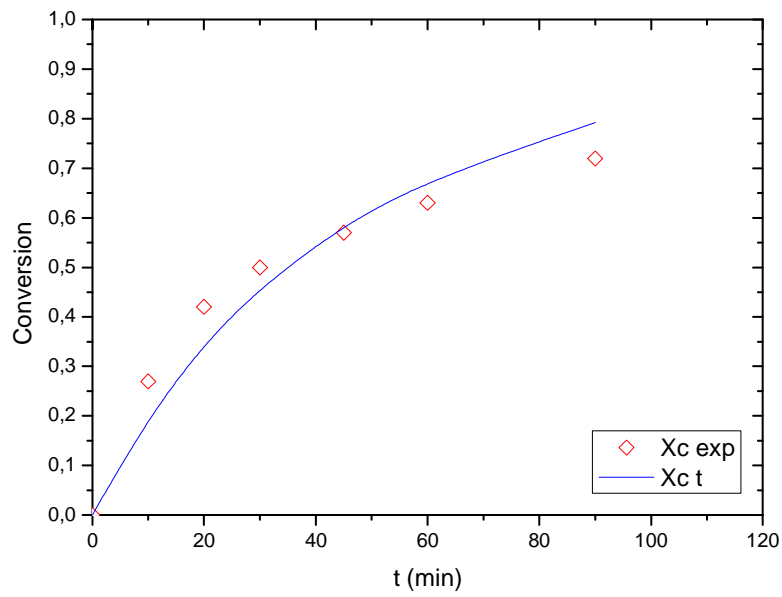


Figura 4.5.- Descripción de los datos del experimento M1 mediante el modelo potencial de orden 1

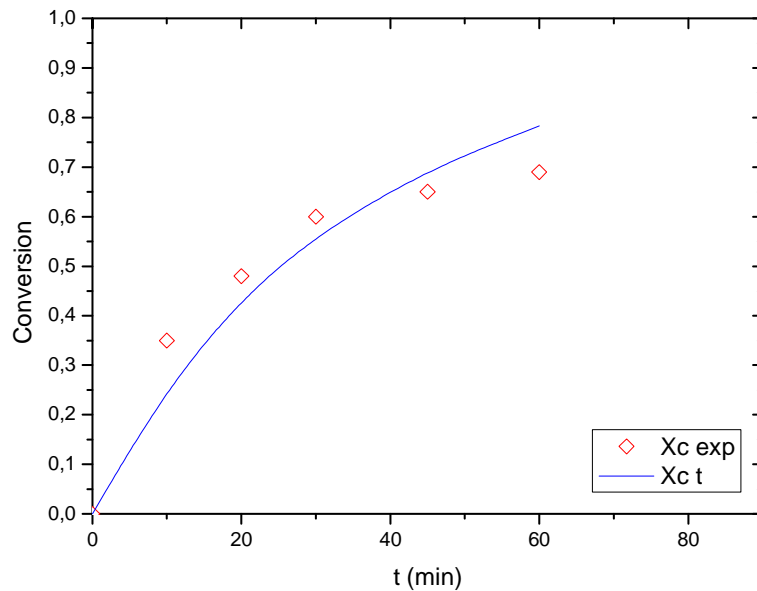


Figura 4.6.- Descripción de los datos del experimento M2 mediante el modelo potencial de orden 1

### Ajuste con la temperatura como variable

Se ha procedido al ajuste de del modelo a los experimentos M0, M3 y M6, suponiendo que el comportamiento de la constante cinética ( $k'$ ) se corresponde con la ecuación de Arrhenius (ecuación [3.7]). Los resultados de los ajustes, para el modelo de orden 1 propuesto, se muestran en la Tabla 4.10.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad [3.7]$$

**Tabla 4.10-** Resultados del ajuste del modelo potencial de orden 1 (T variable)

T (°C)	$k'$ (min <sup>-1</sup> )	(+-)	SRC	F <sub>95%</sub>
280	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$6,83 \cdot 10^{-4}$	$6,47 \cdot 10^{-1}$	6
270	$6,62 \cdot 10^{-3}$	$7,97 \cdot 10^{-4}$	$8,77 \cdot 10^{-1}$	3
260	$5,67 \cdot 10^{-3}$	$5,97 \cdot 10^{-4}$	$7,19 \cdot 10^{-1}$	3

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestra el efecto que ejercen las distintas variables (concentración inicial de glicerina y temperatura) sobre la constante cinética de orden 1. Este modelo potencial no es válido ya que, como se puede observar en la Figura 4.7, existe una clara tendencia de la constante cinética con la concentración inicial de glicerina empleada.

Sin embargo, la variación de la constante cinética con la temperatura responde bien a la ecuación de Arrhenius (ecuación [3.7]), obteniéndose un buen ajuste lineal, según se puede observar en la Figura 4.8.

El modelo de orden 1 proporciona unos valores de  $k'$  con una clara tendencia con la concentración inicial de glicerina, lo que es inadmisibles. Muestra también una baja influencia de la temperatura. Todos estos defectos hacen que el modelo cinético de orden 1 deba ser desechado, por lo que se procede al ajuste del modelo de orden 2 a los resultados experimentales.

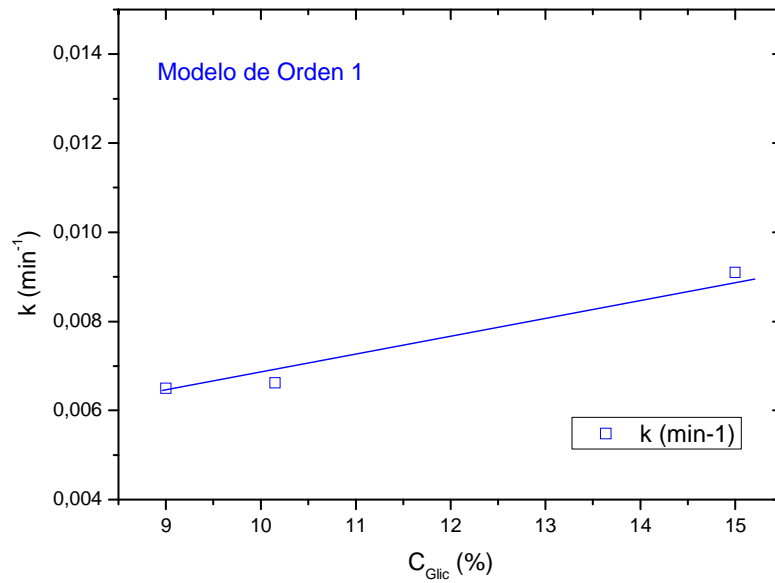


Figura 4.7.- Evolución de la Constante Cinética del modelo de orden 1 con la Concentración de Glicerina

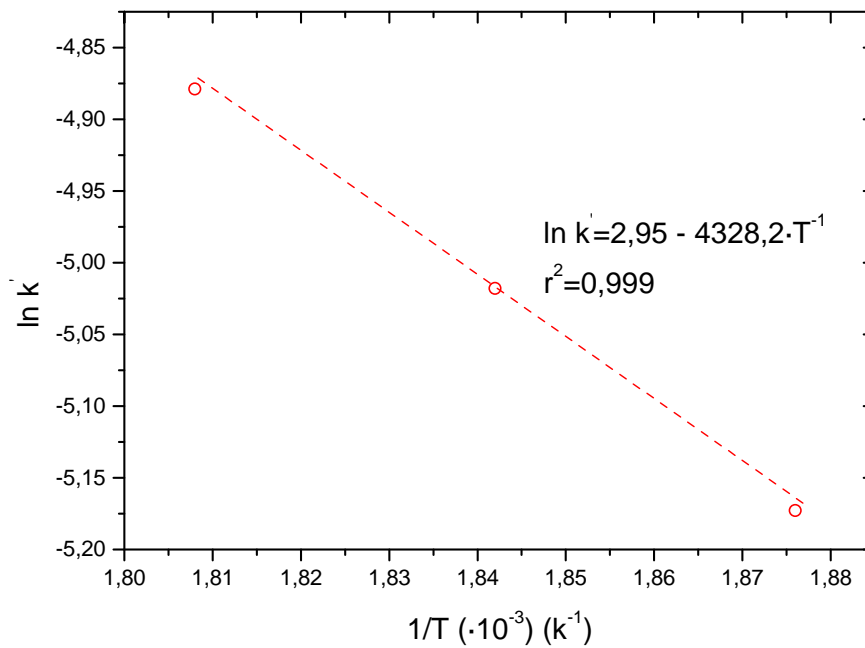


Figura 4.8.- Ecuación de Arrhenius para el modelo de orden 1

**Ajuste al modelo cinético potencial de orden 2**

Procediendo de forma análoga a lo hecho con el modelo potencial de orden 1, se obtienen los resultados que figuran en la Tabla 4.11 (resultados a temperatura constante) y Tabla 4.12. (en la que la constante cinética depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius). Por otro lado, en las Figuras 4.9 a 4.11 se comparan los valores de conversión que predice el modelo cinético de orden 2 con la conversión obtenida experimentalmente. Como puede apreciarse el ajuste a los datos experimentales es ahora mucho mejor que en el caso anterior, el modelo de orden 1.

**Tabla 4.11.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 2 ([4.2]).  
Condiciones: T en 270 °C y C<sub>PTS</sub>A en 0,03%; ajuste experimento a experimento

Expto.	k'' (L·min <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
M0	1,08·10 <sup>-2</sup> ± 5,61·10 <sup>-4</sup>	2,73·10 <sup>-1</sup>	30
M1	1,17·10 <sup>-2</sup> ± 3,57·10 <sup>-4</sup>	1,44·10 <sup>-1</sup>	73
M2	7,91·10 <sup>-3</sup> ± 6,31·10 <sup>-4</sup>	4,51·10 <sup>-1</sup>	11

**Tabla 4.12.-** Resultados del ajuste al modelo potencial de orden 2 (T variable)

T(°C)	k'' (L·min <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	(+-)	SRC	F <sub>95%</sub>
280	1,268·10 <sup>-2</sup>	6,130·10 <sup>-4</sup>	2,490·10 <sup>-1</sup>	40
270	1,080·10 <sup>-2</sup>	5,610·10 <sup>-4</sup>	2,730·10 <sup>-1</sup>	30
260	8,264·10 <sup>-2</sup>	5,570·10 <sup>-4</sup>	3,404·10 <sup>-1</sup>	11

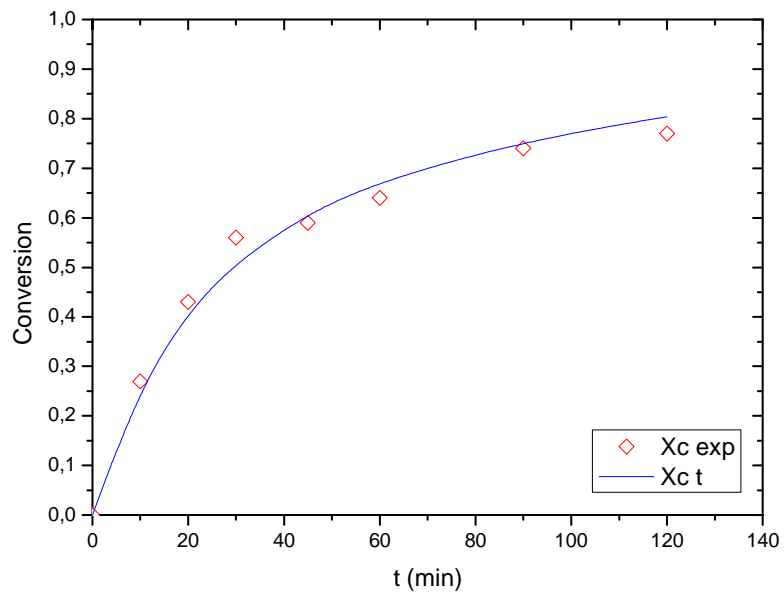


Figura 4.9.- Descripción de los datos del experimento M0 mediante el modelo potencial de orden 2

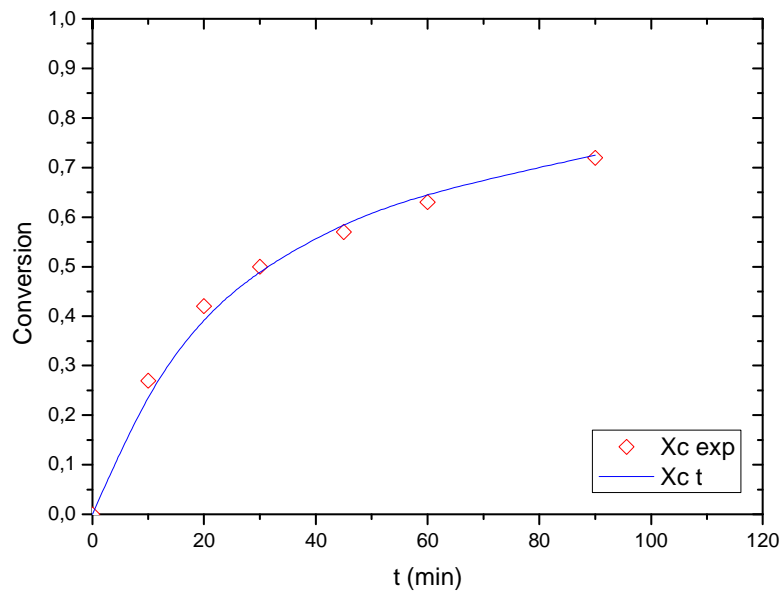
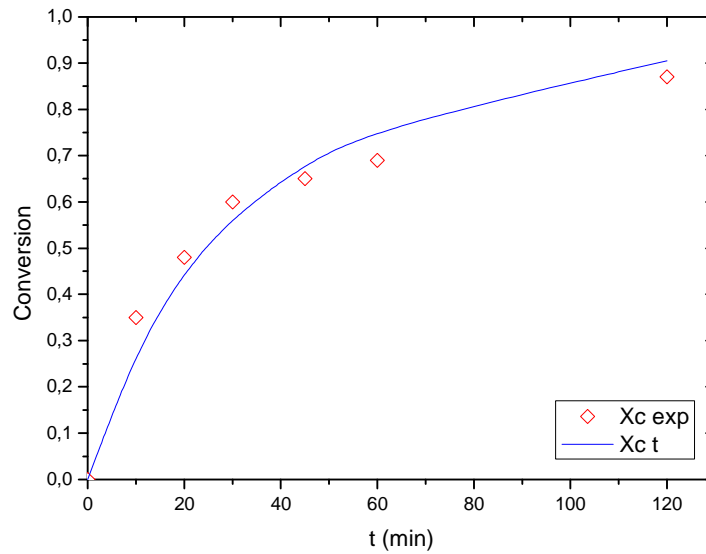


Figura 4.10.- Descripción de los datos del experimento M1 mediante el modelo potencial de orden 2



**Figura 4.11.-** Descripción de los datos del experimento M2 mediante el modelo potencial de orden 2

En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestra el efecto que ejercen la concentración inicial de glicerina y la temperatura sobre la constante cinética de orden 2. En la Figura 4.12 puede apreciarse que la tendencia de la constante cinética con la concentración inicial de glicerina es menor, y de signo opuesto al encontrado con orden 1 (Figura 4.7), de igual forma que ocurría en la reacción térmica.

La variación de la constante cinética con la temperatura responde bien a la ecuación de Arrhenius, según se puede observar en la Figura 4.13. La dependencia de la temperatura es mayor que para orden 1, lo cual es más razonable.

Ante esta situación, conocida, ya que coincide con el caso de la reacción en ausencia de catalizador, se ha procedido al ajuste de los datos experimentales a un modelo hiperbólico (ecuación [4.3]).

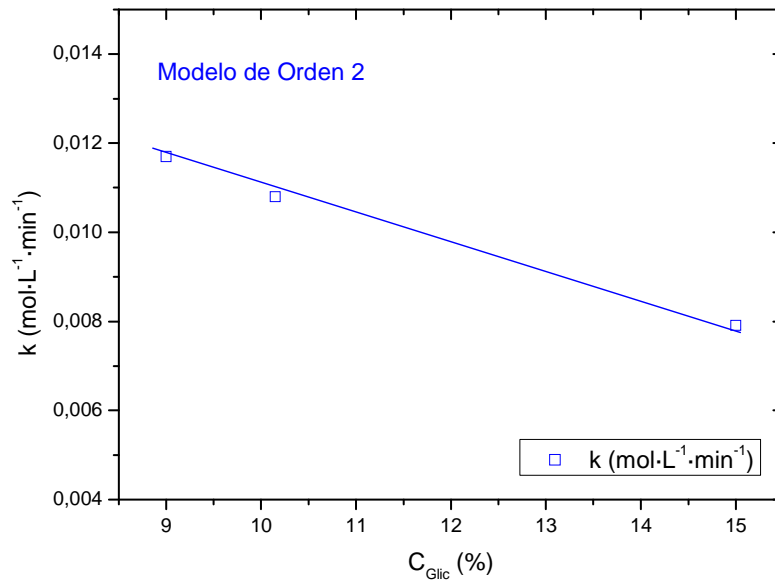


Figura 4.12.- Evolución de la Constante Cinética del modelo de orden 2 con la Concentración de Glicerina

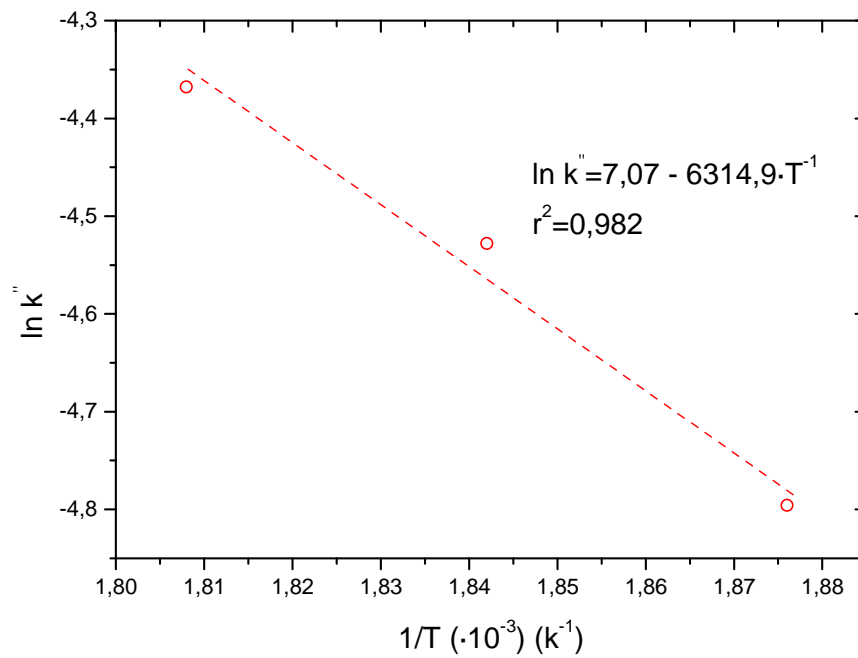


Figura 4.13.- Ecuación de Arrhenius para el modelo de orden 2

### **Ajuste al modelo hiperbólico**

En este caso, a diferencia de los que ocurría en el estudio de la reacción sin empleo de catalizador, se ha estudiado el efecto que, presumiblemente, puede ejercer la concentración de catalizador ( $C_{PTSA}$ ) en la reacción, por lo que se ha de comprobar la influencia de la citada variable en las dos constantes cinéticas ( $k_1$  y  $K_2$ ) del modelo hiperbólico. En primer lugar, se ha realizado la discriminación del modelo hiperbólico a temperatura constante, estudiando la influencia que tienen, sobre la velocidad de la reacción, tanto la concentración inicial de glicerina añadida al sistema, como la concentración de catalizador, PTSA. Posteriormente, se analiza el efecto de la temperatura sobre las dos constantes,  $k_1$  y  $K_2$ , del modelo hiperbólico [4.3].

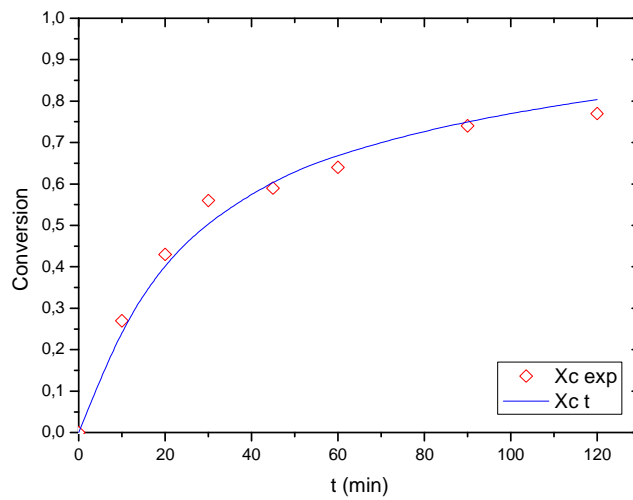
#### **Influencia de la Concentración inicial de glicerina a temperatura constante**

Se ha realizado el ajuste del modelo hiperbólico, ecuación [4.3], a los datos de los experimentos M0 a M2, en los que se ha fijado  $C_{PTSA}$  en un valor de 0,03 % y la temperatura en 270 °C. Como puede apreciarse en la Tabla 4.13, en la que se muestran los resultados del citado ajuste, la constante  $k_1$  apenas sufre variación en su valor, considerando el error experimental, cuando se modifica la concentración inicial de glicerina mezclada con la colofonia.

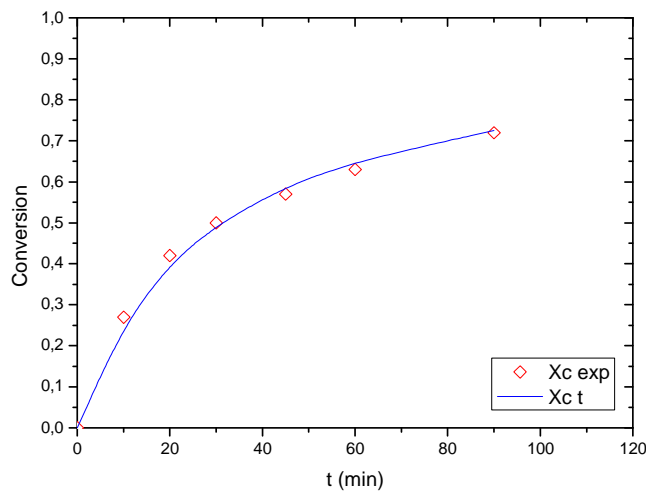
Asimismo, el valor de  $K_2$ , para este ajuste, apenas varía de un experimento a otro, permaneciendo constante en el valor que se indica en la citada Tabla. En las Figuras 4.14 a 4.16 se han representado en puntos los datos experimentales, y en líneas, los valores que predice el modelo, observándose que no existe el error en la tendencia obtenido con los modelos potenciales.

**Tabla 4.13.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico ([4.3]).  
Variables fijadas: T en 270 °C y  $C_{PTSA}$  en 0,03%

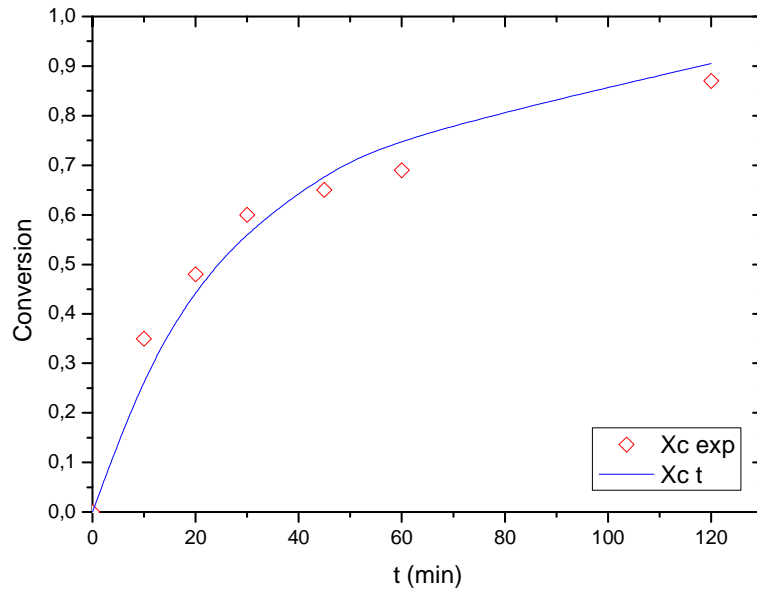
Expto.	$k_1$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )± error	$K_2$ (L · mol <sup>-1</sup> )± error	SRC	F <sub>95%</sub>
M0	$1,33 \cdot 10^{-2} \pm 8,27 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-1} \pm 6,79 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-2}$	1922
M1	$1,42 \cdot 10^{-2} \pm 5,94 \cdot 10^{-4}$		$2,09 \cdot 10^{-2}$	3847
M2	$1,10 \cdot 10^{-2} \pm 9,90 \cdot 10^{-4}$		$5,31 \cdot 10^{-2}$	756



**Figura 4.14.-** Descripción de los datos del experimento M1 mediante el modelo hiperbólico seleccionado



**Figura 4.15.-** Descripción de los datos del experimento M0 mediante el modelo hiperbólico seleccionado



**Figura 4.16.-** Descripción de los datos del experimento M2 mediante el modelo hiperbólico seleccionado

### Influencia de la Concentración de PTSA

Se ha realizado el ajuste del modelo hiperbólico, ecuación [4.3], a los datos de los experimentos en los que la concentración de PTSA varía, por lo que se van a estimar dos parámetros:  $k_1$  y  $K_2$ . La temperatura ha sido fijada en 270 °C y se ha empleado una concentración inicial de glicerina de 10,15%. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 4.14 y en las Figuras 4.17 a 4.20.

**Tabla 4.14.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico ([4.3]). Variables fijadas: T en 270 °C y  $C_{G0}$  en 10,15 %; Ajuste experimento a experimento

Expto.	$k_1$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )± error	$K_2$ (L mol <sup>-1</sup> )± error	SCR	F <sub>95%</sub>
M0	$1,33 \cdot 10^{-2} \pm 8,27 \cdot 10^{-4}$	$0,27 \pm 0,01$	$3,08 \cdot 10^{-2}$	1762
M9	$1,01 \cdot 10^{-2} \pm 1,23 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \pm 0,02$	$5,01 \cdot 10^{-2}$	763
M10	$1,06 \cdot 10^{-2} \pm 1,32 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \pm 0,06$	$4,88 \cdot 10^{-2}$	800
M11	$1,93 \cdot 10^{-2} \pm 1,07 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \pm 0,01$	$2,77 \cdot 10^{-2}$	2732
M12	$2,64 \cdot 10^{-2} \pm 1,14 \cdot 10^{-3}$	$0,37 \pm 0,08$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	6232

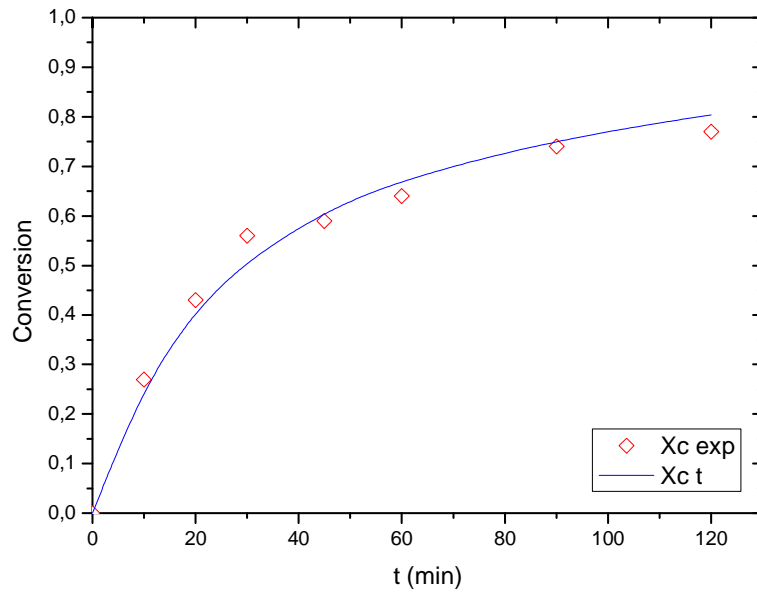


Figura 4.17.- Descripción de los datos del experimento M0 mediante el modelo hiperbólico seleccionado, con  $C_{PTSA}$  como variable

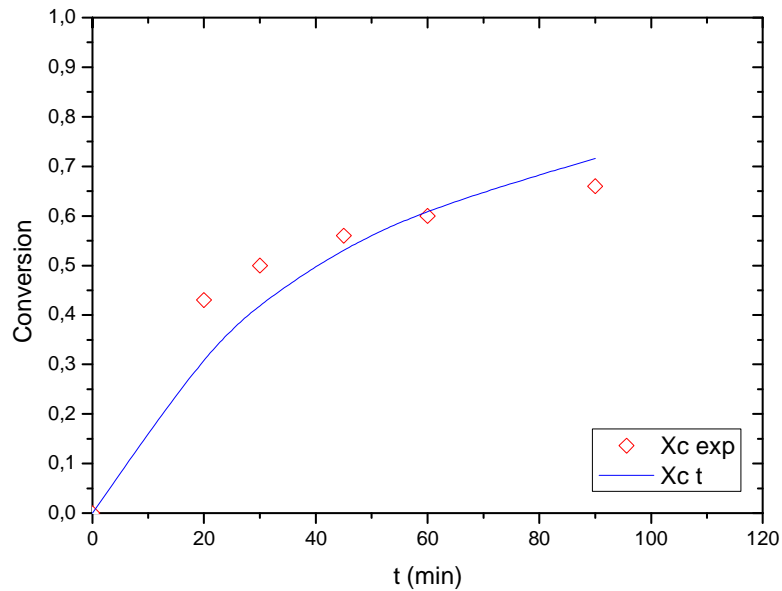


Figura 4.18.- Descripción de los datos del experimento M10 mediante el modelo hiperbólico seleccionado, con  $C_{PTSA}$  como variable

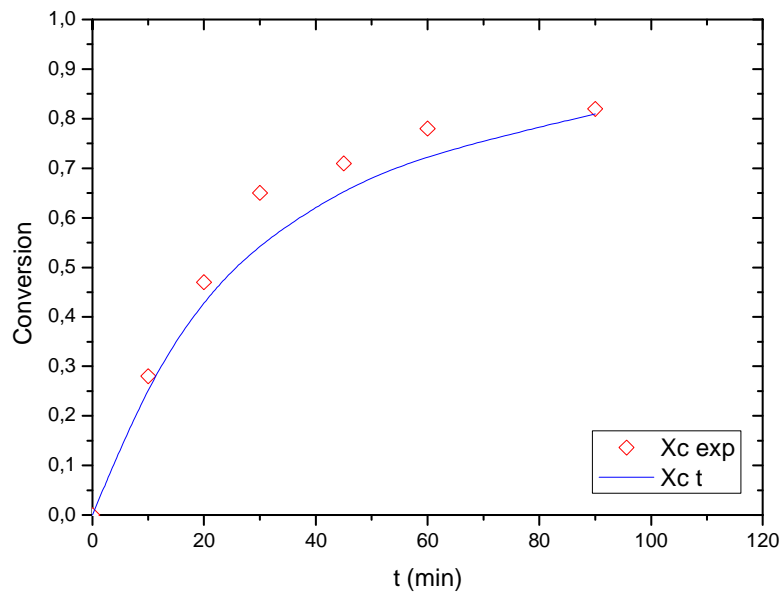


Figura 4.19.- Descripción de los datos del experimento M11 mediante el modelo hiperbólico seleccionado, con  $C_{PTSA}$  como variable

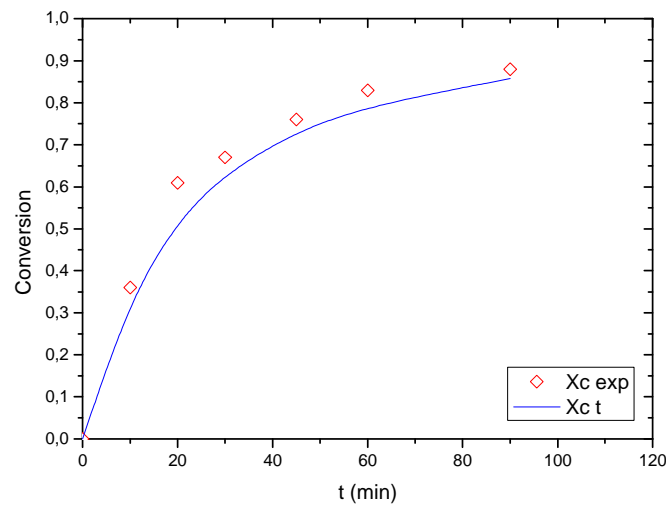
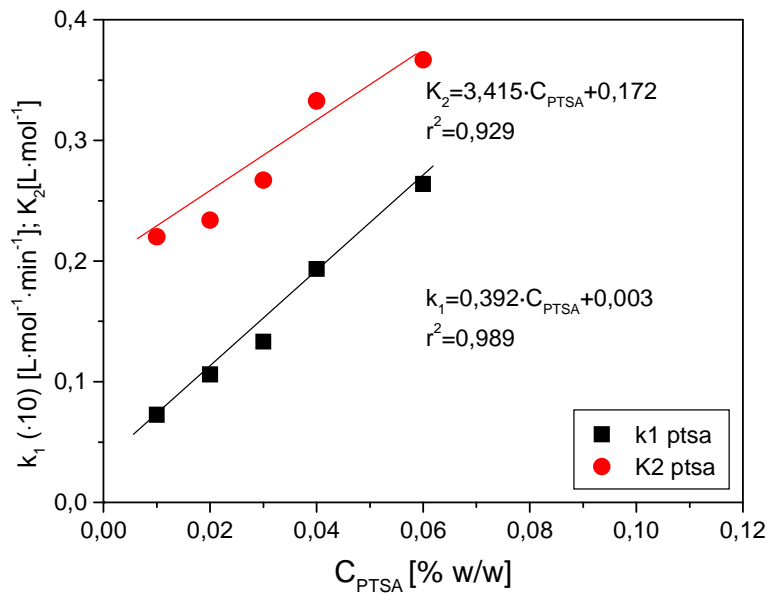


Figura 4.20.- Descripción de los datos del experimento M12 mediante el modelo hiperbólico seleccionado, con  $C_{PTSA}$  como variable

Tal como se muestra en la Figura 4.21, en principio puede aceptarse unas dependencias lineales de ambas constantes,  $k_1$  y  $K_2$  del modelo hiperbólico (ecuación [4.3]), con la concentración de catalizador, a una temperatura dada, lo que queda reflejado en las siguientes ecuaciones [4.4.] y [4.5].

$$k_1 = 0,003 + 0,392 \cdot C_{PTSA} \quad [4.4]$$

$$K_2 = 0,172 + 3,415 \cdot C_{PTSA} \quad [4.5]$$



**Figura 4.21.-** Dependencia de las constantes del modelo hiperbólico con la concentración de catalizador

Es decir, la dependencia de las dos constantes cinéticas,  $k_1$  y  $K_2$  del modelo hiperbólico ([4.3]), siguen una tendencia con la concentración de catalizador, según una ecuación lineal, como es la [4.6]:

$$k_i = k_{iT} + k_{iC} \cdot C_{PTSA} \quad [4.6]$$

En la Tabla 4.15 se muestran los resultados del ajuste del modelo hiperbólico, en el que las dos constantes,  $k_1$  y  $K_2$ , se han desglosado en dos términos según la citada expresión [4.6], a los datos de todos los experimentos a la vez en los que únicamente se varía la concentración de PTSA (experimentos M0, M9 a M12).

De esta forma, se comprueba que, efectivamente, las dos constantes varían de forma lineal con la concentración de catalizador, ácido PTSA en este caso.

**Tabla 4.15.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico ([4.3] a todos los experimentos a la vez en los que se varía  $C_{PTSA}$ . Variables fijadas: T en 270 °C y  $C_{G0}$  en 10,15 %.

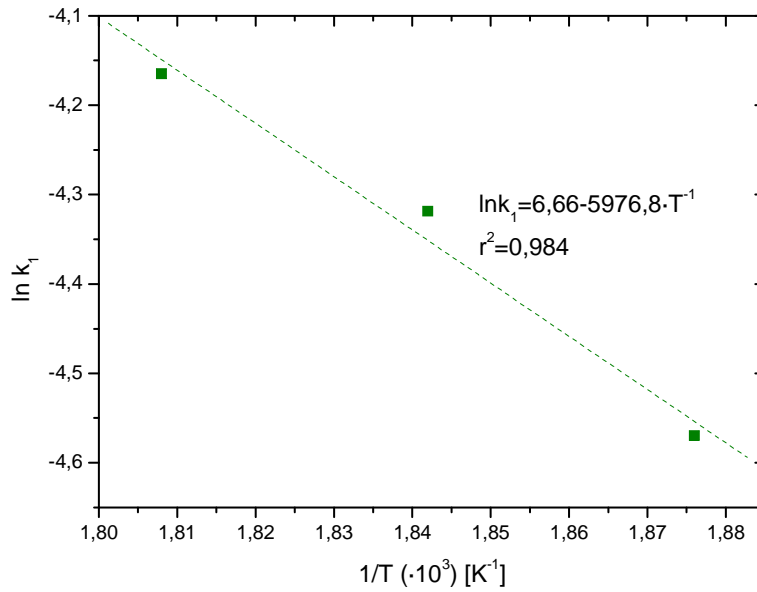
$k_{1T}$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) ± error	$k_{1C}$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) ± error	$K_{2T}$ (L mol <sup>-1</sup> ) ± error	$K_{2C}$ (L mol <sup>-1</sup> ) ± error	SCR	F <sub>95%</sub>
$9,04 \cdot 10^{-3} \pm$ $4,01 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-1} \pm$ $1,24 \cdot 10^{-1}$	$2,14 \pm$ $0,74$	$6,05 \pm$ $1,63$	$5,35 \cdot 10^{-2}$	1474

#### Influencia de la Temperatura en $k_1$

La siguiente etapa en el estudio, según el esquema de cálculo descrito en el apartado 2.6., es la posible influencia que la temperatura ejerce sobre las citadas constantes cinéticas ( $k_1$  y  $K_2$ ). Para ello, se ha fijado  $C_{PTSA}$  en un valor de 0,03 % y la concentración de glicerina en 10,15 %, empleando, para cada experimento, su correspondiente valor de  $K_2$  (Tabla 4.14.). Los resultados del ajuste se dan en la Tabla 4.16.; la dependencia de la constante cinética  $k_1$  con la temperatura sigue la ecuación de Arrhenius, tal como se muestra en la Figura 4.21. Por lo tanto, la constante  $k_1$ , además de depender de la concentración de catalizador, según lo mostrado en la Figura 4.22, depende a su vez de la temperatura de la reacción.

**Tabla 4.16.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico  
Condiciones:  $C_{PTSA}$  en 0,03 %;  $C_{G0}$  en 10,15 % y  $k_2$  en 0,344 L/mol

Expto.	T (°C)	$k_1$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	(+-)	SRC	F <sub>95%</sub>
M6	280	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$7,19 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-1}$	1723
M0	270	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$8,27 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^{-1}$	1922
M3	260	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$3,75 \cdot 10^{-1}$	1370



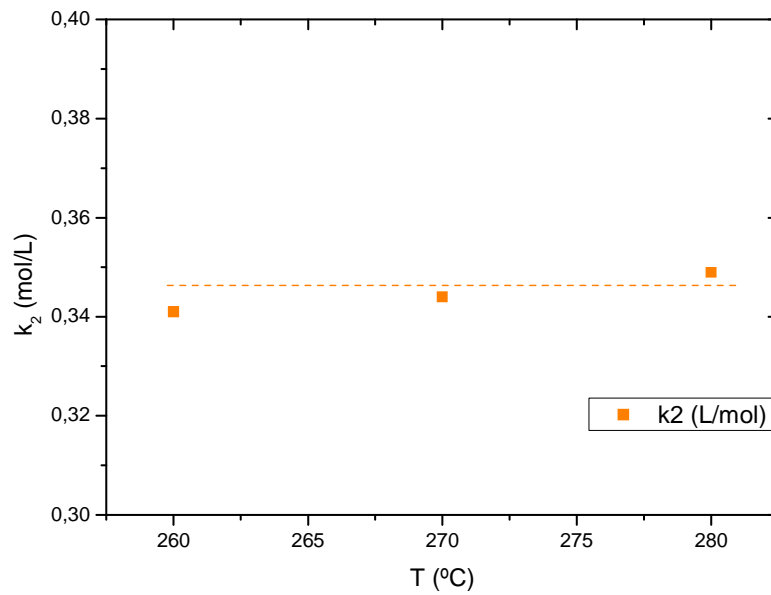
**Figura 4.22.-** Dependencia de la constante  $k_1$  del modelo hiperbólico con la temperatura

#### Influencia de la Temperatura en $K_2$

Para completar el estudio cinético del modelo hiperbólico, se ha analizado la posibilidad de que la constante  $K_2$  varíe con la temperatura. Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la constante  $K_2$ , se ha procedido de forma análoga al punto anterior; se ha fijado  $C_{PTSA}$  en un valor de 0,03 % y la concentración de glicerina en 10,15 %, empleando, para cada experimento, su correspondiente valor de  $k_1$  (tabla 4.17.). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.17, donde se puede comprobar que  $K_2$  no depende de la temperatura (Figura 4.23).

**Tabla 4.17.-** Resultados del ajuste al modelo hiperbólico  
Condiciones:  $C_{PTSA}$  en 0,03 %;  $C_{glic}$  en 10,15 % y  $k_1$  en 0,0126 L/mol min

Expto.	T (°C)	$K_2$ (L·mol <sup>-1</sup> )	(+·)	SRC	$F_{95\%}$
M6	280	0,35	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-2}$	3938
M0	270	0,34	$9,85 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-2}$	2222
M3	260	0,34	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$4,09 \cdot 10^{-2}$	806



**Figura 4.23.-** Dependencia de la constante  $k_2$  del modelo hiperbólico con la temperatura

#### **Ajuste al Modelo Hiperbólico con Concentración de Catalizador y Temperatura variables**

Como resultado de los ajustes anteriores, se puede observar, en la Figura 4.20., que los valores de las constantes cinéticas,  $k_1$  y  $K_2$ , son dependientes de la concentración de catalizador empleado. Así mismo, es necesario indicar que podría haber una pequeña desviación del valor de  $k_1$  con la concentración de glicerina, causado por el error experimental inherente. La variación de la constante cinética,  $k_1$ , con la temperatura responde claramente a la ecuación de Arrhenius, con un coeficiente de correlación bastante elevado, según se muestra en la Figura 4.22.

Por otro lado, la constante  $K_2$  del modelo hiperbólico depende sólo de la concentración de PTSA; no existe dependencia del citado parámetro con la temperatura.

Con todo ello, se va a ajustar el modelo cinético hiperbólico a los datos de todos los experimentos de la Tabla 4.2, es decir, empleando la ecuación [4.7], que incorpora todas las variables estudiadas, para obtener un modelo que represente adecuadamente todos los datos dentro del intervalo experimental probado.

$$r = \frac{(k_1 + k_{c1} C_{PTSA}) \cdot C_G \cdot C_C}{1 + (K_2 + K_{c2} C_{PTSA}) C_G} \quad [4.7]$$

Por todo lo descrito anteriormente, se va a asumir que la constante  $k_1$ , del numerador de la ecuación cinética, [4.3.], puede descomponerse en dos factores, uno térmico, y uno catalítico, debido a la presencia del catalizador, de manera que la conversión sería la suma de la conversión obtenida por vía térmica y de la conversión obtenida por vía catalítica, de acuerdo a la expresión [4.8]. Así, se puede estudiar el efecto de la concentración de catalizador por separado del efecto de la temperatura, si se considera una serie de experimentos realizados a la misma temperatura, en la que la única variable sea la concentración de catalizador. La dependencia de las constantes del modelo cinético hiperbólico,  $k_1$  y  $K_2$ , con la concentración de catalizador es lineal, y puede expresarse, tal como ya se mostró, mediante las expresiones [4.4] y [4.5].

Por otro lado, debe considerarse la dependencia de la constante catalítica  $k_1$  con la temperatura. Esta dependencia sigue una función de tipo Arrhenius, de acuerdo a una ecuación similar a la número [3.7].

$$k_1 = \left[ k_{10T} \cdot \exp\left(-\frac{E_T}{R \cdot T}\right) + k_{10C} \cdot \exp\left(-\frac{E_C}{R \cdot T}\right) \right] \quad [4.8]$$

Con todo ello, resultan 6 parámetros de ajuste: el término pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius para  $k_1$  ( $K_{10,T}$ ), su energía de activación ( $E_{aT}/R$ ), los dos parámetros de Arrhenius para el término catalítico ( $K_{10,C}$  y  $E_{aC}/R$ ), y la dependencia de la constante del denominador de la ecuación [4.7.] con la concentración de catalizador ( $K_2$  y  $K_{2C}$ ).

Los resultados del ajuste del modelo hiperbólico con 6 parámetros para todos los experimentos se dan en la Tabla 4.18. Con el ajuste con seis parámetros (ecuaciones [4.4], [4.5] y [4.6]), se obtiene un modelo cinético bastante representativo, puesto que ya considera la dependencia de la constante cinética  $k_1$  con la temperatura y con la concentración de catalizador. El valor obtenido de  $E_a/R$  para esta constante se corresponde con la de procesos en los que controla la velocidad un fenómeno químico, la reacción química en este caso.

**Tabla 4.18.-** Resultados del ajuste conjunto de todos los experimentos al modelo hiperbólico con seis parámetros.

Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95%</sub>
$r = \frac{(k_{1T} + k_{1C} \cdot C_{PTSA}) \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + (K_2 + K_{c2} \cdot C_{PTSA}) C_{Gli}}$	Ln $k_{10T}$	16,57	±5,28	6,74·10 <sup>-2</sup>	2014
	$E_{aT}/R$	12143	±2676		
	Ln $k_{10C}$	7,62	±2,29		
	$E_{aC}/R$	3990	±1178		
	$K_{2T}$	1,32	±0,01		
	$K_{2C}$	5,04	±0,54		

*Nota:* ln  $k_T$  (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>); ln  $k_C^*$  (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>);  $E_{aj}/R$  (K)  
 $K_{2T}$  (L mol<sup>-1</sup>);  $K_{2C}$  (L mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>)

#### **4.3.3.- Modelo Cinético propuesto para la reacción catalizada por PTSA**

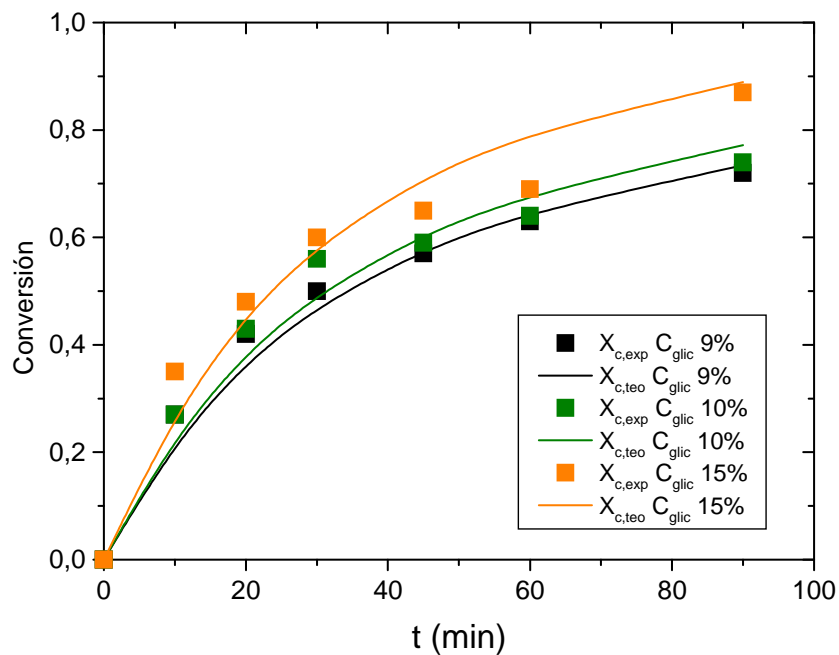
Finalmente, desde un punto de vista meramente estadístico, la ecuación del modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales corresponde al modelo hiperbólico comentado en el apartado anterior y que se muestra en la siguiente ecuación:

$$r = \frac{\left[ k_{10T} \cdot \exp\left(-\frac{E_T}{R \cdot T}\right) + k_{10C} \cdot \exp\left(-\frac{E_C}{R \cdot T}\right) \right] \cdot C_{PTSA} \cdot C_G \cdot C_C}{1 + (K_2 + K_{c2} \cdot C_{PTSA}) \cdot C_G} \quad [4.9]$$

Sustituyendo los valores de los parámetros obtenidos en el ajuste, mostrados en la Tabla 4.18, resulta la siguiente ecuación cinética, [4,10]:

$$r = \frac{\left[ \exp\left(16,57 \pm 1,45 - \frac{12143 \pm 2676}{T}\right) + \exp\left(7,62 \pm 2,29 - \frac{3990 \pm 1178}{T}\right) \cdot C_{PTSA} \right] \cdot C_G \cdot C_C}{1 + (1,32 \pm 0,01 + 5,04 \pm 0,54 \cdot C_{PTSA}) \cdot C_G} \quad [4.10]$$

En las Figuras 4.24 a 4.26 se muestran las representaciones de los valores experimentales (en puntos) y los predichos por el modelo (líneas curvas). Como puede apreciarse en las citadas gráficas, el ajuste del modelo a los datos experimentales es bastante bueno en la mayoría de los experimentos.



**Figura 4.24.-** Ajuste del modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina.

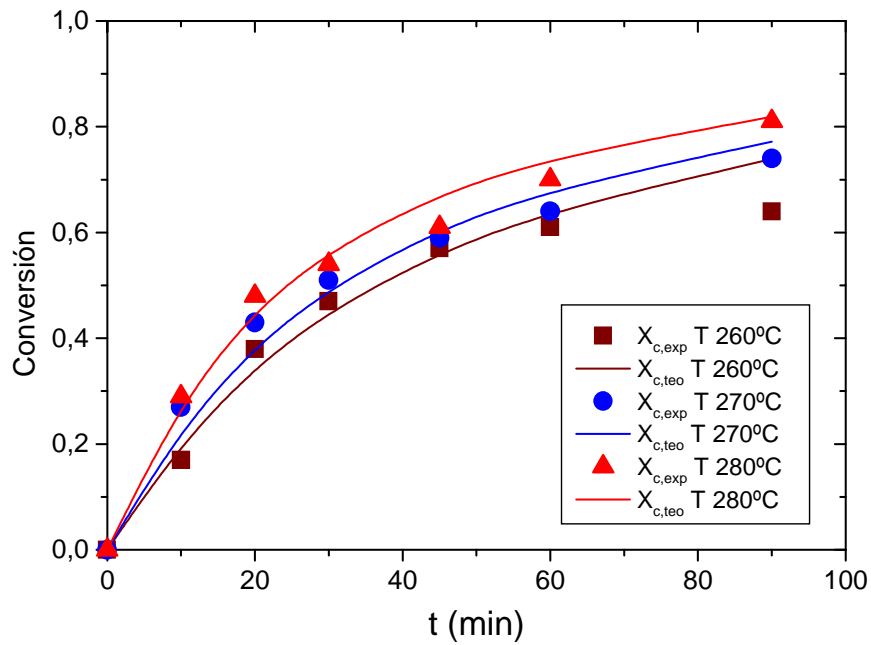


Figura 4.25.- Ajuste del modelo propuesto a experimentos en los que se varía la temperatura

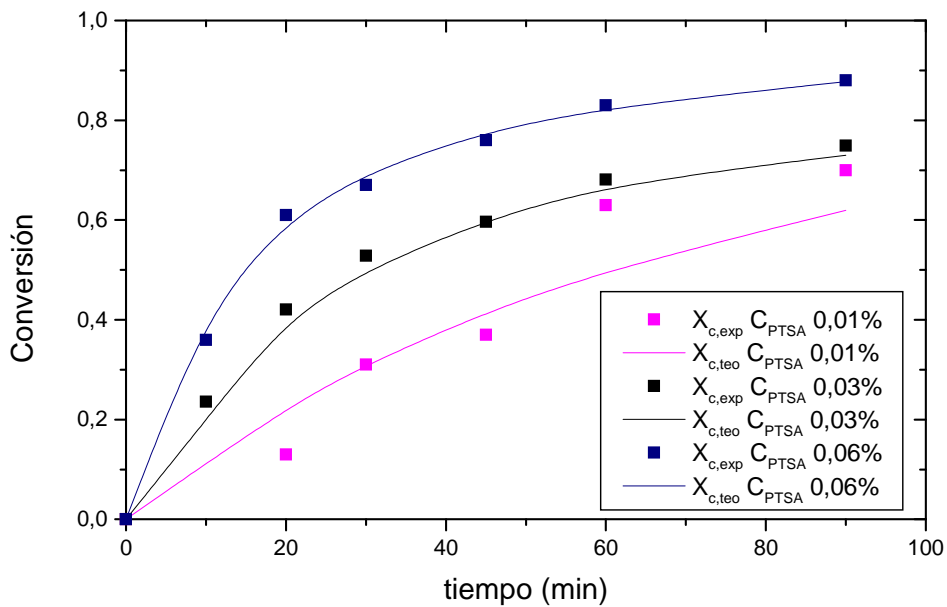


Figura 4.26.- Ajuste del modelo propuesto a algunos experimentos en los que se varía la concentración de catalizador

El modelo describe la evolución de la conversión experimental con el tiempo de manera adecuada para las diversas condiciones de reacción estudiadas, así como para las variables implicadas en el proceso, teniendo en cuenta el alto número de variables utilizadas en un intervalo experimental relativamente amplio. Analizando los modelos cinéticos de tipo hiperbólico para las reacciones térmica (sin catalizar) y la catalizada por ácido PTSA, y comparando los resultados de los respectivos ajustes, tal como se resume en la Tabla 4.19, se pueden extraer más conclusiones, ampliando el conocimiento de la reacción objeto de estudio.

**Tabla 4.19.-** Resultados del ajuste conjunto de todos los experimentos al modelo hiperbólico, para la reacción térmica y la catalizada por PTSA

Catalizador	Modelo Cinético Seleccionado	Parámetros del Modelo
Ninguno	$r = \frac{k_1 \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + K_2 C_{Gli}}$	$k_1 = \exp\left(12,85 \pm 1,45 - \frac{9308 \pm 803}{T}\right)$ $K_2 = 1,91 \pm 0,85$
PTSA	$r = \frac{(k_{1T} + k_{1C} \cdot C_{PTSA}) \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + (K_2 + K_{c2} \cdot C_{PTSA}) C_{Gli}}$	$k_{1T} = \exp\left(16,57 \pm 5,28 - \frac{12143 \pm 2676}{T}\right)$ $k_{1C} = \exp\left(7,62 \pm 2,29 - \frac{3990 \pm 1178}{T}\right)$ $K_2 = 1,32 \pm 0,01$ $K_{c2} = 5,04 \pm 0,54$

Como ya ha sido comentado, la constante cinética  $k_1$  para la ecuación térmica depende sólo de la temperatura, siguiendo la ecuación de Arrhenius, mientras que para la reacción con catalizador, la constante  $k_1$  depende, además, de la concentración de PTSA, tal como se ha detallado en puntos anteriores del trabajo. La  $k_1$  de la ecuación [3.20] puede referirse, según el caso, a la reacción sin catalizar (reacción térmica), o bien a la catalizada (por PTSA). En este último caso y, como ya se ha indicado en puntos anteriores del presente trabajo, la citada constante  $k_1$  puede descomponerse en dos términos:

- Una contribución térmica ( $E_{aT}/R$ ), cuyo valor, es, dentro del margen de error experimental, similar al de la reacción térmica.
- Una contribución catalítica ( $E_{aC}/R$ ), cuyo valor es inferior al de  $E_{aT}/R$ . Esto supone que la influencia de la temperatura es menor en la reacción catalizada que en la térmica. Esto es razonable, ya que una concentración elevada de especies ácidas de tipo carbocatión depende tanto de la temperatura como del ácido del que proceden las especies protonadas: el PTSA tiende mucho más a disociarse; no precisa de tanto calor para hacerlo como los ácidos resínicos que componen la colofonia.

Por lo tanto, la  $k_1$  de la reacción catalizada por PTSA, al ser suma de dos contribuciones, es superior a la  $k_1$  de la reacción térmica.

Por otro lado, la influencia de la concentración de catalizador es mucho más importante en la constante  $K_2$  que en la constante  $k_1$ . Asimismo, se tiene que la constante  $K_2$ , de la reacción catalizada,  $K_{2C}$ , toma un valor inferior a la  $K_2$  de la reacción sin catalizador ( $K_{2T}$ ). Esto supone, tal como se demostrará más adelante, que el PTSA aumenta la afinidad ( $C_G^*$ ) de la fase reactiva por el reactivo (glicerina), aumentando, como se esquematiza en la Figura 4.27, la solubilidad entre los reactantes.

Además, es necesario indicar el valor de  $K_2$  es menor en el caso de la reacción catalizada. Este hecho, y, según la ecuación [3.44], confirmaría que el catalizador PTSA produce una mayor solubilidad de la glicerina en la colofonia, de tal forma que la reacción se daría en mayor extensión, obteniéndose mayor valor de la conversión.

Por ello, surge la necesidad de estudiar tanto la posible segregación de fases entre las especies reactantes así como la influencia de la solubilidad de glicerina en colofonia, cuando en el medio hay presencia de catalizadores, PTSA en este caso. De todo ello se dará cuenta en el siguiente apartado.

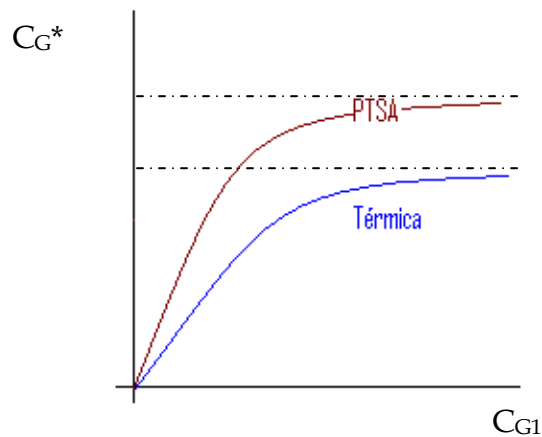


Figura 4.27.- Influencia del PTSA en la solubilización de glicerina en colofonia

#### **4.3.4.- Solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA**

La actividad catalítica del ácido PTSA ha sido demostrada en el anterior apartado. Por otra parte, como se concluyó en el apartado 3.5 del presente trabajo, en el que se realizó un exhaustivo estudio de solubilidad entre los reactantes, cuando en el medio no existe presencia de catalizadores, el fenómeno que explica la reacción objeto de estudio es la disolución progresiva de la glicerina en la colofonia. En este apartado, se da cuenta de los resultados del estudio de la solubilidad de glicerina en colofonia cuando está presente en el medio PTSA, como catalizador, con el fin de comprobar cómo afecta el citado ácido en la solubilidad de las especies reactantes, lo que debe influir en la velocidad de reacción.

Para determinar la citada solubilidad, se ha empleado la misma metodología que en el apartado 3.5 (sin catalizadores), esto es, se han realizado experimentos en los que, para una cantidad fijada de colofonia (100 g), se ha variado la cantidad de glicerina adicionada y la temperatura.

En primer lugar, las pruebas han sido realizadas añadiendo cantidades iniciales de glicerina entre 0,5 y 6 % (w/w), y fijando la cantidad de PTSA en un valor de 0,03 % (w/w). Siguiendo el procedimiento experimental indicado en el Apartado 2.5.2 del presente trabajo, y, a partir de dichos resultados, se ha determinado la curva de solubilidad, de acuerdo a lo ya descrito en el apartado 3.5.2. En la Tabla 4.20, se recogen las condiciones de operación de los experimentos realizados; únicamente se han llevado a cabo experimentos en condiciones de baja conversión, es decir, en una situación en la que la reacción química apenas ha progresado y, por tanto, se puede despreciar su efecto sobre la distribución de las dos fases líquidas.

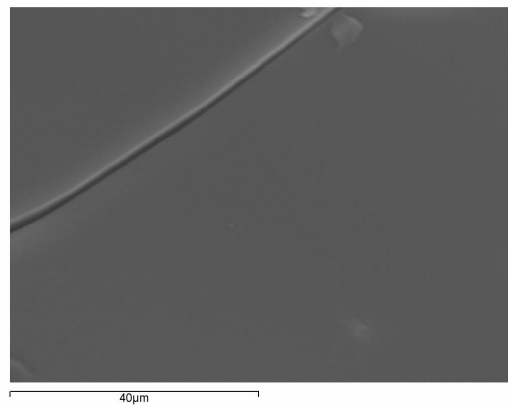
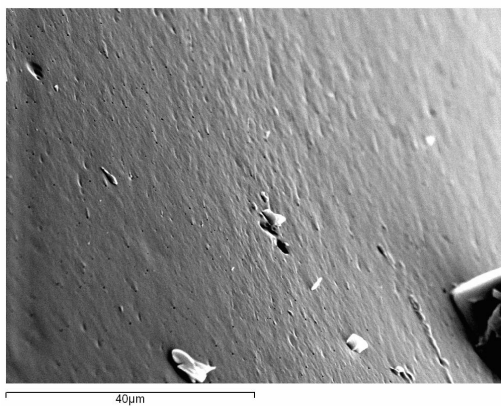
Asimismo, es necesario indicar que únicamente se ha empleado SEM como técnica microscópica para conocer la distribución de fases y construir, de esta forma, la curva de solubilidad, en la que se muestran los límites de solubilidad de glicerina. Esta técnica es la que se demostró más precisa y exacta cuando se estudió la reacción en ausencia de catalizadores.

En la Figura 4.28, se muestra la distribución de fases para el experimento de la serie M-18, llevado a cabo a 270 °C: la transición de la fase heterogénea (con poros) a la fase homogénea o continua marca el límite de solubilidad de la glicerina en la mezcla.

Procediendo de igual forma para el resto de muestras, se obtienen los datos de solubilidad que se resumen en la Tabla 4.21. Con los citados resultados, se puede construir la curva de solubilidad de glicerina en la mezcla cuando el ácido PTSA cataliza la reacción.

**Tabla 4.20.-** Condiciones de operación de las pruebas de solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de ácido PTSA. Masa inicial de colofonia: 100 g; cantidad añadida de catalizador: 0,03 g.

EXPERIMENTO	Temperatura (°C)	Masa de glicerina (% en base a masa inicial de colofonia)
M13-1 ; M13-2 M13-3	240	0,35 ; 0,40 ; 0,43
M14-1 ; M14-2 M14-3	245	0,55 ; 0,63 ; 0,68
M15-1 ; M15-2 M15-3	250	2 ; 2,4 ; 2,6
M16-1 ; M16-2 M16-3	255	2,7 ; 3,1 ; 3,3
M17-1 ; M17-2 M17-3 ; M17-4	260	4,6 ; 4,8 ; 5 ; 5,2
M18-1 ; M18-2 M18-3	270	4,6 ; 4,8 ; 5
M19-1 ; M19-2 M19-3	280	4,6 ; 4,8 ; 5

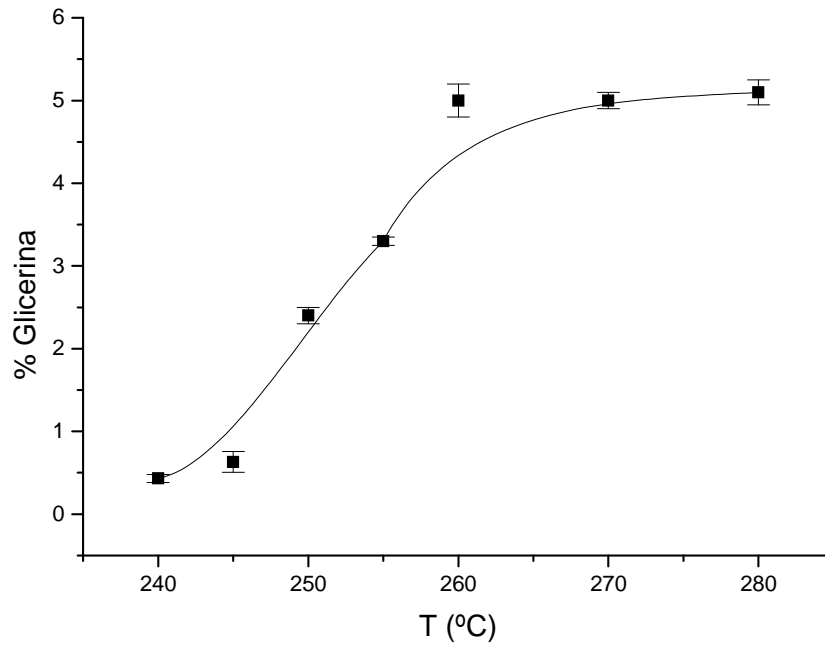


**Figura 4.28.-** Obtención del límite de solubilidad a 270 °C (experimento M18). Cantidad Glicerina inicial añadida (% w/w) a la mezcla: a) 4,8 % y b) 5 %.

**Tabla 4.21.-** Intervalos de solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA, obtenidos por Microscopía SEM

TEMPERATURA (°C)	INTERVALOS de SOLUBILIDAD ( % Masa glicerina)
240	0,4 - 0,43
245	0,6 - 0,63
250	2,0 - 2,4
255	3,1 - 3,3
260	4,8 - 5,0
270	4,8 - 5,0
280	5,0 - 5,1

En la Figura 4.29 se muestra la curva de solubilidad de la glicerina en presencia de PTSA. La tendencia de la curva es la misma que la que se obtuvo para el estudio de la solubilidad de glicerina en colofonia en ausencia de catalizadores, y su interpretación es, por lo tanto, la misma: existe una coexistencia de dos fases en las zonas que quedan por encima de la curva de saturación. Cuando en la reacción se adiciona PTSA, a partir de una temperatura de operación de 260 °C, el valor de  $C_G^*$  toma un valor de 5 % w/w, lo cual es indicativo de que la glicerina, en presencia del citado ácido, se disuelve en mayor medida que en ausencia de PTSA. Por lo tanto, considerando los resultados de afinidad entre glicerina y colofonia, la velocidad de la reacción de esterificación, empleando PTSA como catalizador, es mayor que la velocidad de la reacción térmica, ya que el citado catalizador aumenta la solubilidad de la glicerina.



**Figura 4.29.-** Curva de solubilidad de glicerina en presencia de PTSA a distintas temperaturas, determinada a partir del análisis por SEM

De forma análoga a lo ya realizado para la reacción no catalizada, la siguiente etapa en el estudio de la reacción empelando PTSA como catalizador, es validar el modelo hiperbólico propuesto, comprobando que el citado modelo, el que mejor ajuste proporciona desde un punto de vista estadístico, procede de una ecuación potencial de segundo orden, según la expresión [3.39].

$$r = k \cdot C_c \cdot C_G \quad [3.39]$$

La velocidad de la reacción, según lo ya descrito en el capítulo tercero del presente trabajo, varía según el valor de la concentración de glicerina, de la forma que se muestra en las ecuaciones [3.45] y [3.46]:

$$\text{Si } C_G > C_G^* \Rightarrow C_G \approx C_G^* \Rightarrow r = k_1^* \cdot C_c \Rightarrow \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k_1^* \cdot (1 - X_c) \quad [3.45]$$

$$\begin{aligned} \text{Si } C_G < C_G^* &\Rightarrow C_G = f(t) \Rightarrow r = k_2^* \cdot C_G \cdot C_C \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k_2^* \cdot C_{C0} \cdot (1 - X_c) \cdot \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right) \end{aligned} \quad [3.46]$$

Por lo tanto, cuando el valor de concentración de glicerina coincide con  $C_G^*$ , punto que marca la transición de fases (de discontinua a continua), se tiene que establecer la relación mostrada en la ecuación [3.47]:

$$k_1^* \cdot C_C = k_2^* \cdot C_C \cdot C_G^* \Rightarrow C_G^* = \frac{k_1^*}{k_2^*} \quad [3.47]$$

Para demostrar las citadas hipótesis, empleando los resultados obtenidos de solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA, serán ajustados los datos experimentales a las expresiones [3.45] y [3.46].

En esta ocasión, cuando se emplean catalizadores para acelerar la reacción objeto de estudio, hay que considerar que tanto las constantes  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , así como el valor de  $C_G^*$ , dependen de varios factores, que han de ser considerados para completar el estudio riguroso de la fenomenología de la reacción catalizada. Las citadas variables son:

- Concentración inicial de glicerina añadida al sistema,  $C_{G1}$ .
- Concentración de catalizador,  $C_{PTSA}$ .
- Temperatura de operación, T.

Como se verá más adelante, las constantes cinéticas del modelo cinético propuesto,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , varían linealmente con la concentración de catalizador según la ecuación [4.11]. Es decir, las citadas constantes son la suma de dos términos, uno térmico  $k_{iT}^*$ , y otro catalítico,  $k_{iC}^*$ .

$$k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSA} \quad ; \quad i = 1,2 \quad [4.11]$$

Por otro lado, se ha de considerar que las dos constantes cinéticas del modelo cinético propuesto,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , varían con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, [3.7], de tal forma que afectaría a los dos términos, térmico y catalítico, según la ecuación [4.12].

$$\ln k_{iJ}^* = \ln k_{iJ}^{*0} - \frac{Ea_{iJ}^*}{RT} \quad ; \quad i = 1,2 \quad ; \quad J = T, C \quad [4.12]$$

### **Influencia de la concentración de glicerina en las constantes $k_1^*$ y $k_2^*$**

En primer lugar, se ha estudiado el efecto de la concentración inicial de glicerina añadida al sistema,  $C_{G1}$ , fijando la temperatura de operación, en 270 °C, y la concentración de catalizador, en 0,03 % w/w.

Para estas condiciones, se ha de establecer que el resultado del cociente mostrado en la ecuación [3.47], que relaciona las constantes  $k_1^*$  y  $k_2^*$  con  $C_G^*$ , tendría que ser prácticamente igual al valor de la concentración máxima de glicerina disuelta en colofonia, que, según los resultados de solubilidad obtenidos con el empleo de PTSA, toma un valor de 5 % w/w (0,57 M), a temperaturas superiores a 260 °C.

En la Tabla 4.22 se dan los resultados del ajuste de las ecuaciones [3.45] y [3.46], a los datos de la serie M0 a M2, experimentos en los que únicamente se ha variado la concentración de glicerina. En la citada tabla se muestra, de izquierda a derecha en columnas, la concentración inicial de glicerina ( $C_{G1}$ ) de cada experimento, el valor de la constante  $k_1^*$  (ecuación [3.45]), el valor obtenido de  $k_2^*$ , [3.46], así como los valores de los parámetros estadísticos de ajuste, SRC y  $F_{95\%}$ .

**Tabla 4.22.-** Ajuste de las ecuaciones [3.44] y [3.45] a experimentos realizados a 270 °C. Masa inicial de colofonia: 100 g.

Experimento	$C_{G1}$ (% w/w)	$k_1^*$ (min <sup>-1</sup> ) ± error	$k_2^*$ (L min <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ) ± error	SRC	F <sub>95%</sub>
M1	9	8,23 · 10 <sup>-3</sup> ± 1,37 · 10 <sup>-4</sup>	1,53 · 10 <sup>-2</sup> ± 3,95 · 10 <sup>-4</sup>	2,38 · 10 <sup>-2</sup>	1990
M0	10	7,01 · 10 <sup>-3</sup> ± 1,39 · 10 <sup>-4</sup>	1,40 · 10 <sup>-2</sup> ± 1,19 · 10 <sup>-3</sup>	3,25 · 10 <sup>-2</sup>	2224
M2	15	8,74 · 10 <sup>-3</sup> ± 1,94 · 10 <sup>-4</sup>	1,74 · 10 <sup>-2</sup> ± 3,40 · 10 <sup>-3</sup>	2,64 · 10 <sup>-2</sup>	1615
Todos	-	8,46 · 10 <sup>-3</sup> ± 1,41 · 10 <sup>-4</sup>	1,65 · 10 <sup>-2</sup> ± 1,54 · 10 <sup>-3</sup>	3,21 · 10 <sup>-2</sup>	2994

Como puede observarse, los resultados mostrados en la Tabla 4.22, indican que el nuevo ajuste resulta satisfactorio: se cumplen los criterios físicos y estadísticos en la discriminación de los modelos cinéticos, y, a su vez, no se observan tendencias de las constantes estimadas,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , con la concentración inicial de glicerina, hecho que invalidaba los modelos potenciales de orden 1 y 2 (Tablas 4.12 y 4.14, respectivamente). Por otro lado, y como puede apreciarse en la Tabla 4.23, el cociente  $k_1^*/k_2^*$  (cuyo valor ha de ser aproximadamente igual al valor de la concentración de glicerina en saturación  $C_G^*$ , 0,57 M en este caso) es prácticamente igual a dicho valor de  $C_G^*$  a 270 °C, cuando en el medio hay presencia de ácido PTSA, en proporción 0,03 % w/w. Este hecho confirma que la reacción objeto de estudio está gobernada por la solubilidad de la glicerina en el seno de la colofonia, tal que la glicerina que se encuentra disuelta es la que reacciona.

**Tabla 4.23.-** Comparación de los ajustes a los experimentos realizados a 270 °C. Masa inicial de colofonia: 100 g.  $C_{PTSA}$ : 0,03 %.  $C_G^*$ : 0,57 M.

Experimento	$k_1^*/k_2^*$ (mol L <sup>-1</sup> )
M0	0,53
M1	0,50
M2	0,51
Conjunto	0,52

Según los resultados obtenidos hasta este momento, el aumento de la velocidad de reacción empleando catalizadores puede deberse a la suma de dos efectos: por un lado, a la propia actividad catalítica, por mecanismo ácido, del PTSA, y, por otro, al fenómeno de solubilización entre reactantes. Éste último, el fenómeno físico por el cual la glicerina se disuelve en mayor medida en el caso de emplear PTSA, parece ser una razón por la cual se produce el aumento de la velocidad de reacción. Así lo demuestran los resultados que se resumen en la Tabla 4.24, en la que se muestran los resultados del ajuste al modelo cinético hiperbólico para las reacciones sin catalizar y la catalizada por ácido PTSA, para experimentos realizados en idénticas condiciones experimentales (temperatura 270 °C y 10,15 % de glicerina).

Puede observarse que el valor de  $k_1$ , aunque es del mismo orden de magnitud, es más del doble que el calculado para la reacción térmica, lo que implica una acción catalítica. Por otro lado, el valor de  $K_2$ , que es el inverso de la concentración de glicerina a saturación ( $C_G^*$ ), es menor en la reacción catalizada, por PTSA. Además, en la penúltima columna de la citada Tabla 4.24, se muestra el cociente que resulta tras aplicar la expresión [3.44] (igual a  $C_G^*$ ), resultando un valor superior al obtenido en el ajuste de los datos de la reacción en ausencia de catalizadores. Según estos resultados, se puede concluir que el ácido PTSA produce una mayor solubilización de la glicerina en el seno de la colofonia, además de actuar como catalizador. Será necesario, por tanto, estudiar el efecto del PTSA como catalizador y como solubilizador al variar la concentración de esta sustancia.

**Tabla 4.24.-** Comparación de los resultados del ajuste al modelo hiperbólico: reacción térmica y catalítica (PTSA como catalizador). Temperatura 270 °C; Concentración de glicerina 10,15 % y concentración PTSA 0,03 %.

Experimento	$k_1$ (L/mol*min)	$K_2$ (L/mol)	$1/K_2$ (M)	$C_G^*$ (M)
Térmico (sin catalizador)	0,0165	1,91	0,52	0,45
Catalítico (con PTSA)	0,0133	1,47	0,68	0,57

#### Influencia de la Concentración de PTSA en las constantes $k_1^*$ y $k_2^*$

La siguiente etapa del estudio de la solubilidad de glicerina en colofonia es, por lo tanto, comprobar la dependencia de  $k_1^*$  y  $k_2^*$  cuando se adicionan cantidades de catalizador variables, en un rango experimental comprendido entre el 0,01 % y 0,06 % w/w. Los experimentos seleccionados, cuyas condiciones de reacción se recogieron en la Tabla 4.1, han sido el experimento denominado M0, y los comprendidos entre M9 a M12. Los resultados del ajuste de las ecuaciones [3.45] y [3.46] a los citados experimentos se recogen en la Tabla 4.25. Puede observarse que los resultados cumplen los requisitos físicos y estadísticos, comprobándose además que las tendencias de las constantes con la concentración de catalizador son las esperadas, es decir, que tanto  $k_1^*$  como  $k_2^*$  aumentan con la concentración de catalizador empleada según una tendencia de tipo lineal, tal como se muestra en la Figura 4.30. Al aumentar mucho más  $k_2^*$  que  $k_1^*$  se puede deducir que el PTSA actúa también como un catalizador, de acuerdo a lo comentado en el párrafo anterior.

Asimismo, en la antepenúltima columna de la citada Tabla 4.25, se ha mostrado el resultado del cociente entre  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , [3.47]. Dicho valor varía de unos experimentos a otros: podría estar asociado al error experimental, pero se aprecia cierta tendencia a disminuir la solubilidad al aumentar la concentración de PTSA. Si consideramos que concentraciones muy bajas pueden ser suficientes para que actúe como surfactante (CMC), se podría deducir que a 0,01% de PTSA estamos por encima del valor micelar crítico y, a partir de ahí, el aumento de velocidad por efecto puramente catalítico sería el más importante.

Sin embargo, puede apreciarse que el valor del citado cociente realizando el ajuste a todos los experimentos a la vez, es prácticamente el mismo valor que toma  $C_G^*$  a la temperatura considerada (270 °C) y a 0,03% de PTSA, y que es igual a 5 % w/w (0,57 M).

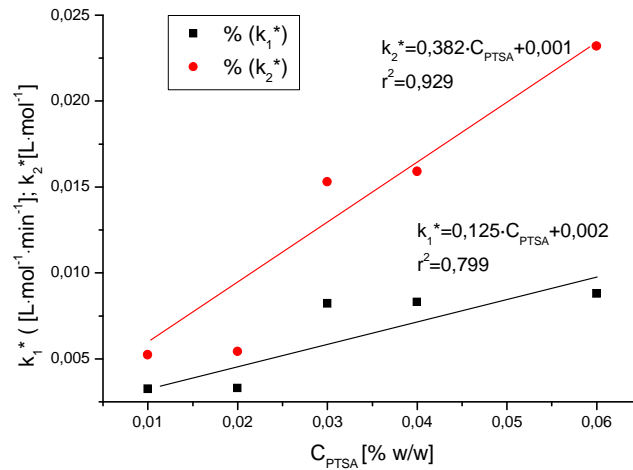
**Tabla 4.25.-** Ajuste de las ecuaciones [3.45] y [3.46] a experimentos realizados con concentración de PTSA variable. Masa inicial de colofonia: 100 g.

Expto.	$C_{PTSA}$	$k_1^* \pm \text{error}$	$k_2^* \pm \text{error}$	$k_1^*/k_2^*$	SRC	$F_{95\%}$
M9	0,01	$3,27 \cdot 10^{-3} \pm 1,28 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3} \pm 9,66 \cdot 10^{-4}$	0,62	$7,52 \cdot 10^{-2}$	158
M10	0,02	$3,30 \cdot 10^{-3} \pm 1,27 \cdot 10^{-3}$	$5,43 \cdot 10^{-2} \pm 1,01 \cdot 10^{-3}$	0,61	$7,56 \cdot 10^{-2}$	158
M0	0,03	$8,23 \cdot 10^{-3} \pm 1,37 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-2} \pm 3,95 \cdot 10^{-4}$	0,51	$2,38 \cdot 10^{-2}$	1990
M11	0,04	$8,31 \cdot 10^{-3} \pm 9,53 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-2} \pm 2,15 \cdot 10^{-3}$	0,52	$4,74 \cdot 10^{-2}$	907
M12	0,06	$8,81 \cdot 10^{-3} \pm 1,16 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-2} \pm 3,37 \cdot 10^{-3}$	0,38	$4,30 \cdot 10^{-2}$	1274
Todos	-	$6,38 \cdot 10^{-3} \pm 6,23 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-2} \pm 1,31 \cdot 10^{-3}$	0,53	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1994

**Nota:**  $C_{PTSA}$  (% w/w);  $k_1^*$  ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2^*$  ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ );  $k_1^*/k_2^*$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Se puede, por tanto, comprobar que, efectivamente, la dependencia de las dos constantes cinéticas,  $k_1^*$  y  $k_2^*$  del modelo cinético que describe la fenomenología de la reacción, sigue una tendencia lineal con la concentración de catalizador, según ya fue indicada en la ecuación [4.11]:

$$k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSA} \quad [4.11]$$



**Figura 4.30.-** Dependencia de las constantes  $k_1^*$  y  $k_2^*$  con la concentración de catalizador

De forma análoga a lo ya realizado anteriormente, la siguiente etapa es ajustar el modelo cinético representado por las ecuaciones [3.45] y [3.46] asumiendo que las dos constantes cinéticas,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , pueden desglosarse según la citada ecuación [4.11]. El objetivo es expresar mediante una ecuación lineal la dependencia de las constantes del modelo con la concentración de catalizador. En la Tabla 4.26 se muestran los resultados del ajuste del modelo, teniendo en cuenta la restricción de la ecuación [4.10], a los datos de todos los experimentos a la vez en los que únicamente se varía la concentración de PTSA (experimentos M0, M9 a M12). Puede comprobarse que, efectivamente, las dos constantes varían de forma lineal con la concentración de catalizador.

**Tabla 4.26.-** Resultados del ajuste al modelo propuesto a todos los experimentos a la vez en los que se varía  $C_{PTSA}$ . Variables fijadas: T en 270 °C y  $C_{G0}$  en 10,15 %.

$k_{1T}^*$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) ± error	$k_{1C}^*$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) ± error	$k_{2T}^*$ (L mol <sup>-1</sup> ) ± error	$k_{2C}^*$ (L mol <sup>-1</sup> ) ± error	SCR	F <sub>95%</sub>
$1,79 \cdot 10^{-3} \pm 9,03 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-2} \pm 2,98 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-3} \pm 1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,32 \pm 0,05$	$5,01 \cdot 10^{-2}$	1689

### Influencia de la Temperatura en las constantes $k_1^*$ y $k_2^*$

Una vez comprobado que las dos constantes del modelo propuesto no varían con la concentración de glicerina y que lo hacen con la concentración de catalizador, la última etapa en este estudio es, según el esquema de cálculo detallado en el apartado 2.6, validar el modelo cinético propuesto, considerando que las dos constantes cinéticas del modelo cinético propuesto,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , pueden desglosarse según una ecuación como la mostrada en la expresión [4.12], en la que se asume que la variación de la correspondiente constante cinética,  $k_1^*$  o  $k_2^*$ , varía con la temperatura según la ecuación de Arrhenius.

Para ello, tal como ya se ha realizado en casos en los que se ha estudiado la influencia de la temperatura, se ha fijado  $C_{PTSA}$  en un valor de 0,03 % y la concentración de glicerina en 10,15 %. Los resultados del ajuste se dan en la Figura 4.31; la dependencia de las constantes cinéticas  $k_1^*$  y  $k_2^*$  con la temperatura sigue la ecuación de Arrhenius, tal como se muestra en la citada Figura. Por lo tanto, las citadas constantes, además de depender de la concentración de catalizador, dependen de la temperatura de la reacción.

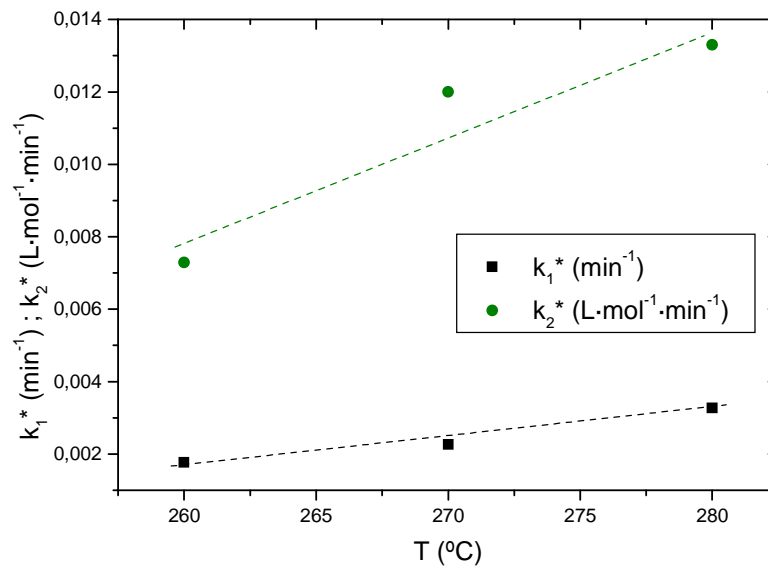


Figura 4.31.- Influencia de la temperatura sobre  $k_1^*$  y  $k_2^*$

Se va a ajustar el modelo definido por las ecuaciones [3.45] y [3.46], considerando que las constantes cinéticas  $k_1^*$  y  $k_2^*$  se descomponen según las expresiones [4.11] y [4.12], a los datos de todos los experimentos de la Tabla 4.1, estimándose, por lo tanto, un total de seis parámetros. Hay que considerar que la energía de activación de las constantes cinéticas para un mismo término es la misma; así, para el término térmico se tendría que  $E_{a1T}^* = E_{a2T}^* = E_{aT}^*$  y, de forma análoga, lo mismo sucede en el término catalítico ( $E_{a1C}^* = E_{a2C}^* = E_{aC}^*$ ). Procediendo según el mismo procedimiento de cálculo empleado en el caso de la reacción sin catalizador, se obtienen los resultados de ajuste que se muestran en la Tabla 4.27 y las curvas de las Figuras 4.32 a 4.34, en las que se ha representado, en puntos, los datos experimentales, y en líneas, los valores predichos por el modelo cinético definitivo.

Puede observarse, tal como se muestra en la citada Tabla 4.27, que el resultado del ajuste es muy satisfactorio, obteniéndose parámetros estadísticos de ajuste incluso superiores a los obtenidos a partir del ajuste del modelo hiperbólico. De hecho, en la Tabla 4.28 se puede apreciar como, a igual número de parámetros, el ajuste a los datos experimentales del modelo potencial basado en el fenómeno de segregación de fases es bastante mejor que con el modelo potencial, confirmando estadísticamente lo que se apreció físicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Puede comprobarse que, efectivamente, el modelo cinético propuesto [3.39], de tipo potencial, además de explicar la fenomenología de la reacción objeto de estudio, proporciona un mejor ajuste a los datos experimentales con respecto a los diversos modelos cinéticos (potenciales simples e hiperbólico) que, usualmente, se emplean en estudios cinéticos de reacciones de esterificación clásica.

**Tabla 4.27.-** Resultados del ajuste conjunto a todos los experimentos del modelo propuesto con seis parámetros.

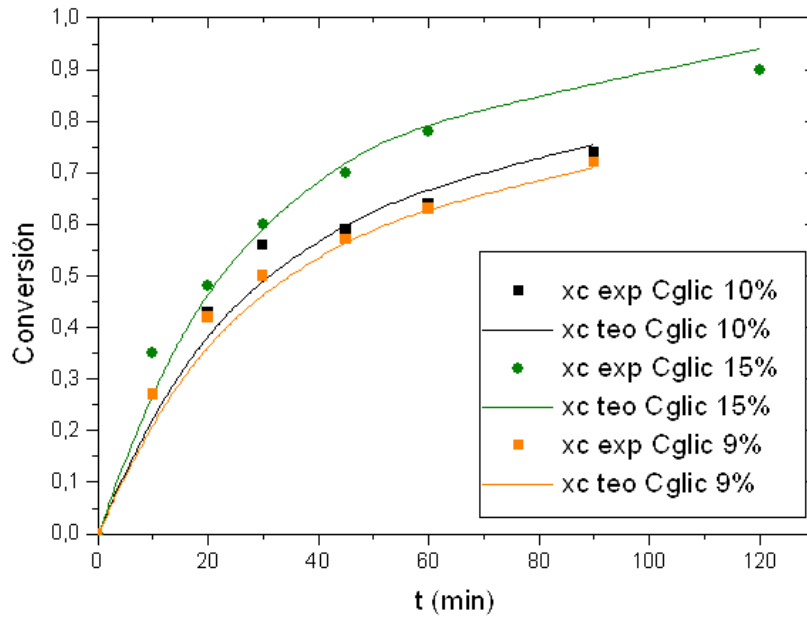
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95%</sub>
$R = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G$ $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSA}$ $k_{iJ}^* = \ln k_{iJ0}^* - \frac{E_{aJ}^*}{RT}$	Ln k <sub>10T</sub> <sup>*</sup>	17,84	4,86	3,96·10 <sup>-2</sup>	6134
	E <sub>aT</sub> <sup>*</sup>	8943	2238		
	Ln k <sub>10C</sub> <sup>*</sup>	31,24	2,86		
	E <sub>aC</sub> <sup>*</sup>	5834	3804		
	Ln k <sub>20T</sub> <sup>*</sup>	10,94	4,11		
	Ln k <sub>20C</sub> <sup>*</sup>	8,49	1,67		

Nota: ln k<sub>T</sub><sup>\*</sup>(L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>); ln k<sub>C</sub><sup>\*</sup> (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>); E<sub>aJ</sub>/R (K)

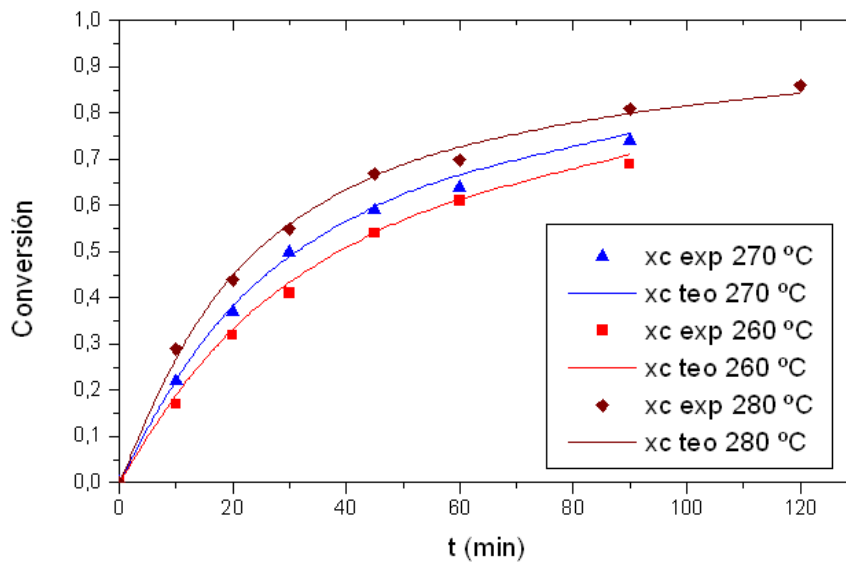
**Tabla 4.28.-** Parámetros del modelo cinético definitivo [3.39] Comparación con el modelo hiperbólico [4.3]

Modelo		Valores estadísticos			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = \frac{(k_1 + k_{c1} C_{PTSA}) C_G C_{C0}}{1 + (K_2 + K_{c2} C_{PTSA}) C_G}$	Ln k <sub>10</sub>	16,57	5,28	6,74·10 <sup>-2</sup>	2014
	E <sub>aT</sub> /R	12143	2676		
	Ln k <sub>10c</sub>	7,62	2,29		
	E <sub>aC</sub> /R	3990	1178		
	K <sub>2T</sub>	1,32	0,01		
	K <sub>2C</sub>	5,04	0,54		
$r = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G \quad [3.39]$ $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSA}$ $k_{iJ}^* = \ln k_{iJ0}^* - \frac{E_{aJ}^*}{RT}$	Ln k <sub>10T</sub> <sup>*</sup>	17,84	4,86	3,96·10 <sup>-2</sup>	6134
	E <sub>aT</sub> <sup>*</sup> /R	8943	2238		
	Ln k <sub>10C</sub> <sup>*</sup>	9,24	2,86		
	E <sub>aC</sub> <sup>*</sup> /R	5834	3804		
	Ln k <sub>20T</sub> <sup>*</sup>	10,94	4,11		
	Ln k <sub>20C</sub> <sup>*</sup>	8,49	1,67		

Nota: E<sub>aJ</sub>/R (K); k<sub>c1</sub> (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>); K<sub>2</sub> (L mol<sup>-1</sup>); K<sub>c2</sub> (L mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>)



**Figura 4.32.-** Ajuste del modelo propuesto para experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina. Concentración de catalizador fijada en 0,03% (w/w) y temperatura en 270 °C.



**Figura 4.33.-** Ajuste del modelo propuesto para experimentos en los que se varía la temperatura. Concentración inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w) y concentración de catalizador fijada en 0,03% (w/w).



**Figura 4.34.-** Ajuste del modelo propuesto para experimentos en los que se varía la concentración de catalizador inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w) y temperatura en 270 °C.

#### 4.4. MODELO CINÉTICO para la REACCIÓN EMPLEANDO ÁCIDO PTSA como CATALIZADOR en FASE HETEROGÉNEA

Con el fin de minimizar las reacciones secundarias, que ocurren de forma paralela a la esterificación y son indeseables, destacándose, por encima de todas ellas, la reacción de descarboxilación de los ácidos resínicos, ya que afecta a algunas de las propiedades finales del producto (triéster) obtenido, en cuanto a color y punto de reblandecimiento, principalmente, se ha desarrollado un catalizador para la esterificación de colofonia con polioles mediante la impregnación de ácidos sulfónicos en soportes cerámicos tipo sílice. Estos catalizadores han sido probados en experimentos previos, resultando activos, con posibilidad de ser empleados en varios de ciclos y además llevan a productos finales con unas características de color y consistencia próximas, al menos, a las especificaciones del producto, triéster. En primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio previo de catalizadores soportados eligiendo el que presenta mayores ventajas, tales como actividad y estabilidad y considerando, a su vez, criterios económicos y medioambientales. Una vez seleccionado el catalizador, se ha realizado un estudio experimental de la reacción de esterificación catalizada en fase heterogénea, tomando como variables la concentración de glicerina y la temperatura de reacción.

#### **4.4.1.- Experimentos Previos**

Se llevó a cabo una serie de experimentos previos con los diferentes catalizadores sintetizados en el laboratorio, según el procedimiento descrito en el capítulo segundo de esta Memoria (apartado 2.4.) con el fin de elegir el mejor catalizador para el proceso. Los experimentos realizados, empleando ácidos propilsulfónico y p-toluensulfónico impregnados sobre sílice, así como un experimento en blanco (sin catalizador), se recogen en la Tabla 4.29; en dicha tabla se muestran las condiciones de operación utilizadas en cada experimento. En todos los casos, se han utilizado como condiciones de reacción las siguientes: 270 °C de temperatura, una masa de glicerina inicial de 10,15 % respecto a la masa de colofonia inicial y una agitación de 300 r.p.m. En la citada tabla, la columna “ciclo” hace referencia al número de usos del catalizador. En las Tablas 4.30 y 4.31 se muestran los resultados de los experimentos previos correspondientes al ácido propilsulfónico soportado y los experimentos llevados a cabo con ácido p-toluensulfónico, ambos sobre SiO<sub>2</sub>, respectivamente.

**Tabla 4.29.-** Experimentos de prueba de catalizadores.

<b>Exp.</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Masa de Catalizador</b>	<b>Ciclo</b>
<b>P1</b>	SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico	1% soporte	1
<b>P2</b>	SiO <sub>2</sub> -propil-sulfónico	1% soporte	2
<b>P3</b>	SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico	1% soporte	1
<b>P4</b>	SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico	1% soporte	2
<b>P5</b>	SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico	1% soporte	3
<b>P6</b>	SiO <sub>2</sub> -p-toluen-sulfónico	1% soporte	4
<b>Blanco</b>	-	-	-

**Tabla 4.30.-** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos P1 a P2.

tiempo (min)	$X_c$		
	Blanco	P1	P2
0	0,00	0,00	0,00
10	0,18	0,19	0,06
20	0,28	0,33	0,13
30	0,36	0,43	0,26
45	0,46	0,58	0,38
60	0,53	0,63	0,48
90	0,64	0,74	0,50
120	0,71	0,81	0,63
180	0,79	0,87	0,68

**Tabla 4.31-** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos P3 a P6.

tiempo (min)	$X_c$				
	Blanco	P3	P4	P5	P6
0	0	0	0	0	0
10	0,18	0,22	0,27	0,25	0,26
20	0,28	0,45	0,43	0,42	0,40
30	0,36	0,57	0,53	0,55	0,49
45	0,46	0,66	0,63	0,59	0,60
60	0,53	0,75	0,71	0,69	0,64
90	0,64	0,80	0,79	0,77	0,75
120	0,71	0,86	0,84	0,82	0,80
180	0,79	0,91	0,90	0,89	0,87

Las muestras de los experimentos realizados con ácido propilsulfónico como catalizador presentan un aspecto duro, frágil y claro, con presencia o no de turbidez, en función de la presencia de glicerina. Se puede apreciar también que existe cierta actividad catalítica para el primer ciclo, sin embargo, a partir del segundo ciclo esa actividad se pierde llegando a obtener menos conversión que sin catalizador. Este hecho se podría explicar por la capacidad de ligar agua que tienen los grupos sulfónicos presentes, al ser relativamente higroscópicos, provocando el desplazamiento del equilibrio de la reacción de esterificación.

Para el caso del ácido p-toluensulfónico la actividad catalítica respecto al blanco es mayor que en el caso de emplear ácido propilsulfónico. Durante cuatro ciclos consecutivos se utilizó el mismo catalizador de PTSA impregnado, no observándose disminución de la actividad. Por esta razón, y por poder realizar la comparación con el mismo catalizador en fase homogénea, se va a proceder a determinar la cinética de la reacción objeto de estudio cuando es catalizada por PTSA soportado sobre sílice, en fase heterogénea.

#### **4.4.2.- Resultados experimentales**

En primer lugar, se ha estudiado la influencia de determinadas variables sobre la velocidad de reacción de esterificación de la glicerina catalizada con un catalizador heterogéneo, PTSA en este caso. Las citadas variables han sido:

- Concentración inicial de glicerina ( $C_{G0}$ ): se ha variado entre 9 y 15 %, porcentaje en peso referida a la masa de colofonia inicial.
- Temperatura (T): se han realizado experimentos a 260, 270 y 280 °C.

Las condiciones de operación de cada experimento se describen en la Tabla 4.32. En cada uno de dichos experimentos se varía una única variable, de este modo, la evolución de la conversión está relacionada con la modificación de una sola de las variables anteriormente indicadas.

Por otro lado, a partir del ajuste a los resultados experimentales, será posible determinar cuál de los modelos propuestos es capaz de describir la velocidad de cambio del sistema. Los resultados de los experimentos de la Tabla 4.32 se dan en las Tablas 4.33 a 4.35, una para cada serie de experimentos.

**Tabla 4.32-** Condiciones de operación de los experimentos realizados.

Masa inicial de colofonia: 100g. Masa de catalizador: 1g.

Exp.	T (°C)	Masa de Glicerina (% w/w sobre colofonia)	C <sub>G</sub> (mol/L)	M
E1	260	9	3,29	0,30
E2	260	10,15	3,26	0,33
E3	260	15	3,14	0,49
E4	270	9	3,29	0,30
E5	270	10,15	3,26	0,33
E6	270	15	3,14	0,49
E7	280	9	3,29	0,30
E8	280	10,15	3,26	0,33
E9	280	15	3,14	0,49

**Tabla 4.33.-** Evolución de X<sub>c</sub> con el tiempo para los experimentos E1 a E3 (Temperatura fija a 260 °C; C<sub>G</sub>: variable)

tiempo (min)	X <sub>c</sub>		
	E1	E2	E3
0	0	0	0
10	0,22	0,08	0,16
20	0,29	0,35	0,34
30	0,37	0,43	0,44
45	0,45	0,51	0,62
60	0,52	0,59	0,68
90	0,627	0,67	0,78
120	0,62	0,69	0,84

**Tabla 4.34.-** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos E1 a E3  
(Temperatura fija a 270 °C;  $C_G$ : variable)

tiempo (min)	$X_c$		
	E4	E5	E6
0	0	0	0
10	0,24	0,23	0,32
20	0,35	0,42	0,46
30	0,43	0,52	0,56
45	0,53	0,59	0,66
60	0,60	0,68	0,76
90	0,66	0,74	0,85
120	0,66	0,77	0,92

**Tabla 4.35.-** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos E1 a E3  
(Temperatura fija a 280 °C;  $C_G$ : variable)

tiempo (min)	$X_c$		
	E7	E8	E9
0	0	0	0
10	0,31	0,27	0,41
20	0,51	0,47	0,58
30	0,55	0,55	0,64
45	0,64	0,65	0,75
60	0,68	0,74	0,83
90	0,74	0,78	0,91
120	0,77	0,81	0,94

Como era de esperar, en los resultados experimentales de las Tablas 4.33 a 4.35, se observa que los valores de conversión aumentan cuanto mayor es la temperatura y mayor es la relación concentración de glicerina a concentración de colofonia. De ello se deduce que para obtener velocidades altas de reacción se debe trabajar en exceso de concentración de glicerina respecto a la estequiométrica. En cambio, para la temperatura, ésta no puede ser muy elevada ya que pueden darse procesos de descarboxilación, siendo la temperatura normal de operación industrial 275 °C. Asimismo, es necesario indicar que las muestras obtenidas en todos los experimentos presentan un aspecto duro, coloración suave y sin presencia de turbidez que indica que no queda apenas glicerina en el producto y que existe poca oxidación y descarboxilación. Si se realiza la comparación entre los datos experimentales para el caso de emplear el catalizador PTSA en fase homogénea (mostrados en las Tablas 4.5 a 4.8) con los resultados mostrados en las Tablas 4.33 a 4.35, en la que se muestran los datos obtenidos para el caso de la reacción por catálisis heterogénea, puede observarse que los datos son muy similares.

Esto no es de extrañar, pues la especie catalíticamente activa es la misma: el ácido PTSA. Por lo tanto, a priori cabe esperar que los resultados de los ajustes de los modelos a los datos experimentales en este caso, que emplea PTSA soportado, sean muy similares a los obtenidos con el mismo catalizador en fase homogénea.

#### **4.4.3.- Ajuste de los modelos cinéticos propuestos**

En las Tablas 4.36 y 4.37 se muestra el ajuste de los datos experimentales (Tablas 4.33 a 4.35) a los diversos modelos cinéticos propuestos, mostrados en las ecuaciones [4.1], [4.2] y [4.3], para los modelos potenciales de orden 1, 2, y el modelo hiperbólico, respectivamente. El procedimiento de cálculo es el que se ha venido empleando, y fue detallado ampliamente en el apartado 2.6 del presente trabajo. Así, en primer lugar, se ha realizado un ajuste

experimento a experimento, a temperatura constante, con el fin de determinar la influencia de la concentración de glicerina en la velocidad de reacción, comprobando que las constantes cinéticas obtenidas no posean ningún tipo de tendencia con la concentración inicial de glicerina. Posteriormente, se ha repetido el ajuste a los datos de todos los experimentos, suponiendo que el comportamiento de la constante cinética de los citados modelos cinéticos se corresponde con la ecuación de Arrhenius [3.7], de lo cual se da cuenta en la Tabla 4.37.

En las citadas Tablas 4.36 y 4.37, se proporcionan los valores de las constantes cinéticas obtenidas, así como su error, el sumatorio de residuos al cuadrado (SRC) y el parámetro estadístico F de Fisher. Aunque todos los modelos cinéticos propuestos presentan un ajuste aceptable, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de los parámetros estadísticos de ajuste (sumatorio de residuos al cuadrado y el parámetro F de Fisher), el que mejor ajusta los datos desde un punto de vista matemático es, al igual que en los casos estudiados hasta este punto, el modelo hiperbólico.

En el ajuste a temperatura constante, cuyos resultados se dan en la Tabla 4.36, se ha apreciado, de nuevo, la existencia de una clara tendencia de la constante cinética de los modelos potenciales con la concentración de glicerina, tal como se muestra en la Figura 4.35. Dichas tendencias, muy similares a las encontradas en el caso de la reacción catalizada por PTSA en fase homogénea, invalida los citados modelos potenciales. Es necesario indicar que, debido a que no se han realizado serie de experimentos en los que la concentración de PTSA (en fase heterogénea) varíe, se ha considerado, para el ajuste del modelo hiperbólico, la ecuación simplificada y genérica mostrada en la expresión [4.3], suponiendo que las tendencias de las constantes  $k_1$  y  $K_2$ , del citado modelo, con la concentración de PTSA son similares a las tendencias que se obtuvieron en las ecuaciones [4.4] y [4.5].

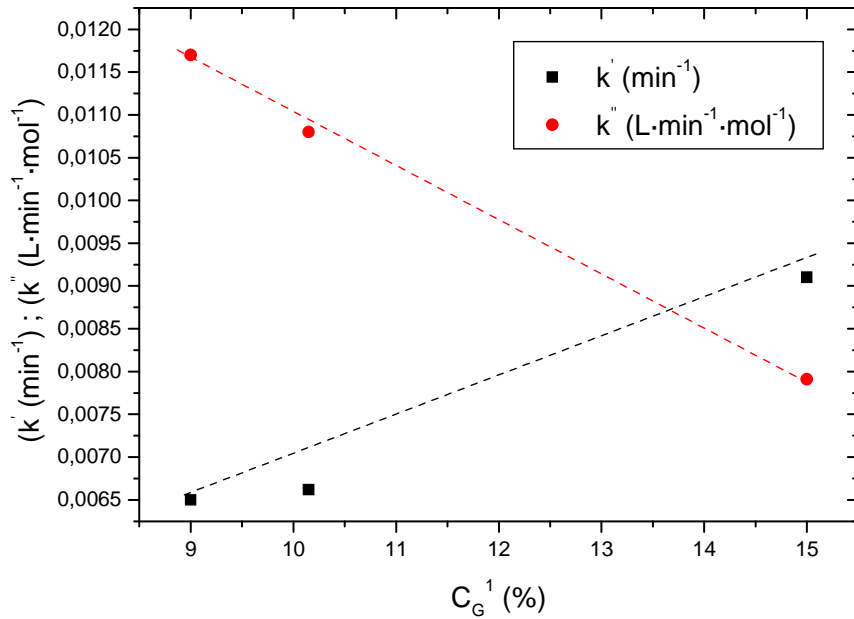
Estas aproximaciones parecen razonables, ya que, por un lado, y como ya ha sido comentado, los datos experimentales en el caso de la reacción catalizada por PTSA en fase homogénea y heterogénea son parecidos, y, por otro lado, los valores y las tendencias de las constantes de los modelos potenciales en ambos casos, como es lógico, son prácticamente las mismas. De hecho, las simplificaciones supuestas resultan válidas ya que, al realizar el ajuste del modelo hiperbólico, puede comprobarse que dicho ajuste es bastante satisfactorio, superando los criterios físicos y estadísticos repetidamente aplicados a lo largo de este trabajo.

**Tabla 4.36.-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a los datos experimentales obtenidos a temperatura constante

Modelo		T cte (270 °C)			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$k'$ (min <sup>-1</sup> )	$6,63 \cdot 10^{-3}$	$6,79 \cdot 10^{-4}$	$7,46 \cdot 10^{-2}$	423
$r = k'' \cdot C_C \cdot C_G$	$K''$ (L mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-2}$	1890
$r = \frac{k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G}$	$K_1$ (L min <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$4,90 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-2}$	2261
	$K_2$ (L mol <sup>-1</sup> )	1,81	0,93		

**Tabla 4.37.-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a todos los datos experimentales, con la temperatura como variable

Modelo		T variable			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$\ln k'_0$	11,03	2,63	$8,98 \cdot 10^{-2}$	1488
	$E_a/R$ (K)	8703	1429		
$r = k'' \cdot C_C \cdot C_G$	$\ln k''_0$	6,72	2,56	$6,64 \cdot 10^{-2}$	2562
	$E_a/R$ (K)	1108	1392		
$r = \frac{k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G}$	$\ln k_{10}$	14,38	1,22	$4,18 \cdot 10^{-2}$	2435
	$E_a/R$ (K)	10247	669		
	$K_2$ (L mol <sup>-1</sup> )	1,84	0,85		



**Figura 4.35.-** Evolución de las constantes cinéticas de los modelos potenciales respecto a la concentración inicial de glicerina.

En cuanto a los resultados de los ajustes a temperatura variable, mostrados en la Tabla 4.37, se ha observado que, para el modelo de orden 2, el valor de la constante cinética adquiere un valor excesivamente bajo, al igual que la energía de activación, lo que resulta poco razonable. Se concluye que el modelo cinético de orden 2 no es válido para ajustar los datos experimentales obtenidos. Por otro lado, con el modelo hiperbólico, se ha observado que el valor de la constante  $K_2$  no depende de la temperatura; sino que permanece constante. Asimismo, la constante cinética  $k_1$  no varía con la concentración de glicerina, como puede observarse en la Figura 4.36.

Comparando los resultados obtenidos para las constantes cinéticas empleando PTSA en fase homogénea (Tablas 4.9 a 4.12 y 4.18) con los valores resultantes del ajuste en el caso de la reacción en la que se emplea el mismo catalizador en fase heterogénea (Tablas 4.36 y 4.37), puede concluirse que las dos reacciones poseen la misma cinética de reacción, pues los valores de las citadas constantes prácticamente son los mismos.

Además, tal como se ha comprobado para la reacción de esterificación en ausencia de catalizador y la que emplea ácido PTSA como catalizador, en fase homogénea, el modelo hiperbólico es el que mejor describe, desde un punto de vista meramente estadístico, los datos experimentales obtenidos. No obstante, el modelo que describe la fenomenología del proceso es el que considera la coexistencia de dos fases, según las ecuaciones [3.39], [3.44] y [3.45], de tal forma que la velocidad de reacción viene determinada por la solubilidad entre los reactantes. Por ello, es necesario realizar el estudio de solubilidades entre reactantes para el caso de emplear PTSA en fase heterogénea.

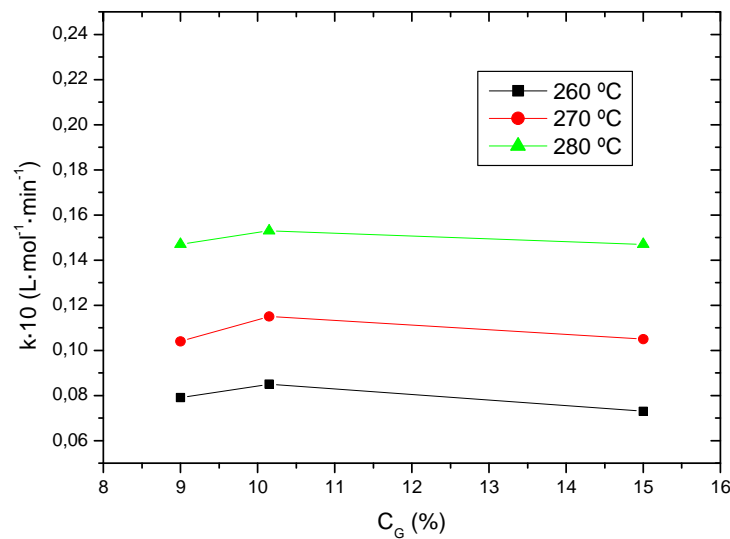


Figura 4.36.- Evolución de la constante cinética del modelo hiperbólico respecto a la concentración de glicerina.

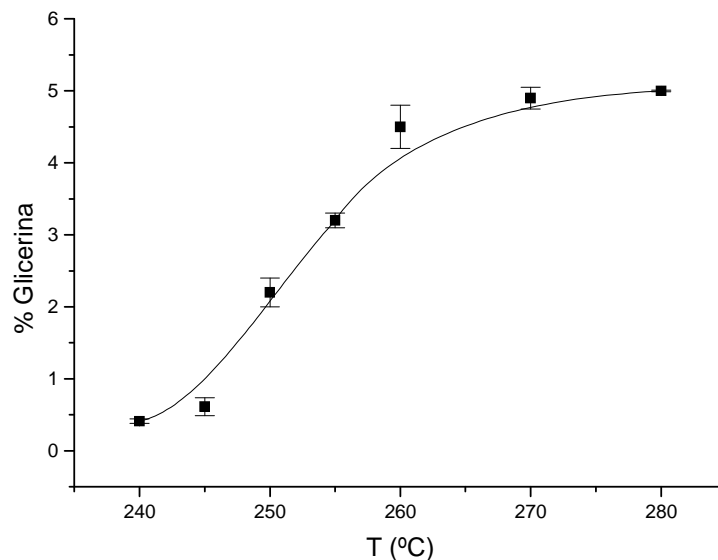
#### 4.4.4.- Estudio de la solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA soportado

Se han realizado una serie de experimentos, análogos a los de la Tabla 4.20, con el fin de determinar, de acuerdo al procedimiento experimental descrito en el apartado 2.5.2 del presente trabajo, cómo afecta la presencia de ácido PTSA en fase heterogénea en la solubilidad de la glicerina en el seno de la colofonia, fenómeno físico que determina, tal como se ha justificado a lo largo de esta Memoria, la velocidad de la reacción de esterificación.

Realizando el estudio de la solubilidad entre los reactantes en este caso, (PTSA en fase heterogénea), se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 4.38 y Figura 4.37, muy similares, como era de esperar según lo ya comentado anteriormente, a los obtenidos en el caso de que esté presente en el medio el mismo ácido PTSA en fase homogénea.

**Tabla 4.38.-** Intervalos de solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA, en fase heterogénea, obtenidos por Microscopía SEM

TEMPERATURA (°C)	INTERVALOS de SOLUBILIDAD (% Masa glicerina)
240	0,4 - 0,43
245	0,61 - 0,63
250	2,2 - 2,4
255	3,2 - 3,3
260	4,5 - 5
270	4,9 - 5
280	5 - 5,1



**Figura 4.37.-** Evolución de la solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSA soportado.

Como puede observarse en la citada Tabla 4.38, la tendencia de la curva de solubilidad es la misma que la que se obtuvo para el estudio de la solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de ácido PTSA en fase homogénea.

Es por ello que cuando se emplea PTSA soportado, a partir de una temperatura de operación de 260 °C,  $C_G^*$  es, aproximadamente, un 5 % w/w. Puede comprobarse que toma el mismo valor asintótico que se obtuvo para el caso de la reacción catalizada por PTSA en fase homogénea. Determinado el valor de  $C_G^*$ , la última etapa en este estudio es validar el modelo cinético de la ecuación [3.39], teniendo en cuenta que la concentración de glicerina varía con el tiempo de reacción, según la ecuaciones [3.45] y [3.46]. Las constantes de las citadas ecuaciones,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , dependen, como ya ha sido estudiado par el caso del PTSA en fase homogénea, tanto de la temperatura de operación, como de la concentración de catalizador en cada experimento.

Dado que sólo se han llevado a cabo series de experimentos en los que se varía la temperatura, y no la concentración de PTSA soportado, se ha realizado el ajuste del modelo representado por las ecuaciones [3.39], [3.45] y [3.46] desglosando las constantes  $k_1^*$  y  $k_2^*$  según la ecuación de Arrhenius, tomándose, como valores de  $k_{1C}^*$  y  $k_{2C}^*$  (los que representan la influencia de la concentración de PTSA en la velocidad de la reacción) los correspondientes a los de la Tabla 4.26. Se asume, por lo tanto, que los citados valores, obtenidos para el caso del catalizador en fase homogénea, son aceptables para el ajuste en el caso en el que se emplea el mismo catalizador en fase heterogénea.

En la Tabla 4.39 se muestran los resultados del ajuste del modelo cinético propuesto a los datos experimentales, y en las Figuras 4.38 y 4.39, se muestra gráficamente el ajuste de las ecuaciones [3.45] y [3.46] a los datos experimentales.

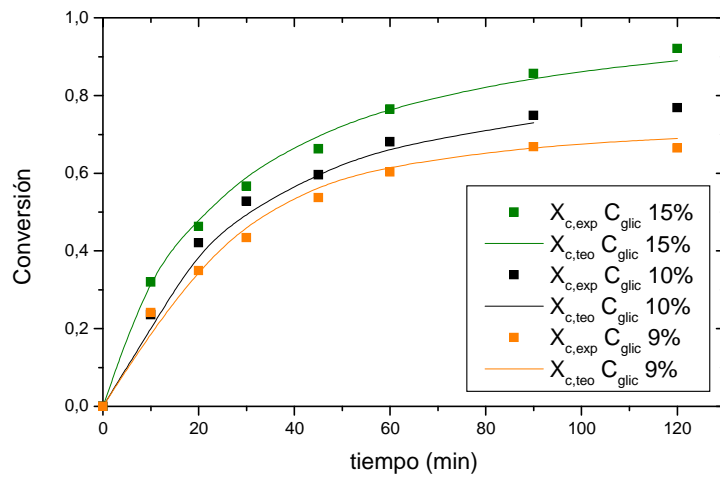
En las citadas Figuras, en las que se compara los datos de conversión obtenidos experimentalmente (mostrados en puntos) con los datos predichos por el modelo propuesto (en líneas), pueden observarse que, de nuevo, el ajuste a los datos experimentales es bastante satisfactorio, por lo que todas las hipótesis y suposiciones establecidas pueden ser consideradas válidas para describir el sistema, de acuerdo a los parámetros que se indican en la citada Tabla 4.39.

Por lo tanto, de todo este estudio, puede concluirse que el empleo de un catalizador previamente adsorbido, en la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, presenta, desde un punto de vista cinético, idénticas características de aumento de velocidad que el mismo catalizador empleado en fase homogénea, pues, probablemente, se lixivía. Sin embargo, permite mejorar las características finales de color y de reblandecimiento del producto.

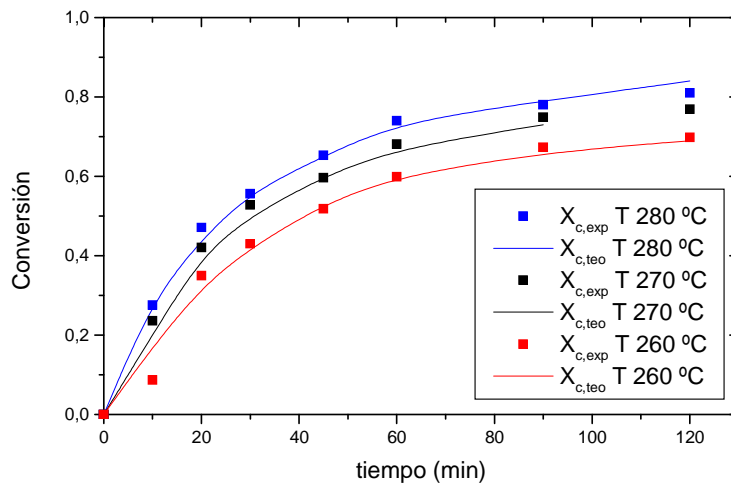
**Tabla 4.39.-** Ajuste de las ecuaciones [3.39] y del modelo hiperbólico [4.3] a los datos experimentales en el caso de llevar a cabo la reacción catalizada por ácido PTSA en fase heterogénea.

Modelo		Valores estadísticos			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = \frac{(k_1 + k_{c1} C_{PTSA}) C_G C_{C0}}{1 + (K_2 + K_{c2} C_{PTSA}) C_G}$	ln k <sub>10</sub>	14,38	1,22	4,29·10 <sup>-2</sup>	1678
	E <sub>aT</sub> /R	10247	669		
	k <sub>10c</sub>	7,32	2,01		
	E <sub>aC</sub> /R	3834	1248		
	K <sub>2T</sub>	1,84	0,85		
	K <sub>2C</sub>	5,04	0,60		
$r = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G \quad [3.39]$ $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSA}$ $k_{ij}^* = \ln k_{ij}^{*0} - \frac{E_{a_{ij}}^*}{RT}$	Ln k <sub>10T</sub> <sup>*</sup>	19,05	4,97	3,90·10 <sup>-2</sup>	6130
	E <sub>aT</sub> <sup>*</sup>	9006	2414		
	Ln k <sub>10C</sub> <sup>*</sup>	32,06	2,97		
	E <sub>aC</sub> <sup>*</sup>	5924	3953		
	Ln k <sub>20T</sub> <sup>*</sup>	11,24	4,19		
	Ln k <sub>20C</sub> <sup>*</sup>	8,92	1,98		

*Nota:* E<sub>aI</sub>/R (K); k<sub>c1</sub> (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>); K<sub>2</sub> (L mol<sup>-1</sup>); K<sub>c2</sub> (L mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>)



**Figura 4.38.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina. Temperatura fijada en 270 °C.



**Figura 4.39.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la temperatura. Concentración inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w).

#### **4.5. ESTUDIO de la REACCIÓN EMPLEANDO PTSC como CATALIZADOR en FASE HOMOGÉNEA**

##### **4.5.1.- Resultados Experimentales**

Tal como se mostró en el apartado 4.2 del presente capítulo, el cloruro del ácido p-toluensulfónico (PTSC) posee una actividad catalítica apreciable; por este motivo, se va a estudiar la reacción de esterificación catalizada, en este caso, por dicha sustancia, siguiendo los mismos pasos que en anteriores apartados. De igual modo, por lo tanto, se ha estudiado, en primer lugar, la influencia que determinadas variables ejercen sobre la velocidad de reacción de la esterificación de colofonia con glicerina catalizada con el PTSC. Ya ha sido comprobado, en el estudio de la reacción térmica, que la velocidad con la que se agita el medio de reacción,  $N$ , no influye en la velocidad de la reacción, por lo que se han de estudiar las siguientes variables:

- Concentración inicial de glicerina ( $C_{G0}$ ): se ha variado entre 9 y 15 %, porcentaje en peso referida a la masa de colofonia inicial.
- Concentración de PTSC ( $C_{PTSC}$ ): se ha probado un intervalo comprendido entre 0,01 % y el 0,10 % (w/w).
- Temperatura ( $T$ ): se han realizado los experimentos entre 260 y 280 °C.

Los experimentos realizados, empleando catálisis homogénea, con el mencionado PTSC, han cubierto un amplio rango experimental, tal como se recoge en la Tabla 4.40. Los resultados de los experimentos de la citada Tabla 4.40 se muestran en las Tablas 4.41 a 4.44, en las que se dan los valores de  $X_C$  calculados tal como se indicó en el capítulo 2 de este trabajo.

**Tabla 4.40.-** Condiciones de operación de los experimentos;  
Masa inicial de colofonia: 100 gramos

Exp.	T (°C)	C <sub>PTSC</sub> (% w/w sobre colofonia)	Masa de Glicerina (% w/w sobre colofonia)	C <sub>G0</sub> (mol/L)	M [3.9]
C0	270	0,06	10,15	3,26	0,33
C1	270	0,06	9	3,29	0,30
C2	270	0,06	15	3,14	0,49
C3	260	0,06	10,15	3,26	0,33
C4	260	0,06	9	3,29	0,30
C5	260	0,06	15	3,14	0,49
C6	280	0,06	10,15	3,26	0,33
C7	280	0,06	9	3,29	0,30
C8	280	0,06	15	3,14	0,49
C9	270	0,01	10,15	3,26	0,33
C10	270	0,03	10,15	3,26	0,33
C11	270	0,04	10,15	3,26	0,33
C12	270	0,10	10,15	3,26	0,33

**Tabla 4.41.** Evolución de X<sub>c</sub> con el tiempo para los experimentos C0 a C2  
(Catalizador PTSC al 0,06 % y a 270 °C; C<sub>glic</sub>: variable)

tiempo (min)	X <sub>c</sub>		
	C0	C1	C2
0	0	0	0
10	0,23	0,13	0,25
20	0,47	0,37	0,48
30	0,52	0,42	0,52
45	0,63	0,57	0,65
60	0,67	0,59	0,69
90	0,73	0,67	0,75
120	0,82	0,7	0,84
180	0,86	0,71	0,87

**Tabla 4.42.** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos C3 a C5 (Catalizador PTSC al 0,06 % y a 260 °C; Cglic: variable)

tiempo (min)	$X_c$		
	C3	C4	C5
0	0	0	0
10	0,13	0,13	0,18
20	0,24	0,24	0,34
30	0,32	0,33	0,44
45	0,48	0,45	0,58
60	0,54	0,52	0,66
90	0,67	0,61	0,74
120	0,74	0,66	0,78
180	0,75	0,73	0,8

**Tabla 4.43.** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos C6 a C8 (Catalizador PTSC al 0,06 % y a 280 °C; Cglic: variable)

tiempo (min)	$X_c$		
	C6	C7	C8
0	0	0	0
10	0,27	-	0,29
20	0,43	0,33	0,48
30	0,51	0,48	0,54
45	0,6	0,56	0,6
60	0,66	0,68	0,7
90	0,72	0,72	0,75
120	0,71	0,74	0,76
180	0,87	0,88	0,89

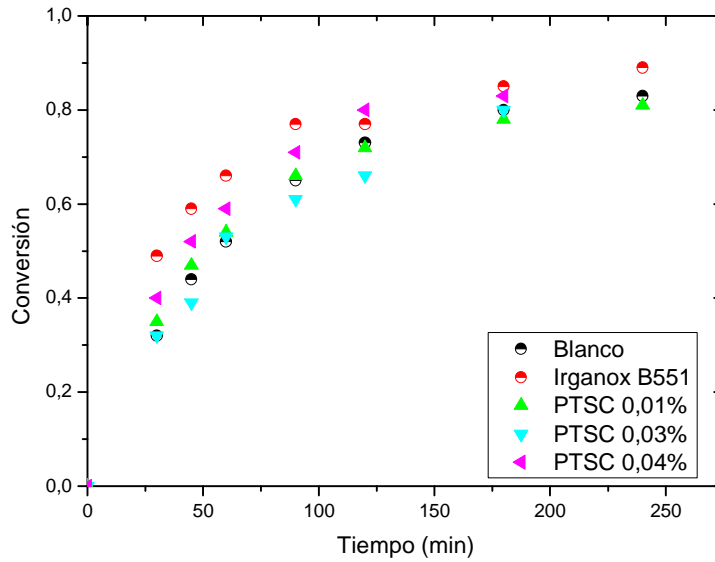
**Tabla 4.44.** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos C9 a C12 (T fija en 270 °C y  $C_{glic}$  en 10,15 %; PTSC variable)

tiempo (min)	$X_c$			
	C9	C10	C11	C12
0	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,04	0,07	0,16	0,30
20	0,18	0,26	0,40	0,52
30	0,35	0,38	0,50	0,62
45	0,47	0,50	0,62	0,70
60	0,54	0,56	0,66	0,74
90	0,66	0,67	0,70	0,80
120	0,72	0,77	0,80	0,84
180	0,78	0,79	-	0,86
240	0,81	-	-	0,87

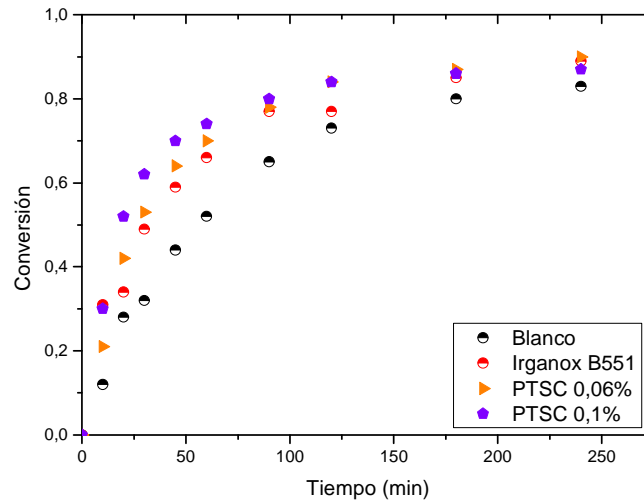
La velocidad de la reacción de esterificación cuando se emplea cloruro del p-toluensulfónico (PTSC) como catalizador es menor que en los experimentos que utilizan PTSA como catalizador, haciendo la comparación para experimentos con los mismos valores de concentración de especie catalítica y de temperatura. Con respecto al catalizador comercial, Irganox B551 (1% w/w), únicamente se logra mejorar la velocidad de reacción para concentraciones de PTSC superiores al 0,06 %, tal como puede observarse en las Figuras 4.40 y 4.41.

Más adelante, se dará cuenta de las características finales del producto; no obstante, cabe destacar aquí que cuando se emplea PTSC como catalizador, el producto cumple mejor las especificaciones industriales, ya que se obtienen muestras finales de reacción frágiles (con mayor punto de reblandecimiento) y con un color similar al de la colofonia de partida.

Sin embargo, es necesario indicar que si la concentración de catalizador (PTSC) es del 0,1 % o superior, la muestra adquiere de nuevo tonalidad verdosa, aunque no a los niveles que lo hacía cuando se empleaba PTSA.



**Figura 4.40.-** Evolución de la conversión con el tiempo de reacción para las reacciones C9, C10 y C11. (Catalizador PTSC, fase homogénea).



**Figura 4.41.-** Evolución de la conversión con el tiempo de reacción para las reacciones C0 y C12 (Catalizador PTSC, fase homogénea).

#### **4.5.2.- Determinación del modelo cinético con PTSC**

Se ha llevado a cabo el ajuste, mediante el procedimiento de cálculo detallado en el apartado 2.6 del presente trabajo, de los diversos modelos cinéticos probados a los datos experimentales mostrados en las Tablas 4.41. a 4.44. Estos modelos cinéticos han sido los potenciales de orden 1 (ecuación [4.1]), y de orden 2, [4.2], el modelo hiperbólico [4.6], y las ecuaciones [3.39], [3.45] y [3.46] propuestas para explicar la fenomenología de la reacción. El procedimiento de cálculo es el que se ha venido empleando, y ha sido detallado en el apartado 2.6 del presente trabajo. Así, de esta forma, en la primera etapa, se determina la influencia, a temperatura constante, de la concentración de glicerina en la velocidad de reacción, comprobando que las constantes cinéticas obtenidas para cada modelo no posean ningún tipo de tendencia con la concentración inicial de glicerina, para lo que se llevó a cabo el ajuste, a temperatura constante, experimento a experimento. Asimismo, y para los modelos hiperbólico y el que considera el efecto de la solubilización de la glicerina en colofonia [3.39], se ha de estudiar, además de la influencia de la concentración inicial de glicerina sobre las correspondientes constantes cinéticas, el efecto que tiene sobre éstas la concentración de catalizador. A continuación, se realiza el ajuste a todos los experimentos a la vez, a temperatura constante, cuyos resultados se dan en la Tabla 4.45. En la última etapa, se ha repetido el ajuste a los datos de todos los experimentos suponiendo que la constante cinética de los modelos cinéticos potenciales varía con la temperatura según la ecuación de Arrhenius [3.7]; para los otros dos modelos, se aplican las ecuaciones [4.6] y [4.12]. Los resultados del ajuste, a temperatura variable, se dan en la Tabla 4.46.

En las citadas tablas, se muestran los valores de las constantes cinéticas obtenidas, así como su error relativo, y los parámetros estadísticos de ajuste: el sumatorio de residuos al cuadrado (SRC) y el parámetro estadístico F de Fisher, calculado con un intervalo de confianza del 95 %.

Como puede observarse en las citadas tablas, es el modelo propuesto en la ecuación [3.39] el que mejor parámetros estadísticos de ajuste proporciona. Además, el citado modelo explica la fenomenología de la reacción. Es necesario indicar que, para los ajustes con el modelo de la ecuación [3.39], así como el del hiperbólico, no existe una tendencia de las correspondientes constantes cinéticas con la concentración de glicerina, lo que, por el contrario, sucede e invalida los modelos potenciales. En el modelo potencial en dos etapas propuesto en la ecuación [3.39], se ve que hay, como en el modelo hiperbólico, una contribución catalítica y otra térmica. Haciendo la comparación entre la Tabla 4.18, en la que se dan los valores de las constantes del modelo hiperbólico para el caso de la reacción catalizada por PTSA, con los datos resultantes (mostrados en la Tabla 4.45) del ajuste para la reacción catalizada por PTSC, puede observarse que el término catalítico depende más de la temperatura que el térmico en el caso de este catalizador, mientras que presentaban energías de activación muy distintas cuando se usaba PTSA, libre o soportado.

**Tabla 4.45.-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a los datos experimentales obtenidos a temperatura constante

Modelo		T cte (270 °C)			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$k'$	$6,12 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$	$9,91 \cdot 10^{-2}$	1011
$r = k'' \cdot C_C \cdot C_G$	$k''$	$9,86 \cdot 10^{-3}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$4,26 \cdot 10^{-2}$	2046
$r = \frac{(k_1 + k_{c1} C_{PTSC}) C_G C_{C0}}{1 + (K_2 + K_{c2} C_{PTSC}) C_G}$	$k_1$	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	2916
	$kc_1$	0,14	0,05		
	$K_2$	1,88	0,93		
	$Kc_2$	0,38	0,06		
$r = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G$ [3.39] $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSC}$ [4.11]	$k_{1T}^*$	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$4,33 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{-2}$	3057
	$kc_1^*$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$		
	$k_{2T}^*$	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$5,94 \cdot 10^{-4}$		
	$kc_2^*$	0,17	0,02		

**Nota:**  $k'$  ( $\text{min}^{-1}$ );  $k''$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $k_1$  ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ );  $kc_1$  ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot \%^{-1}$ );  $K_2$  ( $\text{L mol}^{-1}$ );  $Kc_2$  ( $\text{L mol}^{-1} \cdot \%^{-1}$ );  $k_{1T}^*$  ( $\text{min}^{-1}$ );  $kc_1^*$  ( $\text{min}^{-1} \cdot \%^{-1}$ );  $k_{2T}^*$  ( $\text{L mol}^{-1}$ );  $kc_2^*$  ( $\text{L mol}^{-1} \cdot \%^{-1}$ ).

**Tabla 4.46-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a todos los datos experimentales, con la temperatura como variable

Modelo		T variable			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$\ln k'_0$	7,07	4,34	$8,62 \cdot 10^{-2}$	593
	$E_a/R$	6661	2354		
$r = k'' \cdot C_C \cdot C_G$	$\ln k''_0$	10,77	3,06	$4,47 \cdot 10^{-2}$	2019
	$E_a/R$	8415	1660		
$r = \frac{(k_1 + k_{c1} C_{PTSC}) C_G C_{C0}}{1 + (K_2 + K_{c2} C_{PTSC}) C_G}$	$\ln k_{10T}$	14,64	0,54	$3,21 \cdot 10^{-2}$	2857
	$E_{aT}/R$	10510	2993		
	$\ln k_{10C}$	17,26	1,05		
	$E_{aC}/R$	10699	3002		
	$K_{2T}$	1,84	0,85		
	$K_{2C}$	0,38	0,06		
$r = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G$ [3.39] $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSC}$ $k_{ij}^* = \ln k_{ij}^{*0} - \frac{E_{a_{ij}}^*}{RT}$	$\ln k_{10T}^*$	16,12	5,06	$3,17 \cdot 10^{-2}$	2898
	$E_{aT}^*/R$	11206	2789		
	$\ln k_{10C}^*$	21,14	3,07		
	$E_{aC}^*/R$	12046	3654		
	$\ln k_{20T}^*$	1,06	0,36		
	$\ln k_{20C}^*$	33,71	4,16		

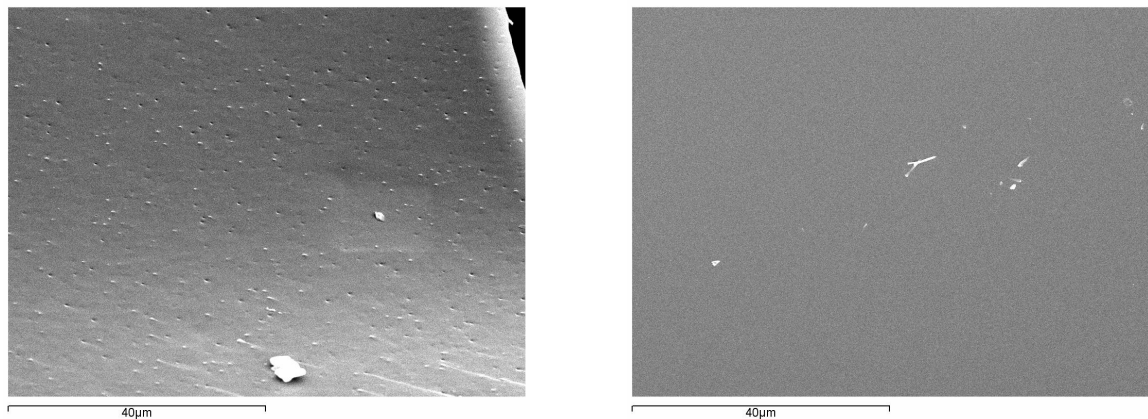
*Nota:*  $\ln k_{10T}^*$  (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>);  $\ln k_{10C}^*$  (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> %<sup>-1</sup>);  $E_{aj}/R$  (K)

#### **4.5.3.- Solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSC**

La actividad catalítica del PTSC es algo menor que la mostrada por el PTSA, lo cual puede ser debido a que el citado PTSC produce una menor solubilidad de la glicerina en el seno de la colofonia. El objetivo de este apartado es, por tanto, realizar un estudio de solubilidad de glicerina en colofonia cuando se añade PTSC, como catalizador, al medio con el fin de comprobar esta hipótesis y, a su vez, cómo afecta el citado catalizador en la fenomenología de la reacción. Para determinar la curva de solubilidad se han realizado una serie de experimentos de acuerdo al procedimiento que se ha empleado en los otros casos ya estudiados.

Esto es, se han llevado a cabo experimentos, en condiciones inertes, en los que, para una cantidad fijada de colofonia (100 g), se ha variado la cantidad de glicerina adicionada, entre 0,5 y 6 % (w/w), y la temperatura, en un rango comprendido entre 240 °C y 280 °C. Se ha fijado la cantidad adicionada de PTSC en un valor de 0,06 % (w/w). La técnica microscópica empleada para conocer la distribución de fases y, construir, de esta forma, la curva de solubilidad, ha sido la técnica SEM.

En la Figura 4.42, se muestra, a modo de ejemplo, la transición de la fase heterogénea (con poros) a la fase continua, u homogénea, lo que marca el límite de solubilidad de la glicerina en la mezcla, que, para una temperatura de 270 °C, tiene lugar para una  $C_G^*$  de, aproximadamente, 4,8 % w/w. Procediendo de igual forma para el resto de muestras, se obtienen los datos de solubilidad que se resumen en la Tabla 4.47. Con los citados resultados, se puede construir la curva de solubilidad de glicerina en la mezcla cuando el PTSC cataliza la reacción.

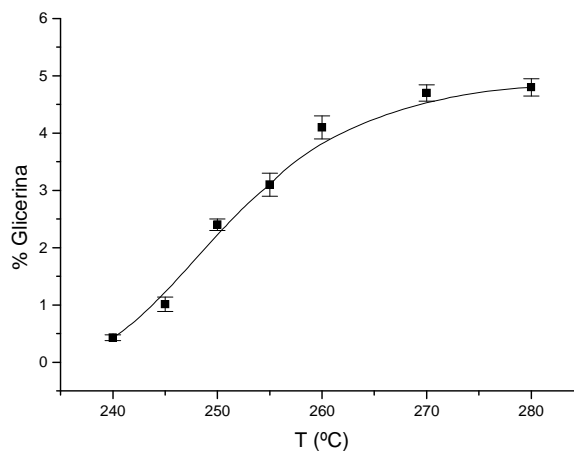


**Figura 4.42.-** Obtención del límite de solubilidad a 270 °C.  
Cantidad Glicerina inicial añadida (% w/w) a la mezcla: a) 4,5 % y b) 4,8 %.

**Tabla 4.47.-** Intervalos de solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de PTSC (fase homogénea), obtenidos por Microscopía SEM

TEMPERATURA (°C)	INTERVALOS de SOLUBILIDAD (% Masa glicerina)
240	0,43 - 0,44
245	1,01 - 1,20
250	2,4 - 2,5
255	3,1 - 3,3
260	4,1 - 4,2
270	4,7 - 4,8
280	4,8 - 4,82

En la Figura 4.43 se muestra la curva de solubilidad de la glicerina en presencia de PTSC, en fase homogénea. La tendencia de la curva sigue siendo la misma que las obtenidas hasta ahora. Para este caso, en el que se adiciona PTSC, a partir de una temperatura de operación de 260 °C, el valor de  $C_G^*$  toma un valor de 4,8 % w/w. Su valor es ligeramente inferior al obtenido con el ácido PTSA y superior al caso de no añadir ningún producto, lo que hace que la reacción, cuando se encuentra catalizada por PTSC, tenga una velocidad mayor que la reacción no catalizada, aunque no llega a los niveles de del caso en que el catalizador sea el PTSA.



**Figura 4.43.-** Curva de solubilidad de glicerina en presencia de PTSC a distintas temperaturas y en fase homogénea, determinada a partir del análisis por SEM

Es de esperar, por lo tanto, que el valor de  $K_2$  (del modelo hiperbólico) para la reacción catalizada por PTSC tome un valor comprendido entre la  $K_2$  de la reacción térmica y la  $K_2$  de la reacción catalizada por PTSA. Los resultados se comparan en la Tabla 4.48, en cuya última columna se muestra el cociente que resulta tras aplicar la expresión [3.44]. En la citada tabla puede observarse que, efectivamente, el efecto de solubilización que ejerce el PTSC es lo suficiente como para apreciarse un aumento en la velocidad de reacción, no superándose la acción del PTSA.

**Tabla 4.48.-** Comparación de los resultados del ajuste al modelo hiperbólico: reacción térmica y catalítica. Temperatura 270 °C; Concentración inicial de glicerina 10,15 % w/w y concentración de PTSC, 0,06 % w/w.

Experimento	$k_1$ (L/mol*min)	$K_2$ (L/mol)	$1/K_2$ (M)	$C_G^*$ (M)
Térmico (sin catalizador)	0,0165	1,91	0,52	0,45
Catalítico (con PTSA)	0,0133	1,47	0,68	0,57
Catalítico (con PTSC)	0,0177	1,88	0,54	0,52

Por último, en la Tabla 4.49 se dan los resultados del ajuste del modelo que explica la fenomenología del proceso, representado por las ecuaciones [3.39], [3.45] y [3.46], a los datos de la serie C0 a C3, experimentos en los que se varía sólo la concentración inicial de glicerina.

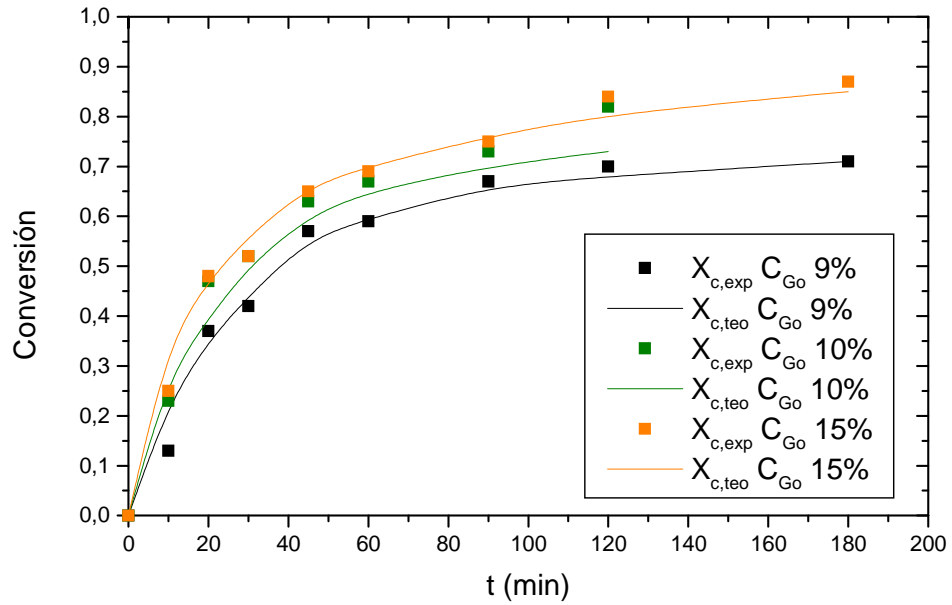
**Tabla 4.49.-** Ajuste de las ecuaciones [3.44] y [3.45] a experimentos realizados a 270 °C. Catalizador PTSC; Masa inicial de colofonia: 100 g.  $C_G^*$ : 0,54 M.

Expto.	$C_{G1}$	$k_1^* \pm \text{error}$	$k_2^* \pm \text{error}$	$k_1^*/k_2^*$	SRC	$F_{95\%}$
C1	9	$3,43 \cdot 10^{-3} \pm 1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-2} \pm 3,05 \cdot 10^{-4}$	0,30	$2,72 \cdot 10^{-2}$	3035
C0	10	$2,87 \cdot 10^{-3} \pm 1,93 \cdot 10^{-4}$	$8,91 \cdot 10^{-3} \pm 1,17 \cdot 10^{-3}$	0,45	$3,55 \cdot 10^{-2}$	3004
C2	15	$3,75 \cdot 10^{-3} \pm 4,95 \cdot 10^{-4}$	$7,02 \cdot 10^{-3} \pm 2,44 \cdot 10^{-3}$	0,33	$3,65 \cdot 10^{-2}$	3076
Todos	-	$3,01 \cdot 10^{-3} \pm 1,14 \cdot 10^{-4}$	$8,97 \cdot 10^{-3} \pm 1,75 \cdot 10^{-3}$	0,35	$3,21 \cdot 10^{-2}$	3040

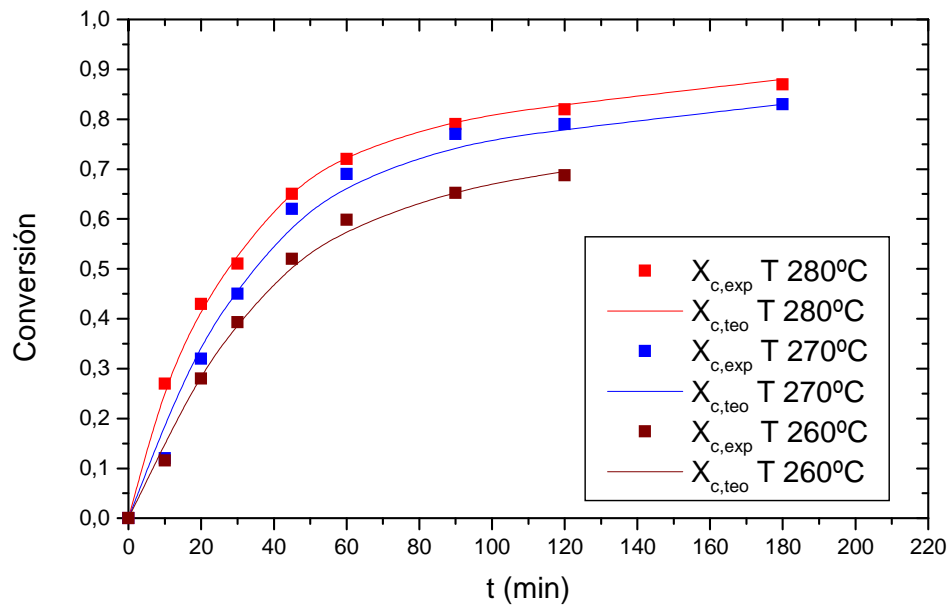
Nota:  $k_1^*$  ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2^*$  ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $k_1^*/k_2^*$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_{G1}$  (% w/w)

Según los resultados de la Tabla 4.49, el nuevo ajuste resulta satisfactorio ya que se cumplen los requisitos físicos y estadísticos requeridos. No obstante, y a diferencia de lo que ocurría con los modelos para la reacción térmica y la catalizada por PTSA, el nuevo modelo no supone, desde un punto de vista estadístico, una mejora en el ajuste, ya que los parámetros estadísticos de ajuste son muy similares a los obtenidos en el ajuste del modelo hiperbólico (cuyos resultados fueron mostrados en las Tablas 4.45 y 4.46). Asimismo, es necesario indicar que el valor del cociente  $k_1^*/k_2^*$ , para este caso, no es tan similar al valor de  $C_G^*$  a 270 °C. Aún así, los valores no desechan este modelo, que es perfectamente válido y aplicable para explicar las hipótesis de la fenomenología de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, confirmando que la reacción está gobernada por la solubilidad de la glicerina en el seno de la colofonia.

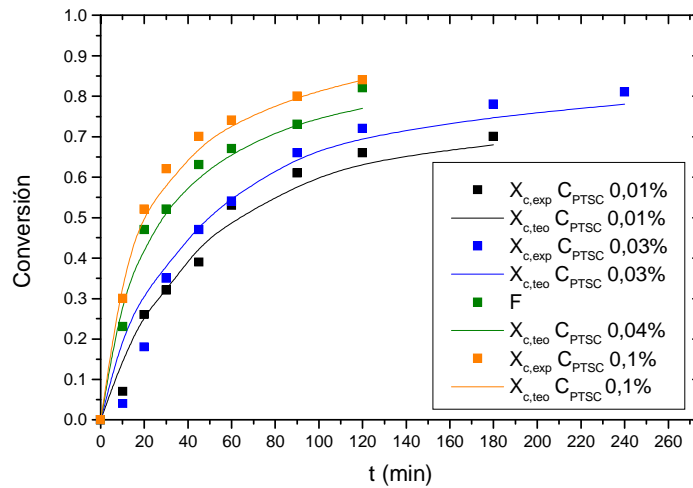
En las Figuras 4.44 a 4.46, se muestran los ajustes, a concentración de glicerina constante, temperatura constante y concentración de catalizador constante, respectivamente, del modelo definitivo para la reacción catalizada por PTSC. Puede comprobarse que la predicción del modelo, representada mediante líneas, se ajusta muy bien a los datos experimentales, valores expresados como puntos.



**Figura 4.44.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina. Concentración de catalizador fijada en 0,03% (w/w) y temperatura en 270 °C.



**Figura 4.45.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la temperatura. Concentración inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w) y concentración de catalizador fijada en 0,03% (w/w).



**Figura 4.46.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración de catalizador inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w) y temperatura en 270 °C.

#### 4.6. ESTUDIO de la REACCIÓN EMPLEANDO I-1425 como CATALIZADOR en FASE HOMOGÉNEA

##### 4.6.1.- Resultados Experimentales

Los experimentos realizados, empleando catálisis homogénea, con el catalizador Irganox 1425 (I-1425), se recogen en la Tabla 4.50. Se ha estudiado la influencia de las siguientes variables sobre la velocidad de reacción:

- Concentración inicial de glicerina ( $C_{G0}$ ): se ha variado entre un 9 y 15 %, porcentaje en peso referida a la masa de colofonia inicial.
- Concentración de I-1425 ( $C_{I1425}$ ): se ha probado un intervalo comprendido entre el 0,1 % y el 0,5 % (w/w).
- Temperatura (T): se han realizado los experimentos entre 260, y 280 °C.

Los resultados de los experimentos de la Tabla 4.50 se muestran en las Tablas 4.51 a 4.54, en las que se proporcionan los valores de  $X_C$  determinados según el procedimiento de cálculo detallado en el capítulo 2 de este trabajo.

**Tabla 4.50.-** Condiciones de operación de los experimentos;  
Masa inicial de colofonia: 100 gramos

Exp.	T (°C)	C <sub>I1425</sub> (% w/w sobre colofonia)	Masa de Glicerina (% w/w sobre colofonia)	C <sub>G0</sub> (mol/L)	M [3.9]
B0	270	0,3	10,15	3,26	0,33
B1	270	0,3	9	3,29	0,30
B2	270	0,3	15	3,14	0,49
B3	260	0,3	10,15	3,26	0,33
B4	260	0,3	9	3,29	0,30
B5	260	0,3	15	3,14	0,49
B6	280	0,3	10,15	3,26	0,33
B7	280	0,3	9	3,29	0,30
B8	280	0,3	15	3,14	0,49
B9	270	0,1	10,15	3,26	0,33
B10	270	0,2	10,15	3,26	0,33
B11	270	0,25	10,15	3,26	0,33
B12	270	0,4	10,15	3,26	0,33
B13	270	0,5	10,15	3,26	0,33

**Tabla 4.51.-** Evolución de X<sub>c</sub> con el tiempo para los experimentos B0 a B2  
(Catalizador I-1425 al 0,1 % y a 270 °C; C<sub>glic</sub>: variable)

tiempo (min)	X <sub>c</sub>		
	B0	B1	B2
0	0,00	0,00	0,00
10	0,12	0,09	0,14
20	0,32	0,28	0,35
30	0,45	0,40	0,49
45	0,62	0,59	0,67
60	0,69	0,67	0,73
90	0,78	0,74	0,79
120	0,80	0,78	-
180	0,83	-	-

**Tabla 4.52.-** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos B3 a B5 (Catalizador I-1425 al 0,1 % y a 260 °C;  $C_{glic}$ : variable)

tiempo (min)	$X_c$		
	B3	B4	B5
0	0,00	0,00	0,00
10	0,17	0,16	0,21
20	0,43	0,31	0,43
30	0,47	0,44	0,53
45	0,57	0,51	0,60
60	0,61	0,53	0,65
90	0,65	0,64	0,70
120	0,68	0,67	0,72
180	-	0,75	0,78

**Tabla 4.53.-** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos B6 a B8 (Catalizador I-1425 al 0,1 % y a 280 °C;  $C_{glic}$ : variable)

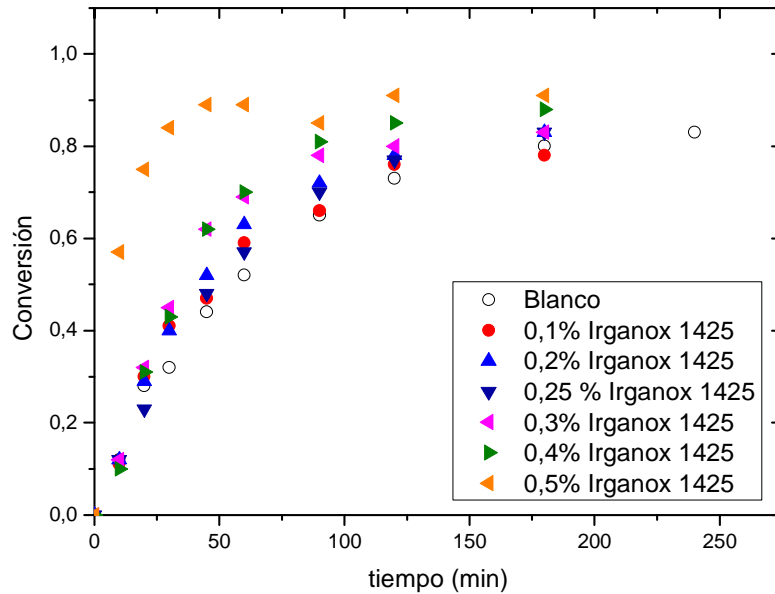
tiempo (min)	$X_c$		
	B6	B7	B8
0	0,00	0,00	0,00
10	0,29	0,28	0,41
20	0,48	0,45	0,64
30	0,52	0,50	0,65
45	0,61	0,58	0,70
60	0,66	0,64	0,81
90	0,81	0,75	0,89
120	0,86	0,79	0,90
180	0,88	-	-

**Tabla 4.54.-** Evolución de  $X_c$  con el tiempo para los experimentos B9 a B13 (T fija en 270 °C y  $C_{glic}$  en 10,15 %; I-1425 variable)

tiempo (min)	$X_c$				
	B9	B10	B11	B12	B13
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	0,11	0,12	0,12	0,20	0,57
20	0,30	0,29	0,23	0,39	0,75
30	0,41	0,40	-	0,54	0,84
45	0,47	0,52	0,48	0,68	0,89
60	0,59	0,63	0,57	0,74	0,89
90	0,66	0,72	0,70	0,80	0,85
120	0,74	0,78	0,77	0,83	0,91
180	0,78	0,83	0,83	0,87	0,91

En la Figura 4.47 se han representado los resultados experimentales ( $X_c$ ) de este grupo de experimentos, realizados con Irganox-1425 como catalizador. Como puede apreciarse, el Irganox-1425 presenta actividad catalítica para todas las concentraciones ensayadas. Al aumentar la concentración de Irganox-1425, la velocidad del proceso aumenta, encontrándose, para una concentración de 0,5 % (masa referida a colofonia), un considerable aumento de la velocidad de esterificación.

En cuanto a las características finales del producto, todas las muestras presentan color (ámbar) y una fragilidad aceptables (presumiblemente con un elevado valor de punto de reblandecimiento). La concentración más recomendable, desde un punto de vista de aplicación industrial, parece ser 0,5% w/w.



**Figura 4.47.-** Comparación de los resultados experimentales obtenidos con Irganox 1425 (I-1425) como catalizador en diferentes concentraciones

#### **4.6.2.- Determinación del modelo cinético con I-1425**

Para determinar el modelo cinético de la reacción objeto de estudio catalizada por I-1425, se ha procedido de forma análoga a los casos ya estudiados; es decir, los diversos modelos cinéticos probados, y mostrados en las ecuaciones [4.1], [4.2], [4.6] y [3.39], han sido ajustados a los datos experimentales mostrados en las Tablas 4.51 a 4.54. Para ello, se ha realizado un ajuste experimento a experimento, a temperatura constante, cuyos resultados se dan en la Tabla 4.55. Posteriormente, se ha repetido el ajuste a los datos de todos los experimentos suponiendo que la constante cinética de los citados modelos cinéticos varía con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, de lo cual se da cuenta en la Tabla 4.56. En las citadas tablas, se muestran los valores de las constantes cinéticas obtenidas, así como su error relativo, y los parámetros estadísticos de ajuste: el sumatorio de residuos al cuadrado (SCR) y el parámetro estadístico F de Fisher, calculado con un intervalo de confianza del 95 %.

**Tabla 4.55.-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a los datos experimentales obtenidos a temperatura constante

Modelo		T cte (270 °C)			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$k'$	$6,11 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-2}$	1616
$r = k'' \cdot C_C \cdot C_G$	$k''$	$9,16 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$5,73 \cdot 10^{-2}$	433
$r = \frac{(k_1 + k_{c1} C_{I-1425}) C_G C_{C0}}{1 + (K_2 + K_{c2} C_{I-1425}) C_G}$	$k_{1T}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$	2586
	$k_{1C}$	0,44	0,14		
	$K_{2T}$	0,81	0,85		
	$K_{2C}$	2,61	0,56		
$r = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G$ [3.39] $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{I-1425}$ [4.11]	$k_{1T}^*$	$9,01 \cdot 10^{-3}$	$5,82 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-2}$	2921
	$kc_1^*$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$6,43 \cdot 10^{-3}$		
	$k_{2T}^*$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$5,94 \cdot 10^{-4}$		
	$kc_2^*$	0,04	0,02		

*Nota:*  $k'$  ( $\text{min}^{-1}$ );  $k''$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $k_1$  ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ );  $kc_1$  ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot \%^{-1}$ );  $K_{2T}$  ( $\text{L mol}^{-1}$ );  $K_{2C}$  ( $\text{L mol}^{-1} \cdot \%^{-1}$ );  $k_{1T}^*$  ( $\text{min}^{-1}$ );  $kc_1^*$  ( $\text{min}^{-1} \cdot \%^{-1}$ );  $k_{2T}^*$  ( $\text{L mol}^{-1}$ );  $kc_2^*$  ( $\text{L mol}^{-1} \cdot \%^{-1}$ ).

**Tabla 4.56-** Parámetros de los modelos cinéticos propuestos tras realizar el ajuste a todos los datos experimentales, con la temperatura como variable

Modelo		T variable			
Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95</sub>
$r = k' \cdot C_C$	$\ln k'_0$	2,92	1,34	$8,62 \cdot 10^{-2}$	639
	$E_a/R$	4322	1354		
$r = k'' \cdot C_C \cdot C_G$	$\ln k''_0$	10,77	3,06	$4,47 \cdot 10^{-2}$	2019
	$E_a/R$	8415	1660		
$r = \frac{(k_1 + k_{c1} C_{I-1425}) C_G C_{C0}}{1 + (K_2 + K_{c2} C_{I-1425}) C_G}$	$\ln k_{10T}$	14,64	0,54	$1,21 \cdot 10^{-2}$	2110
	$E_{aT}/R$	10510	2993		
	$\ln k_{10C}$	11,83	1,98		
	$E_{aC}/R$	8896	1754		
	$K_{2T}$	0,81	0,85		
	$K_{2C}$	2,61	0,56		
$r = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G$ [3.39] $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{I-1425}$ $k_{ij}^* = \ln k_{ij}^{*0} - \frac{E_{a_{ij}}^*}{RT}$	$\ln k_{10T}^*$	15,94	5,01	$1,14 \cdot 10^{-2}$	2786
	$E_{aT}^*/R$	10306	2994		
	$\ln k_{10C}^*$	8,14	2,74		
	$E_{aC}^*/R$	6378	1562		
	$\ln k_{20T}^*$	2,94	1,15		
	$\ln k_{20C}^*$	8,67	2,99		

*Nota:*  $\ln k_{10T}^*$  ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1}$ );  $\ln k_{10C}^*$  ( $\text{L min}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot \%^{-1}$ );  $E_{aT}/R$  (K)

Como puede observarse en las citadas tablas, de nuevo, son los modelos hiperbólico y el mostrado por la ecuación [3.39] los que mejores datos de ajuste proporcionan desde un punto de vista matemático. No obstante, es el modelo cinético mostrado en la ecuación [3.39] el que explica la fenomenología del proceso, ya que éste está gobernado, tal como ya ha sido ampliamente comentado y discutido a lo largo de esta Memoria, por el fenómeno físico de la solubilización de la glicerina en la colofonia.

#### **4.6.3.- Solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de I-1425**

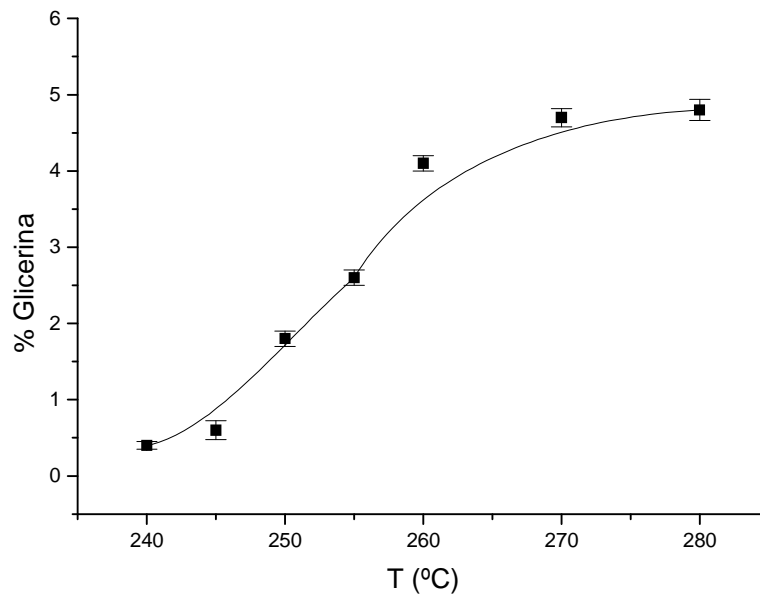
Para determinar la solubilidad en presencia de I-1425 se han realizado una serie de experimentos, siempre de acuerdo al procedimiento que se ha empleado para los otros casos ya estudiados. Esto es, se han llevado a cabo experimentos, en condiciones iniciales de reacción, en los que, para una cantidad fijada de colofonia (100 g), se ha variado la cantidad de glicerina adicionada, entre 0,5 y 6 % (w/w), y la temperatura, en un intervalo comprendido entre 240 °C y 280 °C. Se ha fijado la cantidad adicionada de catalizador, I-1425, en un valor de 0,1 % (w/w). La técnica microscópica empleada para conocer la distribución de fases y, determinar, de esta forma, la curva de solubilidad, ha sido la técnica SEM.

Procediendo de igual forma para el resto de muestras, se obtienen los datos de solubilidad que se resumen en la Tabla 4.57. Con los citados resultados, se puede construir la curva de solubilidad de glicerina en la mezcla en presencia de I-1425, tal como se muestra en la Figura 4.48.

Como puede observarse, la transición de la fase heterogénea (con poros) a la fase continua, u homogénea, marca el límite de solubilidad de la glicerina en la mezcla, que, en este caso, se corresponde con una  $C_G^*$  de, aproximadamente, 4,9 % w/w (0,52 M).

**Tabla 4.57.-** Intervalos de solubilidad de glicerina en colofonia en presencia de I-1425(fase homogénea), obtenidos por Microscopía SEM

TEMPERATURA (°C)	INTERVALOS de SOLUBILIDAD (% Masa glicerina)
240	0,4 - 0,41
245	0,6 - 0,75
250	1,8 - 1,9
255	2,6 - 2,7
260	4,1 - 4,2
270	4,7 - 4,8
280	4,8 - 4,9



**Figura 4.48.-** Curva de solubilidad de la glicerina en colofonia en presencia de I-1425

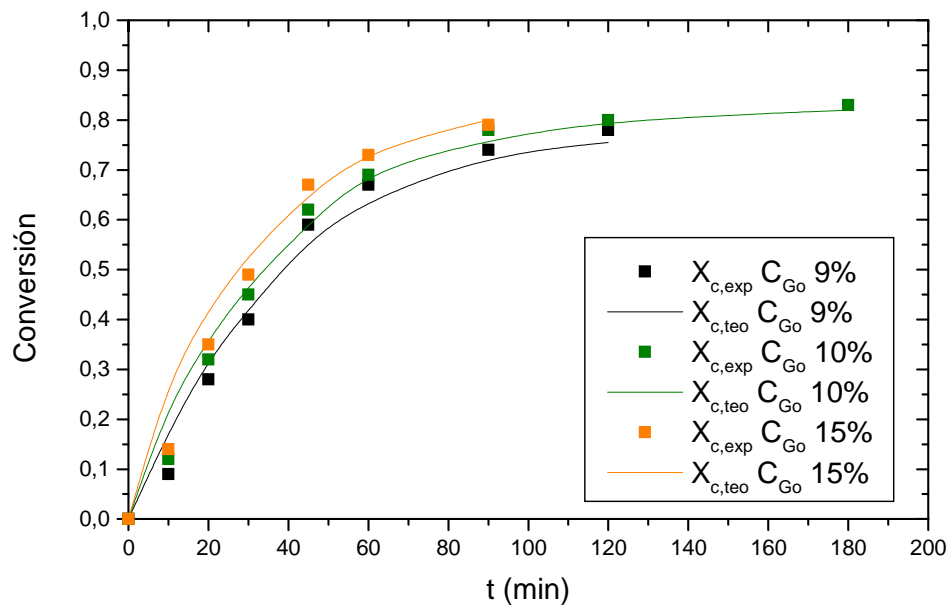
Por último, en la Tabla 4.58 se dan los resultados del ajuste del modelo que explica la fenomenología del proceso, representado por las ecuaciones [3.45] y [3.46]. Asimismo, en las Figuras 4.49 a 4.51 se representan, en líneas, los valores que predice el modelo; puede observarse que el ajuste es, de nuevo bastante satisfactorio.

No obstante, el ajuste del experimento "B13" (realizado con una concentración de I-1425 del 0,5% w/w) se desvía ligeramente, lo que explica que el parámetro estadístico  $F_{95\%}$  sea menor en este caso, en el que se emplea I-1425 como catalizador, con respecto a los anteriormente estudiados.

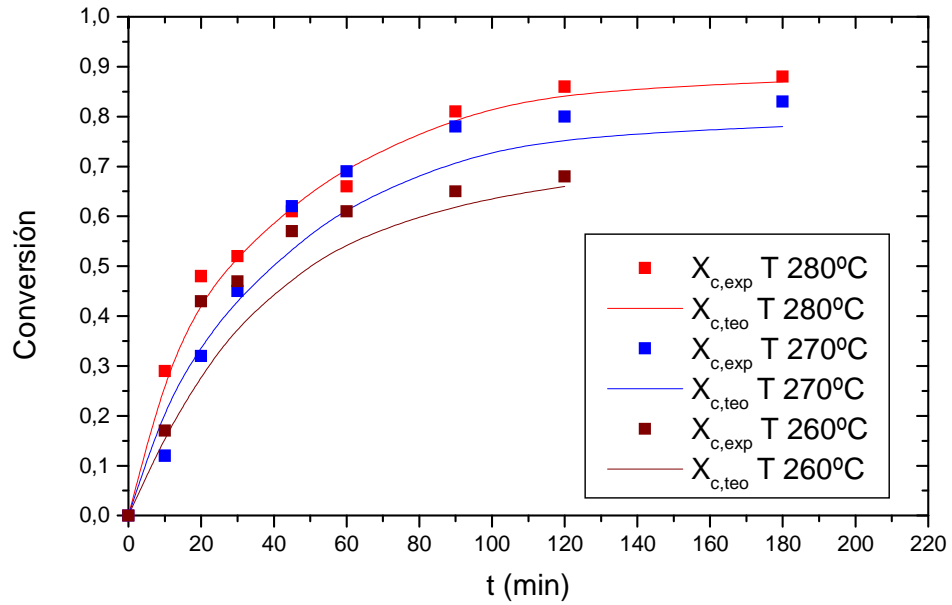
**Tabla 4.58.-** Ajuste de las ecuaciones [3.44] y [3.45] a experimentos realizados a 270 °C. Catalizador I-1425; Masa inicial de colofonia: 100 g.  $C_G^*$ : 0,52 M.

Expto.	$C_{G1}$	$k_1^* \pm \text{error}$	$k_2^* \pm \text{error}$	$k_1^*/k_2^*$	SRC	$F_{95\%}$
B1	9	$4,26 \cdot 10^{-3} \pm 1,57 \cdot 10^{-4}$	$8,84 \cdot 10^{-3} \pm 1,04 \cdot 10^{-4}$	0,48	$5,12 \cdot 10^{-2}$	335
B0	10	$4,09 \cdot 10^{-3} \pm 2,06 \cdot 10^{-4}$	$8,83 \cdot 10^{-3} \pm 1,26 \cdot 10^{-3}$	0,46	$6,05 \cdot 10^{-2}$	214
B2	15	$5,31 \cdot 10^{-3} \pm 2,09 \cdot 10^{-4}$	$6,08 \cdot 10^{-3} \pm 6,03 \cdot 10^{-3}$	0,67	$4,48 \cdot 10^{-2}$	345
Todos	-	$4,70 \cdot 10^{-3} \pm 1,28 \cdot 10^{-4}$	$7,77 \cdot 10^{-3} \pm 6,02 \cdot 10^{-4}$	0,61	$6,44 \cdot 10^{-2}$	699

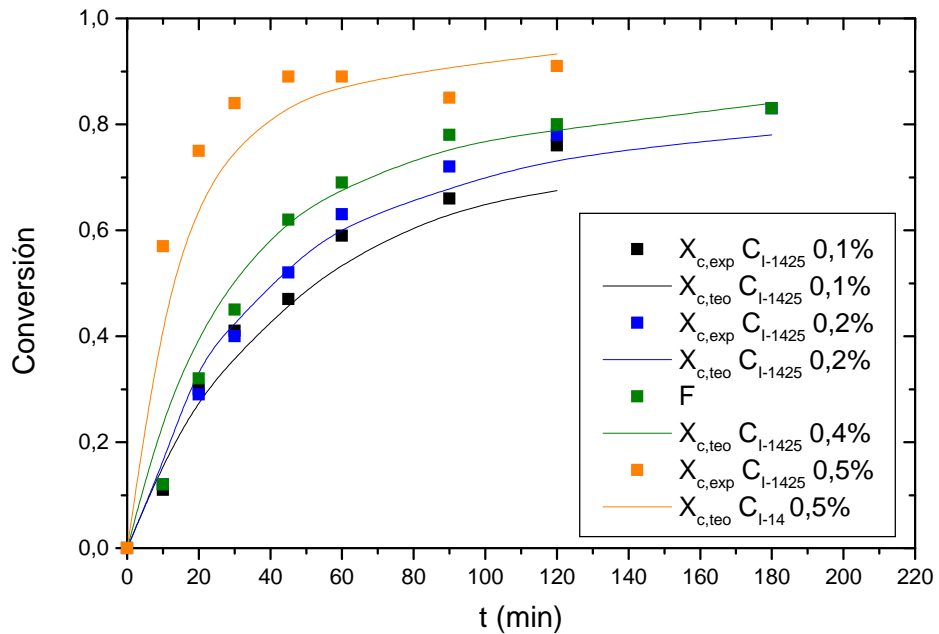
Nota:  $k_1^*$  ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2^*$  ( $L \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );  $k_1^*/k_2^*$  ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $C_{G1}$  (% w/w)



**Figura 4.49.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina. Concentración de catalizador fijada en 0,3% (w/w) y temperatura en 270 °C.



**Figura 4.50.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la temperatura. Concentración inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w) y concentración de catalizador fijada en 0,3% (w/w).



**Figura 4.51.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración de catalizador inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w) y temperatura en 270 °C.

## 4.7. COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON DIVERSOS CATALIZADORES

### 4.7.1.- Velocidad de reacción térmica y catalítica

Para hacer una primera comparación de los resultados de los ajustes obtenidos para los diversos catalizadores estudiados es necesario fijar una serie de variables; se ha estimado oportuno fijar las variables en las condiciones del experimento central, es decir, fijando la temperatura en 270 °C, la concentración inicial de glicerina en 10,15 % w/w, y la concentración de catalizador en el valor considerado óptimo en cada caso, comentado en los resultados experimentales correspondientes a cada catalizador, y que se indica, entre paréntesis en la primera columna, en la Tabla 4.59. En la citada Tabla 4.59, se resumen los resultados obtenidos del ajuste del modelo hiperbólico para todos los catalizadores empleados; puede observarse que es el catalizador PTSA el que mayor solubilidad de glicerina provoca en el seno de la colofonia, acelerando, de esta forma, en mayor medida la velocidad de reacción respecto de las otras sustancias probadas, ya que el valor de  $C_G^*$  determinado, como la inversa de la constante  $K_2$  del citado modelo hiperbólico, es el mayor de los calculados. El derivado PTSC y el I-1425 provocan un grado de solubilidad de la glicerina en colofonia similar, siempre superiores al caso en ausencia de catalizadores, si bien no consiguen los mismos resultados que los que produce el PTSA.

**Tabla 4.59.-** Comparación de los resultados del ajuste al modelo hiperbólico: reacción térmica y catalítica.

Experimento	$k_1$ (L/mol*min)	$K_2$ (L/mol)	$1/K_2$ (M)	$C_G^*$ (M)
Térmico (sin catalizador)	0,0165	1,91	0,52	0,45
Catalítico (con PTSA, 0,03%)	0,0133	1,47	0,68	0,57
Catalítico (con PTSC, 0,06%)	0,0177	1,88	0,54	0,52
Catalítico (con I-1425, 0,5%)	0,0154	1,64	0,61	0,54

#### **4.7.2.- Importancia de la descarboxilación**

Para cerrar el capítulo 4, y completar el estudio fenomenológico de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, se pretende estudiar cómo influye la presencia de catalizadores en las características finales del producto. Para ello, en primer lugar, en las Figuras 4.52 y 4.53, se representa la evolución con el tiempo del color (CO) y del punto de reblandecimiento (SP), para experimentos en los que se ha llevado a cabo la reacción no catalizada. Las condiciones de los citados experimentos se dan en la Tabla 4.60.

**Tabla 4.60.-** Condiciones de operación de los experimentos  
Para estudiar el Color y SP; Masa inicial de colofonia: 100 gramos.

<b>Experimento</b>	<b>T (°C)</b>	<b>C<sub>C0</sub>/C<sub>G0</sub></b>	<b>%Glicerina</b>	<b>N (rpm)</b>
<b>7</b>	260	3	10,15	350
<b>4</b>	270	3	10,15	350
<b>8</b>	280	3	10,15	350

El color de las muestras, medido por la escala Gardner, desciende a medida que avanza la reacción, es decir, las muestras son más claras al aumentar el tiempo de reacción y al disminuir el número de acidez. Por otro lado, como se puede observar en la Figura 4.52, el color de las muestras a tiempo cero es distinto dependiendo de la temperatura a la que se ha calentado la colofonia, obteniéndose muestras más claras a medida que dicha temperatura aumenta (lo que indicaría que el color depende mucho de compuestos volátiles aún retenidos). El punto de reblandecimiento aumenta con el transcurso de la reacción (Figura 4.53). La relación entre punto de reblandecimiento y temperatura de reacción no es tan evidente como en el caso del color. Sin embargo, al comparar los valores de SP a tiempos largos, éstos son tanto mayores cuanto menor es la temperatura (lógico si este parámetro depende de la extensión de la reacción de descarboxilación).

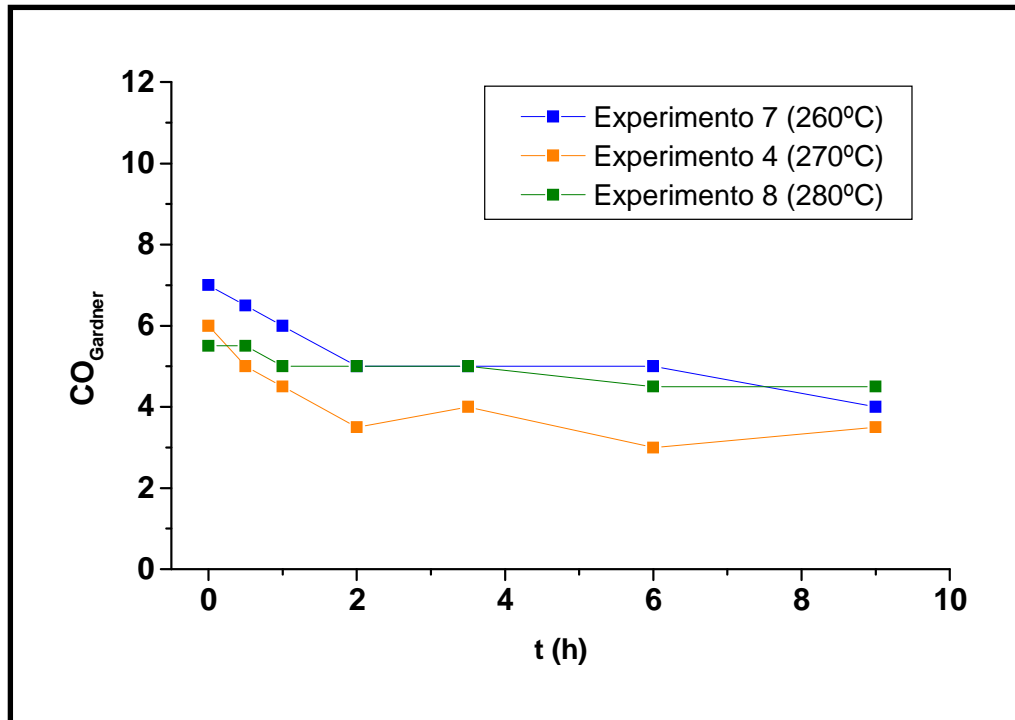


Figura 4.52.- Evolución del color (escala Gardner) con el tiempo

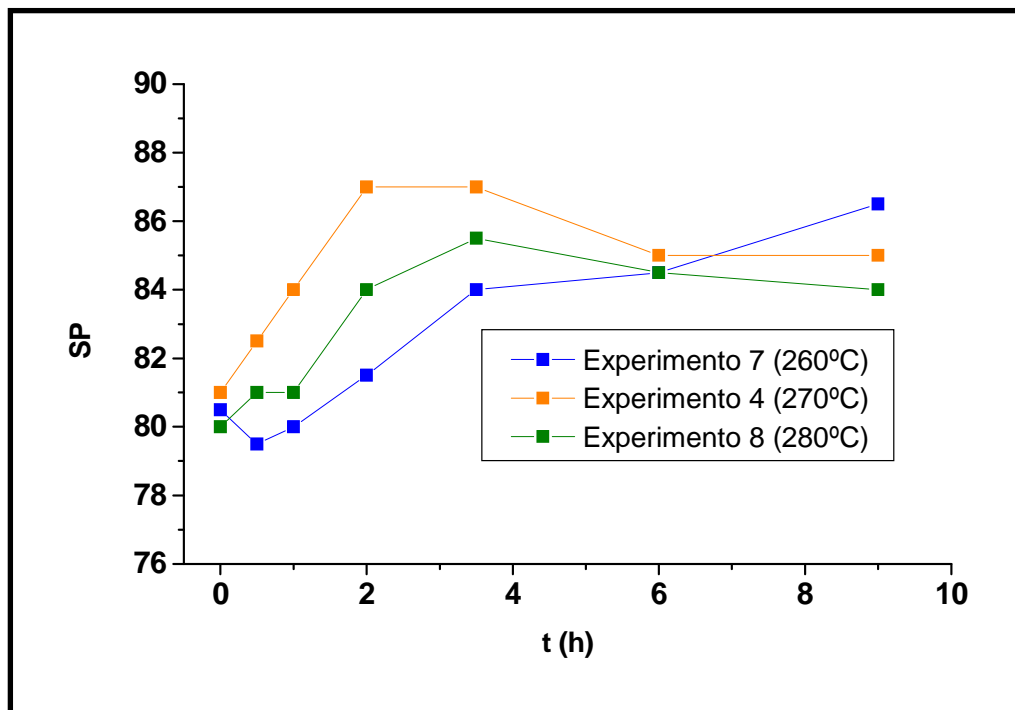


Figura 4.53.- Evolución del Punto de Reblandecimiento (SP) con el tiempo

Tal como se mostró la Figura 2.11, según avanza la reacción de esterificación el pico correspondiente a la descarboxilación aumenta. Experimentalmente se ha observado que, sólo en el caso de la reacción catalizada por el ácido PTSA, en fase homogénea, la reacción de descarboxilación tiene una extensión tal que puede afectar tanto sobre la velocidad del proceso, así como en los valores de CO y de SP. Por tanto, puede comprobarse que el método de impregnación de PTSA propuesto en este trabajo es válido, ya que no se detectan picos correspondientes a productos de descarboxilación en los cromatogramas de GPC. La citada extensión de la reacción de descarboxilación se resume en la Tabla 4.61, expresada como el porcentaje de área que corresponde al pico de descarboxilación en función del área total del correspondiente cromatograma.

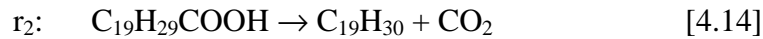
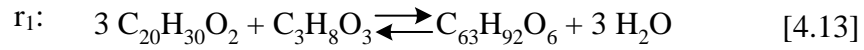
**Tabla 4.61.** Evolución del %D con el tiempo para los experimentos M0, M11 y M12 (masa inicial colofonia: 100 g y a 270 °C)

tiempo (min)	%D		
	M0	M11	M12
0	0	0	0
40	-	0,09	0,13
60	0,11	0,11	0,14
90	0,11	0,13	0,18
120	0,12	0,14	0,21
150	0,14	0,16	0,22

### **Efecto sobre la velocidad global del proceso**

Para determinar la velocidad global del proceso, es necesario considerar el sistema de las dos reacciones, que ocurren en paralelo, que se muestran en las ecuaciones [4.13] y [4.14].

En la primera de ellas, se muestra la reacción de esterificación de la colofonia (ácido abiético) con glicerina, mientras que en la segunda, se da la reacción por la cual el ácido abiético se descompone para dar lugar a un aceite y dióxido de carbono (reacción de descarboxilación).



Teniendo en cuenta las dos ecuaciones anteriores, la velocidad de desaparición del ácido abiético ( $C_{Ab}$ ), puede expresarse según la ecuación [4.15]:

$$-\frac{dC_{Ab}}{dt} = 3 \cdot r_1 + r_2 \quad [4.15]$$

$$r_1 = k \cdot C_C \cdot C_G$$

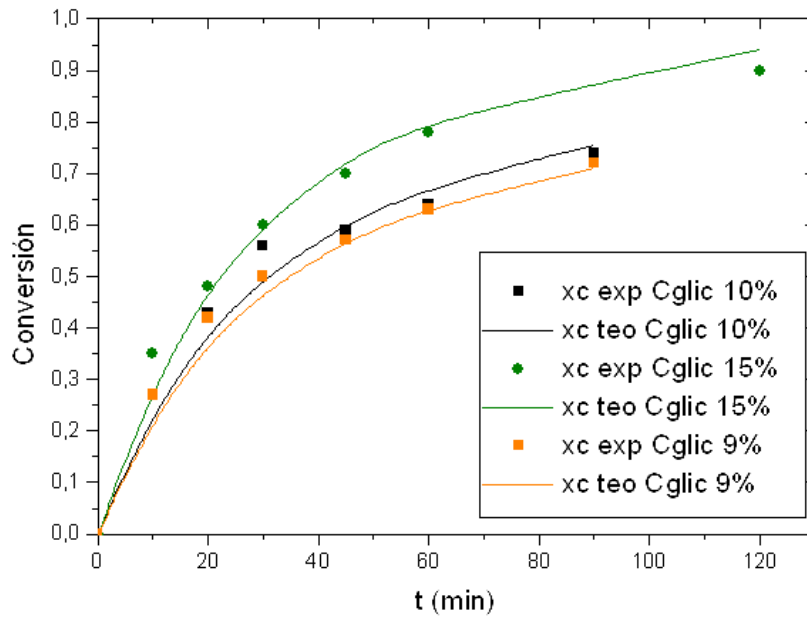
$$r_2 = (k_D \cdot C_{PTSA}) \cdot C_{col}$$

El modelo cinético para la reacción de esterificación,  $r_1$ , se ha determinado en los puntos anteriores del presente capítulo y del capítulo anterior de este trabajo. Los parámetros de ajuste obtenidos se mostraron en la Tabla 4.27. Para la reacción  $r_2$ , puede asumirse una cinética potencial de primer orden al tratarse de una reacción de descomposición, que genera  $\text{CO}_2$  en este caso. Ajustando todos los datos de los experimentos de las Tablas 4.5 a 4.8 a la ecuación [4.15] se obtienen los resultados de ajuste que se muestran en la Tabla 4.62. Como puede observarse en la citada tabla, la reacción de descarboxilación presenta una velocidad baja, ya que la constante cinética de descarboxilación obtenida,  $K_D$ , toma un valor muy bajo. Asimismo, los parámetros de ajuste correspondientes a la reacción de esterificación son muy similares a los obtenidos sin tener en cuenta la reacción de descarboxilación. Por otro lado, en las Figuras 4.54 y 4.55 se muestran los ajustes de los datos experimentales a la ecuación [4.15], más deficientes que en el modelo cinético propuesto.

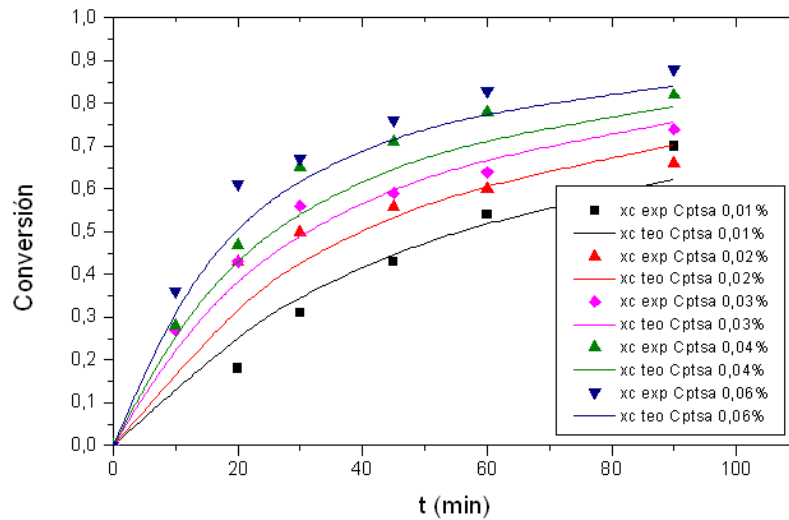
**Tabla 4.62.-** Resultados del ajuste al sistema de reacciones en paralelo: esterificación – descarboxilación (sólo temperatura constante)

Ecuación	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95%</sub>
$r_1 = k_i^* \cdot C_C \cdot C_G$ [3.39] $k_i^* = k_{iT}^* + k_{iC}^* \cdot C_{PTSA}$	$k_{1T}^*$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$9,14 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-2}$	2839
	$k_{1C}^*$	$7,34 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^{-2}$		
	$k_{2T}^*$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$		
	$k_{2C}^*$	0,31	0,05		
$r_2 = (k_D \cdot C_{PTSA}) \cdot C_{col}$	$K_D$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$		

Nota:  $k_{1J}^*$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ );  $k_{2J}^*$  ( $L \cdot mol^{-1}$ );  $K_D$  ( $min^{-1}$ )



**Figura 4.54.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración inicial de glicerina. Concentración de catalizador fijada en 0,03% (w/w) y temperatura en 270 °C.



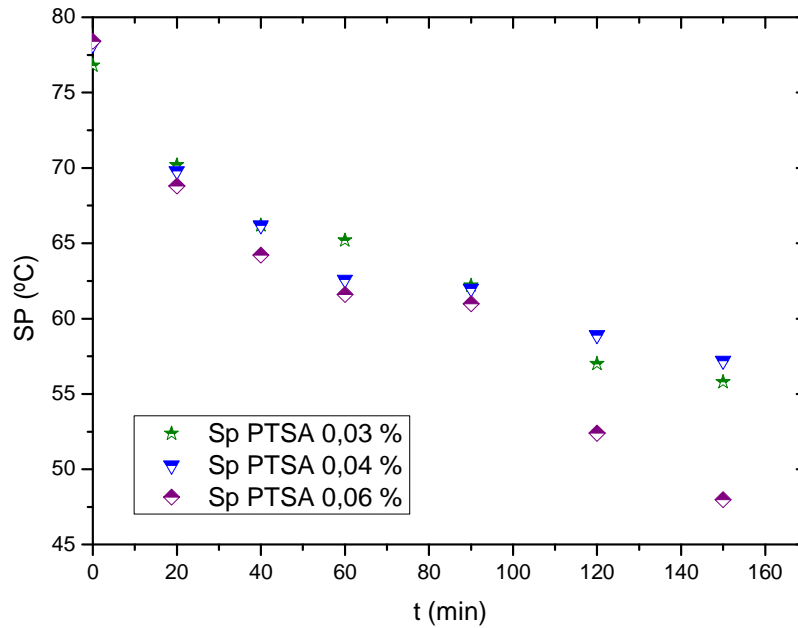
**Figura 4.55.-** Ajuste al modelo propuesto a experimentos en los que se varía la concentración de catalizador inicial de glicerina fijada en 10,15% (w/w) y temperatura en 270 °C.

#### **4.7.3.- Características comerciales del producto final**

En la Figura 4.56 se ha representado el punto de reblandecimiento (SP) frente al tiempo de reacción para los experimentos M0, M11 y M12. Como puede observarse, las muestras de los experimentos realizados con PTSA presentan un bajo SP (son muy blandas), con respecto a las obtenidas en los experimentos térmicos.

Es necesario indicar aquí que existe una relación evidente entre el valor de SP y el porcentaje de descarboxilación (%D), tal como se muestra en la Figura 4.57. Una temperatura de reblandecimiento menor corresponde a un mayor contenido en aceite de colofonia, producto de la descarboxilación. Por otro lado, tal como se muestra en la Figura 4.58, cierta correlación se percibe entre el Color y el porcentaje de descarboxilación (%D), con mucho más error experimental, que solo se reduce mezclando datos de reacciones con distintos catalizadores (PTSA y PTSC).

Al aumentar la descarboxilación, también lo hace la oxidación de los ciclos cercanos al grupo carboxilo, con formación de cetonas, lo que daría lugar a color. Pero este parámetro, CO, está ligado a la oxidación de cualquier compuesto cíclico, incluyendo compuestos aromáticos de menor punto de ebullición y más fáciles de oxidar que están en la trementina o fracción ligera de la miera (la colofonia es la fracción pesada). Probablemente, la presencia de pequeñas cantidades de volátiles provoca cierta dispersión en los datos experimentales, si bien queda patente que, cuanto mayor es la concentración de catalizador, mayor es la dscarboxilación, y, por tanto, más blandas (mayor SP) son las muestras finales. Es por esta razón, por la que se ha de emplear, tal como ya se ha visto en apartados anteriores en este capítulo, concentraciones recomendables y no excesivas tanto para PTSA como para PTSC.



**Figura 4.56.-** Evolución del SP con el tiempo de reacción para los ensayos en los que se ha empleado PTSA como catalizador

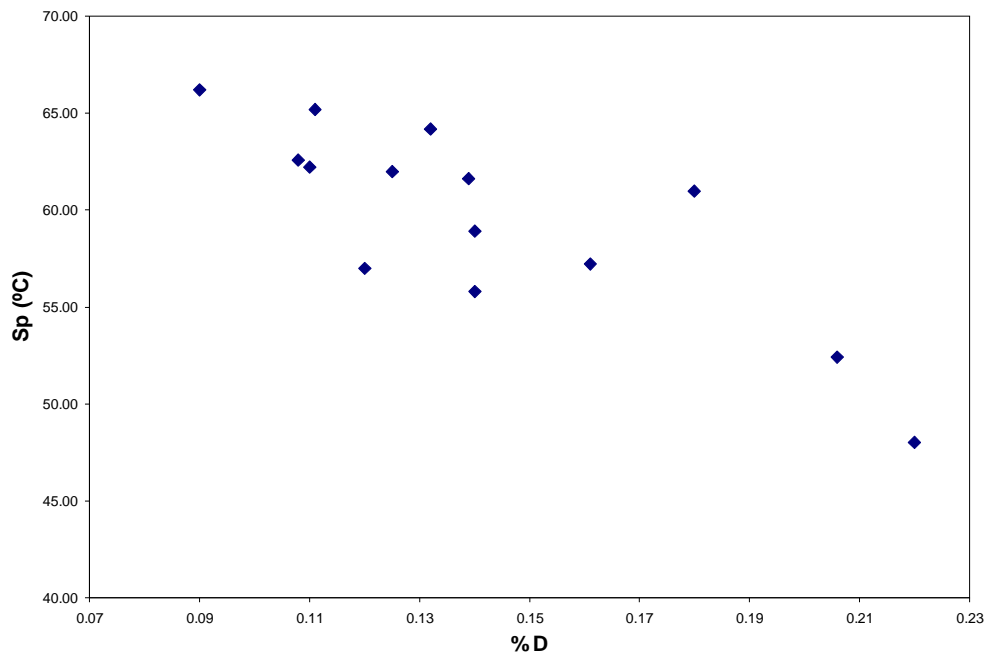


Figura 4.57.- Relación entre el SP con el porcentaje de descarboxilación (% D) (Catalizador PTSA)

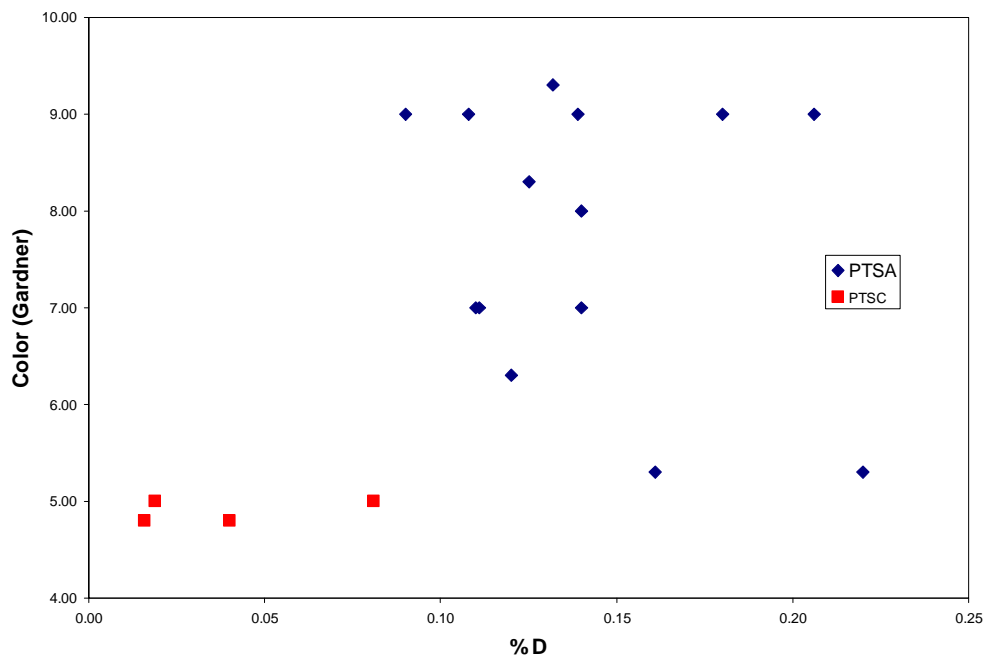


Figura 4.58.- Relación entre el Color y el porcentaje de descarboxilación (% D)

## ***5.- RESUMEN y CONCLUSIONES***

## **5.1.- RESUMEN**

Uno de los tipos de reacción química más ampliamente empleado para fines industriales es la esterificación, ya que los productos obtenidos a partir de estas reacciones pueden ser aplicados para numerosos fines, como la fabricación de fármacos, cosméticos, aditivos en alimentos, surfactantes o plásticos, entre otros. Así mismo, el proceso de esterificación consigue la estabilización de la materia de partida, lo que es especialmente útil con productos naturales (como es el caso de la colofonia), obteniéndose un producto de calidad para distintas aplicaciones con una resistencia mejorada frente a la oxidación y otras reacciones de degradación.

La colofonia es un producto natural obtenido por destilación de la miera o resina de pino (es la parte menos volátil de la miera) y está constituida en un 90% por ácidos abiéticos y pimáricos, con un carboxilo unido a una estructura multicíclica muy apolar.

La colofonia posee unas determinadas propiedades que le confieren un gran interés industrial, bien empleada directamente como colofonia pura o bien partiendo de colofonia modificada o de sus derivados, entre los que destacan sus ésteres con polialcoholes (conocidos como resinas). Entre las aplicaciones principales de estos últimos se encuentran la fabricación de tintas, pinturas, adhesivos y recubrimientos.

Este trabajo trata sobre la esterificación de colofonia con glicerina, uno de los polialcoholes más abundantes y económicos disponibles en el mercado. La citada reacción está muy impedida por la escasa reactividad del grupo ácido de los ácidos resínicos que constituyen la colofonia. Este hecho implica la necesidad de trabajar a elevadas temperaturas para activar dicho grupo ácido, cuya desprotonización permite la formación de carbocationes y la activación del mecanismo clásico de esterificación. El empleo de catalizadores en esta reacción resulta, *a priori*, atractivo, ya que puede reducir el coste energético y aumentar la velocidad de producción de ésteres de colofonia. Es necesario indicar que prácticamente no existe información relativa a la citada reacción en la bibliografía científica, aunque hay variada información dispersa en forma de patentes. La información es, por lo tanto, muy escasa y antigua, e, incluso, se usa en ella un lenguaje no fácilmente comprensible.

Para el desarrollo de este trabajo ha sido necesario establecer un procedimiento experimental que proporcione datos reproducibles y fiables para llevar a cabo el estudio de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina. En primer lugar, se montó un equipo experimental basado en un reactor tipo tanque agitado que operaba en discontinuo, para llevar a cabo la reacción de esterificación a temperatura constante (condiciones isoterma). Dicho equipo está constituido por dos tanques agitados, el de alimentación de 0,5 L y el de reacción de 1 L, provistos de los instrumentos comúnmente empleados en este tipo de instalaciones, tales como agitadores, termopares, controladores de temperatura (PID) y resistencias eléctricas dispuestas a modo de camisas calefactoras cerámicas ajustables.

Por otro lado, para simular la operación a escala industrial, otro de los objetivos del trabajo, se ha empleado un reactor de características similares al anteriormente descrito, aunque de tamaño mayor que en la operación isoterma, ya que el recipiente para la mezcla es, en este caso, de 5 L. El citado proceso se lleva a cabo de forma no isoterma, mediante una programación de la temperatura en forma de rampa. La simulación de la operación industrial se comparó con datos reales de lotes de producción industrial proporcionados por la empresa LURESA.

En este trabajo, se tomaron muestras sobre aire líquido para que se disgreguen y la reacción se paralice de forma inmediata, y sobre tartaleta de aluminio para seguir la turbidez del medio de reacción de forma cualitativa. En cuanto al método analítico empleado, es necesario indicar que según progresa la esterificación disminuye la concentración de ácido libre, por lo que el índice de acidez, NA, suele ser la medida más sencilla utilizada para seguir el progreso de la reacción. En este estudio, se ha desarrollado un método de análisis novedoso, basado en la cromatografía de permeación de gel (GPC), que permite identificar y separar los compuestos que circulan a su través en función de sus pesos moleculares, por lo que es idóneo en los casos en los que se forman ésteres con distinto grado de esterificación: mono, di y triéster, en este caso. Se emplearon columnas como la Styragel HR-05, de 30 cm de longitud y un diámetro interno de 7,8 mm, con un tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$ , o la Phenomenex Phenogel 500, idéntica en sus características. El caudal de la fase móvil, tetrahidrofurano (THF), fue fijado en 0,75 mL/min y la temperatura de la columna fue de 35 °C. Se utilizó un detector “diode-array” (UV), midiendo a una longitud de onda de 250 nm para la detección de los diferentes compuestos, reactantes y productos de la reacción.

Además del análisis por GPC, se ha procedido a medir por resonancia magnético nuclear (RMN) las muestras de producto y de los condensados acumulados finales de esterificación, empleando, para ello, el equipo RMN

Broker de 200 MHz del CAI de Resonancia Magnético Nuclear de la Universidad Complutense de Madrid.

Por otro lado, se han empleado técnicas microscópicas con el fin de observar la superficie y analizar la estructura macroscópica de las muestras recogidas. Se emplearon dos técnicas microscópicas, la microscopía óptica, MO, (como técnica preliminar) y la microscopía electrónica de barrido (SEM), para observar el número de fases existentes en muestras preparadas al efecto. En el caso de que la glicerina no se encuentre solubilizada en la colofonia y, por tanto, se encuentre formando una emulsión, aparecen marcas de poros (por evaporación, ante la energía radiante) de las gotas de glicerina, indicativo de la presencia de dos fases; mientras que en aquellas muestras en las que el alcohol se ha disuelto, el aspecto de las muestras es liso (una única fase). Para el análisis por MO, se ha empleado el microscopio de la casa comercial Optika, de la serie 500, trinocular, dotado de una cámara Optikam 3.0 y provisto de una lente de 1000 aumentos, mientras que para los análisis por SEM se utilizó el equipo de la casa comercial JEOL, modelo MD - 6400, con una microsonda electrónica de 40 kV, y una captura de imágenes, a 1500 aumentos ( $\times 1550$ ), equipo del CAI de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

En primer lugar, se estudió la reacción en ausencia de catalizadores, lo que se ha denominado a lo largo de este trabajo como esterificación térmica. Para ello, se realizaron varios experimentos, 14 en total (mostrados en la Tabla 3.1) para analizar la influencia de distintas variables sobre la velocidad de reacción, llevando a cabo, de esta forma, un estudio fenomenológico y cinético de la misma. Las citadas variables han cubierto el intervalo experimental que se detalla a continuación:

- Concentración inicial de glicerina ( $C_{G0}$ ): se ha variado entre un 9 y 15 %, porcentaje en peso referida a la masa de colofonia inicial (100 g).
- Temperatura (T): se han realizado experimentos entre 260 y 280 °C.
- Velocidad de agitación del medio de reacción (N): se ha variado entre 200 y 600 rpm.

Los modelos que han sido ajustados a los datos experimentales son los que se muestran en las siguientes ecuaciones:

- **Modelo potencial de orden 1:**

$$r = -\frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k' \cdot C_c \Rightarrow \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k' \cdot (1 - X_c) \quad [4.1]$$

- **Modelo potencial de orden 2:**

$$r = -\frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k'' \cdot C_c \cdot C_G \Rightarrow \frac{dC_c}{dt} = 3 \cdot k'' \cdot C_{c0} \cdot (1 - X_c) \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right) \quad [4.2]$$

- **Modelo hiperbólico de orden 1 respecto a la colofonia y de orden  $0 < n < 1$  para la glicerina:**

$$r = -\frac{dC_c}{dt} = \frac{k_1 \cdot C_{G1} \cdot C_c}{1 + K_2 \cdot C_{G1}} \rightarrow \frac{dC_c}{dt} = \frac{3 \cdot k_1 \cdot C_{c0} \cdot (1 - X_c) \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right)}{1 + K_2 \cdot C_{c0} \cdot \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right)} \quad [4.3]$$

Para el ajuste de los diversos modelos cinéticos propuestos en este trabajo a los datos experimentales se ha utilizado una técnica de regresión no lineal según el algoritmo de Marquardt-Levenberg a la que se ha acoplado una integración numérica basada en el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden, ambas implementadas en el software Aspen Custom Modeler 11.1.

En una primera etapa, los ajustes han sido realizados experimento a experimento, considerando que la temperatura permanece constante en cada uno de ellos. De esta forma puede comprobarse la dependencia de las constantes de los citados modelos con  $C_{G0}$ . Posteriormente, para estudiar la posible dependencia de la constante cinética con la temperatura, se realizó un ajuste a los datos de los experimentos en los que la temperatura es la variable, probando el intervalo anteriormente indicado. Por último, se ajustó cada modelo considerado a todos los datos experimentales a la vez, para calcular el valor óptimo de los parámetros cinéticos.

A partir de la interpretación de dichos ajustes se ha podido determinar qué fenómenos (físicos o químicos) controlan la velocidad del proceso y discriminar entre los modelos cinéticos, tomando como criterio la capacidad de predicción de los datos experimentales por el correspondiente modelo y la variación de sus parámetros con las variables estudiadas, es decir criterios físicos y estadísticos de ajuste (García-Ochoa, 1990 a y b).

El modelo que dio los mejores resultados, el modelo hiperbólico, se utilizó para describir 8 experimentos (mostrados en la Tabla 3.31, procedentes de lotes reales industriales y llevados a cabo a escala de planta piloto), con el fin de simular la operación a escala industrial. Para ello, fue necesario considerar las pérdidas de glicerina por arrastre por vapor de agua, por lo que se llevó a cabo un estudio experimental para evaluar dicho fenómeno: se realizaron otros 6 experimentos, a escala de laboratorio y en condiciones no isotermas (rampa de temperatura), mostrados en la Tabla 3.33. Incorporando dicho fenómeno a los balances de materia característicos de este proceso industrial, que es un sistema semicontinuo, se logró llevar a cabo, de forma satisfactoria, la simulación del proceso a escala industrial.

Los datos de los experimentos llevados a cabo para la determinación del modelo cinético evidencian una escasa solubilidad entre los reactantes: la glicerina, muy polar, y la colofonia (constituida por ácidos resínicos tipo abiético y pimárico, notablemente apolares). Por esta razón, se han llevado a cabo estudios de solubilidad realizando varios experimentos para, posteriormente, ser analizados mediante las técnicas microscópicas ya comentadas anteriormente. Los citados ensayos de solubilidad de glicerina en colofonia, se llevaron a cabo para diversas condiciones de operación:

- a) En condiciones iniciales de velocidad de la reacción química, o inertes, con mezclas de glicerina y colofonia, sin que exista, apreciablemente, reacción química, es decir, transcurrido un escaso tiempo, de forma que la extensión de la reacción de esterificación sea despreciable.

b) En mezclas de colofonia y el producto final (triéster), al 50 % w/w. La citada mezcla simula el medio de reacción, en condiciones de reacción química al 50 % de conversión.

c) Se estudió también el comportamiento de la glicerina en el medio de reacción (“solubilidad con reacción química”). Para ello, se analizaron, por microscopía, las muestras recogidas en aire líquido, de los diversos experimentos realizados para estudiar la reacción de esterificación (Tabla 3.1), según fue descrito en el apartado 2.5.1 (sólo para condiciones isotermas).

Para determinar la solubilidad de glicerina ( $C_G^*$ ) en colofonia y en mezclas colofonia-triéster, se han realizado experimentos (10 en total, mostrados en la Tabla 3.44) en los que, para una cantidad fijada de colofonia (100 g), se ha variado la cantidad de glicerina adicionada, entre 0,5 y 5 % (w/w), y la temperatura (240 °C – 280 °C); no se han probado temperaturas mayores por la pérdida de glicerina por evaporación.

Los resultados obtenidos de la solubilidad de glicerina en colofonia han permitido plantear un nuevo modelo cinético que tiene en cuenta la progresiva solubilización de la glicerina, fase dispersa, en la colofonia, fase continua: el sistema evoluciona de un sistema bifásico a uno monofásico. Esta fenomenología puede ser descrita por un sistema de ecuaciones tal como se muestra a continuación:

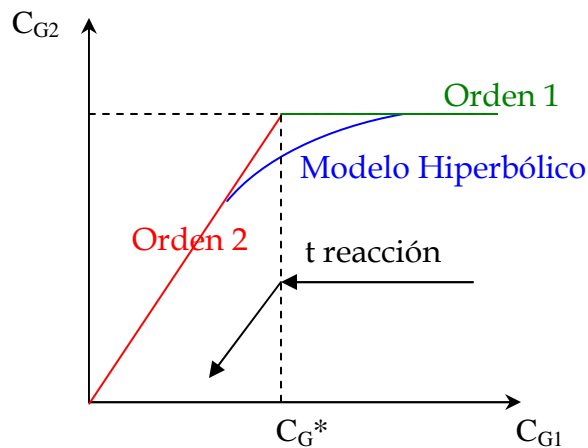
$$r = k \cdot C_c \cdot C_G$$

$$\text{Si } C_G > C_G^* \Rightarrow C_G \approx C_G^* \Rightarrow r = k_1^* \cdot C_c \Rightarrow \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k_1^* \cdot (1 - X_c) \quad [3.45]$$

$$\begin{aligned} \text{Si } C_G < C_G^* \Rightarrow C_G = f(t) \Rightarrow r = k_2^* \cdot C_G \cdot C_c \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dX_c}{dt} = 3 \cdot k_2^* \cdot C_{c0} \cdot (1 - X_c) \cdot \left( M - \frac{1}{3} \cdot X_c \right) \end{aligned} \quad [3.46]$$

El modelo hiperbólico es, por lo tanto, una situación intermedia entre los dos modelos potenciales mostrados en las ecuaciones [3.45] y [3.46], tal como ya se mostró en la Figura 3.27. La reacción transcurre en dos etapas: cuando la concentración de glicerina es elevada (superior a  $C_G^*$ ), el modelo hiperbólico se simplifica a una ecuación potencial de orden 1, como la mostrada en [3.45]. Por el contrario, por el propio transcurrir de la reacción, la concentración de glicerina en el sistema se va agotando y llega un momento en el cual su valor es inferior al de  $C_G^*$ ; en este punto, la cinética de la reacción sigue una ecuación potencial de segundo orden.

Se repitió el ajuste de este nuevo modelo, ecuaciones [3.45] y [3.46], a los datos experimentales de la Tabla 3.1, siguiendo las mismas etapas que en el caso de los tres modelos cinéticos probados anteriormente.



**Figura 3.27.-** Evolución de la concentración de glicerina disuelta en la fase colofonia, con respecto a la concentración de glicerina en el sistema

En la segunda parte de este trabajo, se estudió la esterificación en presencia de varios catalizadores, resumidos en la Tabla 5.1, en cuya última columna se indica el intervalo de concentraciones empleado para cada uno de ellos.

**Tabla 5.1-** Catalizadores probados para llevar a cabo la esterificación de colofonia con glicerina.

CATALIZADOR	Masa de catalizador (% w/w)
Irganox B551 (Comercial)	1
Ácido p-toluen-sulfónico (fase homogénea)	0,01 - 0,06
Ácido p-toluen-sulfónico (fase heterogénea)	1
Cloruro de ácido p-toluen-sulfónico	0,01 - 0,1
Estearato de calcio	1
Irganox -1425	0,1 - 0,5
Lauril Sulfato	2

Al igual que el caso de la determinación del modelo cinético para la esterificación térmica, se realizaron varios experimentos, a escala de laboratorio y a temperatura constante, comprobando la influencia de la concentración inicial de glicerina (se varió entre 9 y 15 %), la concentración del correspondiente catalizador y la temperatura (se varió entre 260 y 280 °C) sobre la velocidad de la reacción. Posteriormente, se discriminaron, empleando las mismas técnicas de cálculo anteriormente descritas, los cuatro modelos cinéticos propuestos en este trabajo (de orden 1, de orden 2, hiperbólico y el que considera la existencia de una transición de fases en  $C_G^*$ ) en función de criterios físicos y estadísticos.

Con el fin de minimizar los efectos de la reacción de descarboxilación sobre las propiedades del producto final (muestras blandas y oscuras), se procedió a la impregnación del citado catalizador, PTSA, en soportes cerámicos tipo sílice, ya que dicho material es muy estable con la temperatura, frente a soportes usualmente utilizados, como las clásicas resinas de intercambio iónico. Se probaron dos posibles procedimientos para llevar a cabo la impregnación del catalizador PTSA. En el primero de ellos, se fijó ácido propil-sulfónico sobre sílice lavando, en una primera etapa, el soporte, para posteriormente ponerla en contacto con 2 mmoles de mercapto-propilt-trimetox-isilano por cada gramo de soporte. En la siguiente etapa, se oxidan los grupos silanos adheridos a la

superficie de la sílice empleando una mezcla de agua oxigenada diluida al 10 % con etanol, en proporción de 20 mL por cada gramo de soporte. Por último, el sólido silanizado, ya seco, se pone en contacto con agua oxigenada diluida al 10 % con etanol, en proporción de 20 mL por cada gramo de soporte, dejándose llevar a cabo la oxidación, a 30 °C durante 12 - 18 horas.

El segundo método de impregnación del PTSA, más sencillo, está basado en el trabajo de de Angelis y col. (2001), y consiste en dos etapas; en la primera de ellas, se obtiene una capa de ácido adsorbida sobre la superficie, mediante lavado de la sílice y posterior adsorción del PTSA; la citada adsorción se consigue poniendo en contacto la sílice con una disolución de PTSA en etanol durante, aproximadamente, 18 horas; por último, se realiza un tratamiento térmico en el que el catalizador seco se deja en atmósfera inerte o a vacío (10-15 mm Hg) durante otras 18 h en estufa, a 150 °C, para mejorar, de esta forma, el contacto entre la fase activa y el soporte, incluso forzando determinadas reacciones de condensación entre grupos silanoles y el grupo del ácido sulfónico.

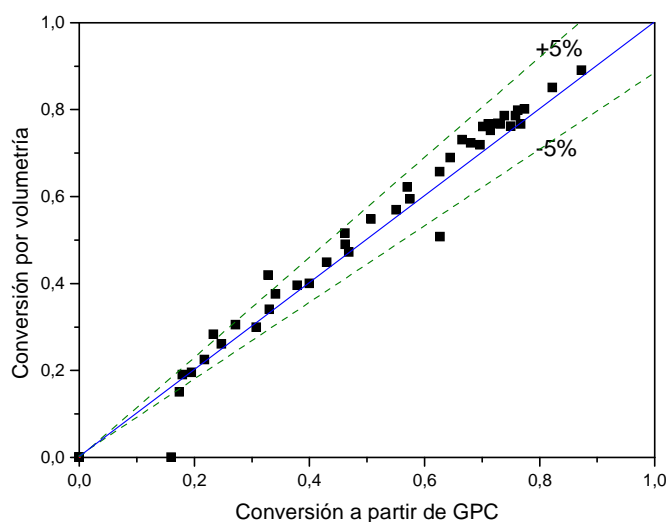
Finalmente, se ha evaluado la calidad del producto obtenido (resina o triéster), analizando algunas propiedades: el color (CO) y el punto de reblandecimiento (SP), así como la influencia que la reacción de descarboxilación ejerce sobre las citadas propiedades, sólo para el caso de emplear PTSA como catalizador.

## **5.2.- CONCLUSIONES**

Como resultado de la investigación realizada, estudio de la reacción de esterificación de colofonia con glicerina, estudio cinético y fenomenológico, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1.- La nueva técnica propuesta para realizar los análisis de las muestras de reacción, la técnica cromatográfica GPC, es un método perfectamente válido, rápido, además de ser sencillo de usar, para seguir la evolución de

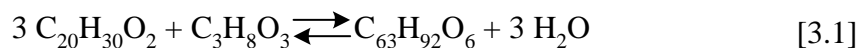
las especies implicadas en la reacción objeto de estudio: los diversos ésteres de la colofonia de glicerina, los alcoholes sin reaccionar e, incluso, algún producto que, por su peso molecular, procedería de la descarboxilación de la colofonia. Tal como se mostró en la Figura 3.6, el análisis por GPC proporciona resultados similares, en cuanto al progreso de la reacción, al basado en la técnica que, normalmente, se ha empleado en bibliografía a la hora de seguir el proceso de esterificación de colofonia, la volumetría ácido-base (medida de NA), como queda de manifiesto en la siguiente figura:



**Figura 3.6.-** Comparación de métodos de análisis en varios experimentos.

2.- El análisis por GPC de las muestras de reacción pone de manifiesto que el monoéster formado, a partir de la colofonia de partida, se transforma rápidamente a diéster, y éste se transforma, a su vez, a gran velocidad, al producto final, el triéster. De ello se deduce que el monoéster es más reactivo que el diéster (las concentraciones máximas de ambos son pequeñas, pero es algo mayor la del diéster) y mucho más que el alcohol de partida.

3.- Por lo expuesto en el anterior punto, la reacción de esterificación puede ser considerada como una reacción simple, de colofonia a triéster, de acuerdo a la reacción [3.1]. Por lo tanto, la reacción se considera entre tres moles de colofonia y uno de glicerina para dar el triéster y tres moléculas de agua, sin los ésteres intermedios (monoglicéridos y diglicéridos):



Es necesario indicar aquí que el esquema de reacción transcurre por medio de un conjunto de siete reacciones en serie-paralelo, según se ha descrito en la Figura 3.1, donde se van formando diferentes monoésteres, diésteres y, finalmente, el triéster. Las reacciones secundarias indeseables, descarboxilación y eterificación, en las condiciones que se ha desarrollado este trabajo, no se producen en grado apreciable.

4.- Al analizar una muestra de reacción por las técnicas microscópicas MO y SEM se ha observado que, cuando hay exceso de glicerina (sobre el valor de la solubilidad), se detectan poros, lo que es indicativo de que se tiene un sistema bifásico. Mientras que, si la glicerina se encuentra disuelta en el seno de la colofonia, estos poros no se detectan.

5.- La influencia de las variables estudiadas sobre la velocidad global del proceso es la siguiente: se observa que la velocidad de desaparición de la colofonia es tanto mayor cuanto mayor es la concentración inicial de glicerina, mayor es la temperatura de operación y mayor es la concentración de catalizador (si se ha añadido). Por otro lado, se ha observado experimentalmente que la velocidad con la que se agita el medio apenas influye en la velocidad de la reacción, por lo que en la determinación del modelo cinético de la reacción catalizada no se ha tenido en cuenta. De ello se deduce que la resistencia que supone el transporte de especies entre las fases reactivas, colofonia y glicerina, no influye en la velocidad del proceso global objeto de estudio.

6.- De los modelos cinéticos propuestos, es el modelo hiperbólico el que, desde un punto de vista estadístico, mejor ajusta los resultados experimentales de la reacción de esterificación de colofonia y glicerina, en ausencia de catalizadores, y considerada como una reacción simple (según [3.1.]). Además de reproducir los resultados experimentales, los valores de sus parámetros presentan una variación razonable con las distintas variables y condiciones de operación estudiadas ( $C_{G0}$ ,  $T$  y concentración de catalizador), cumpliendo además criterios estadísticos.

7.- El modelo cinético, con los valores de los parámetros, obtenidos en el ajuste a los datos experimentales de la esterificación térmica, es el siguiente:

$$r = \frac{\left[ \exp\left(12,82 \pm 1,45 - \frac{9308 \pm 803}{T}\right) \right] \cdot C_G \cdot C_C}{1 + (1,91 \pm 0,85) \cdot C_G} \quad [3.15]$$

$$\text{SRC} = 4,18 \cdot 10^{-2} \quad F_{95\%} = 3703$$

8.- El empleo del modelo hiperbólico presenta debilidades para explicar los resultados a elevadas temperaturas y concentraciones de glicerina cercanas o inferiores al valor estequiométrico, sobre todo a tiempos elevados de reacción. Esto se ha comprobado que es debido a la pérdida de glicerina por evaporación. Por análisis de muestras de reacción, empleando la técnica H-RMN, se ha podido demostrar que, efectivamente, el vapor de agua generado en la esterificación arrastra parte de la glicerina del medio de reacción, pérdidas que son más importantes cuanto mayor es la temperatura y menor es la cantidad de glicerina, y que explican los errores observados entre los valores predichos por el modelo y los datos experimentales. Estos resultados han evidenciado de forma cualitativa la

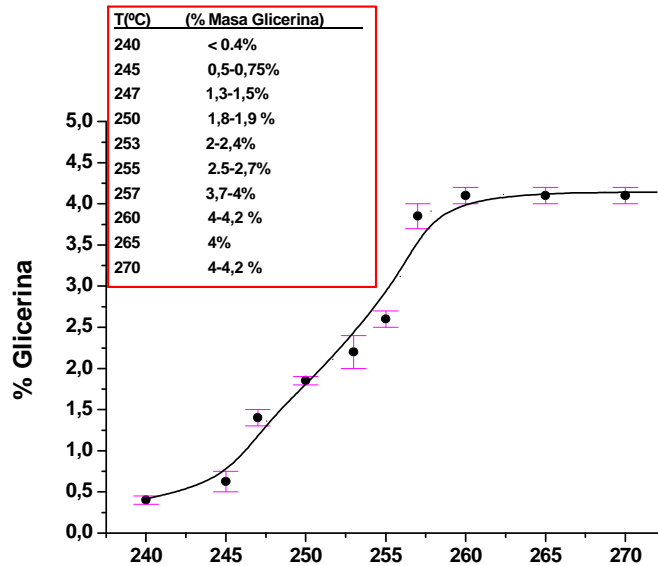
influencia de la temperatura y de la concentración de glicerina sobre las pérdidas de esta última.

9.- Para el caso no isoterma, correspondiente a la simulación del proceso a escala industrial, se ha observado que la predicción de la evolución de la conversión de colofonia por aplicación del citado modelo hiperbólico en reactor discontinuo en la operación industrial conduce a errores considerables. Ello se debe a que es necesario introducir en el cálculo el término de la etapa de carga de glicerina. Realizando la simulación de la operación industrial mediante un modelo semicontinuo que, además, considere las pérdidas de gliceras por arrastre de agua; de esta forma, se obtienen resultados de predicción que representan con precisión los datos de la operación en la industria. Se aplicaron, para ello, las ecuaciones [3.34] y [3.35], concluyéndose que tienen lugar apreciables pérdidas de glicerina: 20-25 % a escala industrial, y alrededor del 3-5 % a escala de laboratorio.

10.- Las pérdidas de glicerina por arrastre con vapor están directamente relacionadas con la velocidad de producción de agua en la esterificación y, a su vez, linealmente dependientes de la temperatura, por lo que resulta indispensable una adecuada programación de la temperatura de operación a nivel industrial para minimizar las pérdidas por arrastre con vapor, sin perjudicar la velocidad de reacción ni tampoco la eliminación del agua generada. Se recomienda, por lo tanto, una rampa con temperaturas en torno a 240 °C al inicio del ciclo, lo suficientemente altas como para no impedir la salida del agua generada y disolver parte de la glicerina.

11.- Se ha comprobado experimentalmente que el sistema evoluciona de un sistema bifásico, ya que, al inicio de la reacción, coexisten dos fases, a uno monofásico. Los resultados de la solubilidad de glicerina en colofonia, en ausencia de catalizadores, se mostraron en la Figura 3.33, resultando un valor de  $C_G^*$ , para las temperaturas a las que se ha trabajado en este

estudio, de, aproximadamente, 4,2 % w/w (0,45 M). Este valor no coincide con lo previamente descrito en la literatura.



**Figura 3.33.-** Curva de solubilidad de glicerina en colofonia a distintas temperaturas determinada a partir del análisis por SEM

**12.-** La tendencia de la curva de solubilidad de glicerina en colofonia es prácticamente la misma para las tres alternativas consideradas en este trabajo. Es decir, el estudio de solubilidad de glicerina en colofonia pura y en mezclas de colofonia y triéster proporcionan los mismos resultados, si bien, los límites de solubilidad de glicerina en el medio de reacción (solubilidad en condiciones de reacción química) quedan ligeramente por debajo de la curva de solubilidad en colofonia pura, lo que se debe a la disminución de la polaridad del medio de reacción.

**13.-** El modelo mostrado en las ecuaciones [3.45] y [3.46] explica la fenomenología que, a nivel microscópico, tiene lugar durante la reacción, basándose en la suposición de la existencia de dos fases: una fase formada por colofonia y la otra por glicerina. La glicerina se disuelve parcialmente en la colofonia, hasta una concentración de saturación,  $C_G^*$ , de modo que únicamente la glicerina disuelta en la fase colofonia es la que reacciona.

14.- Además, dicho modelo cinético proporciona un ajuste a los datos experimentales satisfactoriamente bueno, incluso mejorando el logrado con el modelo hiperbólico. Los resultados del ajuste para el caso de la esterificación térmica son los que se muestran en la Tabla 3.69:

**Tabla 3.69.-** Parámetros del modelo cinético definitivo [3.39]  
Comparación con el modelo hiperbólico [3.15]

Modelo		T variable			
Ecuación	Parámetros	Resultado	Error	SRC	F <sub>95%</sub>
$r = k \cdot C_C \cdot C_G$ [3.39]	ln k	7,49	1,47	$3,24 \cdot 10^{-2}$	6770
	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	13852	1569		
$r = \frac{k_1 \cdot C_G \cdot C_C}{1 + K_2 \cdot C_G}$ [3.15]	ln k <sub>1</sub>	12,82	1,45	$4,18 \cdot 10^{-2}$	3703
	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	18618	1401		
	K <sub>2</sub> (L mol <sup>-1</sup> )	1,91	0,85		

15.- De entre los diversos catalizadores probados, el PTSA, el PTSC y el Irganox-1425 son unos excelentes candidatos para ser empleados como catalizadores en la esterificación de colofonia con glicerina, ya que son compuestos baratos y aceleran la reacción química de forma considerable.

16.- El ácido p-toluensulfónico es una sustancia que cataliza el proceso, aunque en concentraciones inferiores al 0,03 % w/w no posee actividad catalítica apreciable en la esterificación de colofonia con glicerina. Además de acelerar la propia esterificación, acelera también la descarboxilación, ya que las muestras siempre han presentado un aspecto blando y tanto más verdoso cuanto mayor es la concentración de PTSA, con presencia o no de turbidez, en función de la presencia de glicerina, siendo éste un aspecto negativo de cara a la utilización industrial.

17.- De nuevo, el modelo hiperbólico es el que mejores resultados de ajuste a los datos experimentales proporciona. En esta ocasión, en presencia de PTSA, y de cualquiera de los otros catalizadores (PTSC e I-1425), la dependencia de las dos constantes cinéticas del modelo hiperbólico ([4.3]),

$k_1$  y  $K_2$ , sigue una tendencia lineal con la concentración de catalizador, como la mostrada por la ecuación [4.6]:

$$k_i = k_{iT} + k_{iC} \cdot C_{PTSA} \quad [4.6]$$

Es decir, la constante  $k_1$ , del numerador del citado modelo cinético hiperbólico propuesto, es la suma de dos términos: una contribución térmica ( $k_{iT}$ ), que sigue la ecuación de Arrhenius, y otra contribución catalítica ( $k_{iC}$ ), dependiente tanto de la concentración de catalizador como de la temperatura. Por otro lado, la dependencia de la constante  $K_2$ , del denominador, es similar a la de la constante  $k_1$ , en lo que respecta a la concentración de catalizador: hay un término puramente térmico y otro que depende linealmente de la concentración de catalizador. Sin embargo,  $K_2$  no varía con la temperatura para ninguno de los casos estudiados, lo que está de acuerdo con la interpretación fenomenológica, ya que esta constante está relacionada con la solubilidad de la glicerina en colofonia, que permanece constante a altas temperaturas.

18.- Por todo ello, el modelo cinético hiperbólico puede reescribirse, de forma genérica, para la esterificación catalizada, según la ecuación [4.9]:

$$r = \frac{\left[ k_{10T} \cdot \exp\left(-\frac{E_T}{R \cdot T}\right) + k_{10C} \cdot \exp\left(-\frac{E_C}{R \cdot T}\right) \cdot C_{Catalizador} \right] \cdot C_G \cdot C_C}{1 + (K_2 + K_{C2} \cdot C_{Catalizador}) \cdot C_G} \quad [4.9]$$

La energía de activación del término térmico ( $E_T$ ) es considerablemente superior a la observada para el término catalítico. Esto es razonable, ya que una concentración elevada de especies ácidas de tipo carbocatión depende tanto de la temperatura como del ácido del que proceden las especies protonadas, esto es, del catalizador. Por ejemplo, el PTSA tiende mucho más a liberar su protón: es un ácido fuerte.

19.- En la Tabla 5.2 se muestran los resultados del ajuste del modelo hiperbólico, desarrollado según la ecuación [4.9], para los diversos casos estudiados. Puede apreciarse que, atendiendo a los valores de las energías

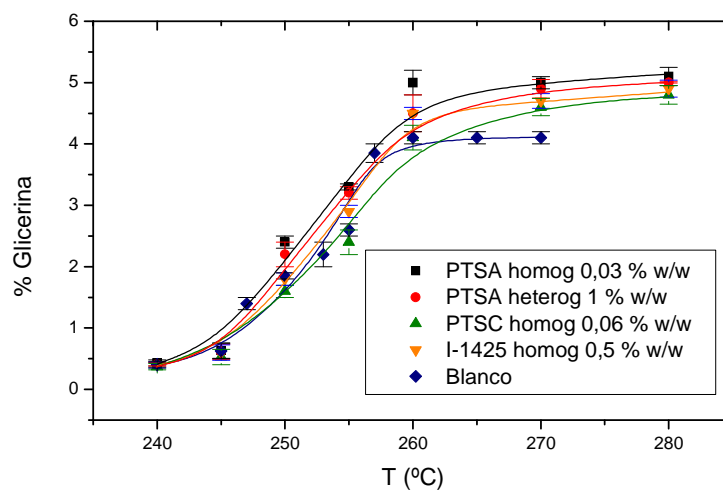
de activación, el catalizador PTSA (0,03 % w/w), en fase homogénea, es el que mayor aumento de la velocidad de reacción provoca. El catalizador I-1425 (0,5 % w/w) y el PTSC (0,06 % w/w), aceleran la velocidad de la reacción de forma considerable, pero no llegan a los niveles conseguidos con el PTSA.

**Tabla 5.2.-** Resultados del ajuste conjunto de todos los experimentos al modelo hiperbólico ([4.9.]).

Catalizador	Modelo Cinético Seleccionado	Parámetros del Modelo
Ninguno	$r = \frac{k_1 \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + K_2 C_{Gli}}$	$k_1 = \exp\left(12,85 \pm 1,45 - \frac{9308 \pm 803}{T}\right)$ $K_2 = 1,91 \pm 0,85$ SRC= 4,18 · 10 <sup>-2</sup> ; F <sub>95%</sub> = 3703
PTSA (homogéneo) 0,03 % w/w	$r = \frac{(k_{1T} + k_{1C} \cdot C_{PTSA}) \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + (K_2 + K_{c2} \cdot C_{PTSA}) C_{Gli}}$	$k_{1T} = \exp\left(16,57 \pm 5,28 - \frac{12143 \pm 2676}{T}\right)$ $k_{1C} = \exp\left(7,62 \pm 2,29 - \frac{3990 \pm 1178}{T}\right)$ $K_2 = 1,32 \pm 0,01 ; K_{c2} = 5,04 \pm 0,54$ SRC= 6,74 · 10 <sup>-2</sup> ; F <sub>95%</sub> = 2014
PTSA (heterogéneo) 1% w/w	$r = \frac{(k_{1T} + k_{1C} \cdot C_{PTSA}) \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + (K_2 + K_{c2} \cdot C_{PTSA}) C_{Gli}}$	$k_{1T} = \exp\left(14,38 \pm 1,22 - \frac{10247 \pm 669}{T}\right)$ $k_{1C} = \exp\left(7,60 \pm 2,38 - \frac{3860 \pm 1209}{T}\right)$ $K_2 = 1,84 \pm 0,85 ; K_{c2} = 5,04 \pm 0,60$ SRC= 4,29 · 10 <sup>-2</sup> ; F <sub>95%</sub> = 1678
PTSC (homogéneo) 0,06% w/w	$r = \frac{(k_{1T} + k_{1C} \cdot C_{PTSC}) \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + (K_2 + K_{c2} \cdot C_{PTSC}) C_{Gli}}$	$k_{1T} = \exp\left(14,64 \pm 0,54 - \frac{10510 \pm 2993}{T}\right)$ $k_{1C} = \exp\left(17,26 \pm 1,05 - \frac{10699 \pm 3002}{T}\right)$ $K_2 = 1,84 \pm 0,85 ; K_{c2} = 0,38 \pm 0,06$ SRC= 3,21 · 10 <sup>-2</sup> ; F <sub>95%</sub> = 2857
I-1425 (homogéneo) 0,5% w/w	$r = \frac{(k_{1T} + k_{1C} \cdot C_{I-1425}) \cdot C_{Gli} \cdot C_{col}}{1 + (K_2 + K_{c2} \cdot C_{I-1425}) C_{Gli}}$	$k_{1T} = \exp\left(15,93 \pm 0,98 - \frac{11143 \pm 2438}{T}\right)$ $k_{1C} = \exp\left(11,83 \pm 1,98 - \frac{8896 \pm 1754}{T}\right)$ $K_2 = 0,85 \pm 0,16 ; K_{c2} = 2,61 \pm 0,56$ SRC= 1,21 · 10 <sup>-2</sup> ; F <sub>95%</sub> = 2110

**Nota:** ln k<sub>1T</sub>(L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>); ln k<sub>1C</sub> (L min<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>); E<sub>aJ</sub>/R (K)  
 K<sub>2T</sub> (L mol<sup>-1</sup>); K<sub>2C</sub> (L mol<sup>-1</sup> · %<sup>-1</sup>)

20.- Considerando los resultados de los experimentos realizados con el fin de determinar la solubilidad de glicerina en colofonia, para los diversos catalizadores probados, puede observarse, tal como se muestra en la Figura 5.1 y en la Tabla 5.3, en las que se ofrecen los valores obtenidos para  $C_G^*$  para cada catalizador y para la reacción térmica, que el catalizador PTSA es el que produce una mayor solubilización de la glicerina en la colofonia.



**Figura 5.1-** Comparación de las curvas de solubilidad de glicerina en colofonia, en función de la temperatura, para cada uno de los catalizadores estudiados

**Tabla 5.3.-** Valores de  $C_G^*$  observados por SEM para cada catalizador

Experimento	$C_G^*$ (% w/w)	$C_G^*$ (M)
Térmico (sin catalizador)	4,2	0,45
Catalítico (con PTSA, 0,03%)	5,0	0,57
Catalítico (con PTSC, 0,06%)	4,8	0,52
Catalítico (con I-1425, 0,3%)	4,9	0,54

21.- Las constantes cinéticas del modelo cinético propuesto,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , varían linealmente con la concentración de catalizador según la ecuación

[4.11]. Es decir, las citadas constantes son la suma de dos términos, uno térmico  $k_{iT}^*$ , y otro catalítico,  $k_{iC}^*$ . Asimismo,  $k_1^*$  y  $k_2^*$  varían con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, [3.7], de tal forma que afectaría a los dos citados términos, según la ecuación [4.12].

22.- Asimismo, al aumentar mucho más  $k_2^*$  que  $k_1^*$ , se puede deducir que los catalizadores probados, además de acelerar la velocidad de reacción de esterificación, aumentando la afinidad (solubilidad entre reactantes), actúan también como catalizadores. Los resultados del ajuste del modelo cinético propuesto a todos los datos experimentales se dan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4.- Parámetros del modelo cinético definitivo

Caso		Valores estadísticos			
Catalizador	Parámetros	Valor	Error	SRC	F <sub>95%</sub>
PTSA (homogéneo)	$\ln k_{10T}^*$	17,84	4,86	$3,96 \cdot 10^{-2}$	6134
	$E_{aT}^*/R$	8943	2238		
	$\ln k_{10C}^*$	9,24	2,86		
	$E_{aC}^*/R$	5834	3804		
	$\ln k_{20T}^*$	10,94	4,11		
	$\ln k_{20C}^*$	8,49	1,67		
PTSA (heterogéneo)	$\ln k_{10T}^*$	19,05	4,97	$3,90 \cdot 10^{-2}$	6130
	$E_{aT}^*/R$	9006	2414		
	$\ln k_{10C}^*$	32,06	2,97		
	$E_{aC}^*/R$	5924	3953		
	$\ln k_{20T}^*$	11,24	4,19		
	$\ln k_{20C}^*$	8,92	1,98		
PTSC	$\ln k_{10T}^*$	16,12	5,06	$3,17 \cdot 10^{-2}$	2898
	$E_{aT}^*/R$	11206	2789		
	$\ln k_{10C}^*$	21,14	3,07		
	$E_{aC}^*/R$	12046	3654		
	$\ln k_{20T}^*$	1,06	0,36		
	$\ln k_{20C}^*$	33,71	4,16		
I-1425	$\ln k_{10T}^*$	15,94	5,01	$1,14 \cdot 10^{-2}$	2786
	$E_{aT}^*/R$	10306	2994		
	$\ln k_{10C}^*$	8,14	2,74		
	$E_{aC}^*/R$	6378	1562		
	$\ln k_{20T}^*$	2,94	1,15		
	$\ln k_{20C}^*$	8,67	2,99		

Los resultados obtenidos indican que el nuevo ajuste resulta satisfactorio: se cumplen los criterios físicos y estadísticos necesarios en la discriminación de los modelos cinéticos y, a su vez, no se observan tendencias de los valores de las constantes,  $k_1^*$  y  $k_2^*$ , con la concentración inicial de glicerina, hecho que invalidaba los modelos potenciales de orden 1 y 2.

**23.-** El aumento de la velocidad de reacción empleando catalizadores se debe, por tanto, a la suma de dos efectos: por un lado, a la propia actividad catalítica, por mecanismo ácido, y, por otro, al fenómeno de solubilización entre reactantes. Además, se cumple el cociente de la igualdad [3.47], que establece que la razón entre  $k_1^*$  y  $k_2^*$  es aproximadamente igual a la inversa de  $K_2$  (del modelo hiperbólico), y ello, a su vez, coincide con el valor de  $C_G^*$  para cada caso.

**24.-** Sólo se ha detectado reacción de descarboxilación en el caso de emplear PTSA en fase homogénea, por lo que los métodos de impregnación del citado ácido propuestos en este trabajo proporcionan sólidos derivados válidos como catalizadores ácidos. Se ha comprobado experimentalmente que la reacción de descarboxilación afecta tanto a las características finales del producto (cuanto mayor es la descarboxilación, que aumenta con la concentración de PTSA, las muestras son más blandas y oscuras). Asimismo, la citada reacción afecta a la velocidad del proceso, siguiendo una cinética potencial de orden 1. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 4.62.

## ***6.- NOMENCLATURA***

**6.- NOMENCLATURA**

$A_{\text{colofonia}}$	Área del pico de la colofonia
$A_{\text{total}}$	Área total del cromatograma de GPC
$A^{3,5}$	Área del pico de H-RMN correspondiente a un desplazamiento de 3,5 (Hz/MHz)
$A^{3,7}$	Área del pico de H-RMN correspondiente a un desplazamiento de 3,7 (Hz/MHz)
$A^{4,9}$	Área del pico de H-RMN correspondiente a un desplazamiento de 4,9 (Hz/MHz)
AOP	Proceso de oxidación avanzada
APN	Contenido en ácidos del tipo abiético
$C_A$	Concentración de PTSA (mol/L)
$C_{\text{Col}}$	Concentración de colofonia (mol/L)
CO	Color
$C_C$	Concentración de colofonia (mol/L)
$C_{C0}$	Concentración inicial de colofonia (mol/L)
$C_G$	Concentración de glicerina (mol/L)
$C_G^*$	Solubilidad de glicerina en colofonia (mol/L)
$C_{G0}$	Concentración inicial de glicerina (mol/L)
$C_{G1}$	Concentración de glicerina en el sistema (mol/L)
$C_{G2}$	Concentración de glicerina en la fase colofonia (mol/L)
EVA	Etil-vinil-acetato
$E_a$	Energía de activación (cal / mol)
$E_{aC}$	Energía de activación para la reacción con catalizador (cal / mol)
$E_{aT}$	Energía de activación para la reacción térmica (cal / mol)
$E_{aC}^*$	Energía de activación para la reacción con catalizador en el moldeo cinético propuesto (cal / mol)

---

$E_{aT}^*$	Energía de activación para la reacción térmica en el moldeo cinético propuesto (cal /mol)
$F_i$	Caudal molar de salida del reactor del compuesto "i" (mol /s)
$F_{95\%}$	Estadístico de Fischer con una confianza del 95%.
Gli	Glicerina
GPC	Cromatografía de permeación de gel
GR	Gum rosin
I-1425	Irganox-1425
IR	Índice de Refracción
$k_0$	Factor pre-exponencial
$k'$	Constante cinética del modelo de orden 1 ( $\text{min}^{-1}$ )
$k''$	Constante cinética del modelo de orden 2 ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_1$	Constante cinética del modelo hiperbólico ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_{1C}$	Término catalítico de la constante $k_1$ del modelo hiperbólico hiperbólico ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_{1T}$	Término térmico de la constante $k_1$ del modelo hiperbólico hiperbólico ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_1^*$	Constante cinética del modelo cinético propuesto ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2^*$	Constante cinética del modelo cinético propuesto ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante cinética del modelo hiperbólico ( $\text{L mol}^{-1}$ )
$k_D$	Constante cinética de velocidad de la reacción de descarboxilación
Ln	Logaritmo neperiano
LS	Light scattering
M	$C_{G0} / C_{C0}$
MP	Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )
m	masa (kg)
N	Velocidad de agitación (rpm)
$N_A$	Número de acidez

---

$N_{A0}$	Número de acidez inicial
$N_g$	Velocidad de transferencia de fases (mol/L · s)
NS	Número de saponificación
NC	Número de compuestos
n	Número de moles
$n_c$	Moles de colofonia (mol)
$O_i$	Caudal molar de entrada al reactor del compuesto "i" (mol /s)
$P_g$	Porcentaje de pérdidas de glicerina (%).
PM	Peso molecular
PP	Polipropileno
PTC	Catalizador de transferencia de fases
PTSA	Ácido p-toluensulfónico
PTSC	Cloruro del ácido p-toluensulfónico
R	Constante de los gases ideales (cal/mol · K)
r	Velocidad de reacción (mol/h · L)
$r^2$	Coefficiente de correlación de regresiones lineales
$R_c$	Velocidad de producción de colofonia (mol/h · L)
RMN	Resonancia magnética Nuclear
S	Solubilidad de glicerina en colofonia
SEM	Microscopía electrónica de barrido
$S_M$	Concentración de glicerina al 50 % de solubilidad
SP	Punto de reblandecimiento (°C)
SRC	Suma de residuos al cuadrado
T	Temperatura (°C)
$T_g$	Temperatura de transición vítrea (°C)
TOL	Tall oil rosin
TMS	Tetrametilsilano
t	tiempo (h)
THF	Tetrahidrofurano
TPU	Adhesivos termoplásticos de poliuretano

---

UV	Ultravioleta
V	Volumen del reactor (L)
V <sub>C</sub>	Volumen recogido de condensados (L)
WI	Lámpara halogenada de tungsteno
WR	Wood rosin
X <sub>C</sub>	Conversión de colofonia
X <sub>C,abs</sub>	Conversión de colofonia obtenida a partir de áreas absolutas de cromatogramas de GPC
X <sub>C,exp</sub>	Conversión de colofonia experimental
X <sub>C,rel</sub>	Conversión de colofonia obtenida a partir de áreas relativas de cromatogramas de GPC
X <sub>C,teo</sub>	Conversión de colofonia predicha por los modelos cinéticos
X <sub>G-RMN</sub>	Conversión de glicerina mediante la técnica de RMN
X <sub>C-RMN</sub>	Conversión de colofonia mediante la técnica de RMN
$\Sigma(X_{\text{exp}}-X_{\text{mod}})^2$	Suma de los Residuos al Cuadrado
% D	Porcentaje de descarboxilación
% w/w	Porcentaje referido al peso.

### *Subíndices*

0	Relativo a las condiciones iniciales de un experimento
C	Relativo a la colofonia
E	Relativo al triéster
G	Relativo a la glicerina
PTSA	Relativo al PTSA
PTSC	Relativo al PTSC
I-1425	Relativo al I-1425
W	Relativo al agua

---

*Letras griegas*

$\delta_z$	Desplazamiento magnético en RMN (Hz/MHz)
$\rho$	Densidad, (kg/m <sup>3</sup> ), ecuación [2.7]
$\nu_{ij}$	Coefficiente estequiométrico del compuesto j en la reacción i
$\tau$	Tiempo de carga de glicerina al reactor (h)

## ***7.- BIBLIOGRAFÍA***

## **7.- BIBLIOGRAFÍA**

### **Artículos científicos citados en el texto**

- Ababi, V., Popa, A., "Esterification of Colophony with Polyalcohols. I. Esterification of Colophony with Pentaerythritol and D-mannitol", *Analele stiint. univ. "Al. I. Cuza," Iasi Sect. I*, **1957**, (3), 399-421.
- Arán-Aís, F, Torró-Palau, A.M., Orgilés-Barceló, A.C. Martín Martínez, J.M., "Synthesis and Characterization of new Thermoplastic Polyurethane Adhesives containing Rosin Resin as an Internal Tackifier", *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2000**, 14, 1557-1573.
- Ardizzone, S., Bianchi, C.L., Ragaini, V. y Vercelli, B. "SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalyst for the Esterification of Benzoic Acid to Methylbenzoate". *Catal. Lett.*, 1999, 62, 59-65.
- Anónimo. "Ester Gum", *Paintindia*, **1956**, 4, 25-28.
- Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove, C. y Bancquart, S. "Catalysis and Fine Chemistry". *Catal. Today*. **2002**, 75, 177-181.
- Barrault, Joel, Jerome, Francois. "Design of New Solid Catalysts for the Selective Conversion of Glycerol", *European Journal of Lipid Science and Technology*, **2008**, 110(9), 825-830.
- Barrueso-Martínez, M.L., Ferrándiz-Gómez, T., Cepeda-Jiménez, C., Sepulcro-Guilabert, J., Martín-Martínez, J.M. "Influence of the Vinyl Acetate content and the Tackifier Nature on the Rheological, Thermal, and Adhesion Properties of EVA Adhesives", *J. Adhes. Sci. Technol.* **2001**, 15 (2), 243-263.
- Barruelo-Martínez, M.L., Ferrándiz-Gómez, T., Martín-Martínez, J.M. "EVA Hot Melt Adhesives", *Adhesives Age* , **2001**, 44 (4), 32-33, 35-37.
- Basta, A., "Mezclas de PVA, Colofonia y Bórax como Sizers". *Restaurador*, **2003**, 24 (2) 106-117.
- Becht, S., Franke, R., Geißelmann, A., Hahn, H. "An Industrial View of Process Intensification". *Chemical Engineering and Processing*, **2009**, 48, 329-332.
- Beegle, F. M, "Laboratory Experimental Work on Ester Gum", *Ind. Eng.Chem.* **1924**, 16 (9), 953- 955.

- 
- Blom, A.V., "Organic Coatings in Theory and Practice", Elsevier Publishing Co., New York, **1949**, 32-39.
  - Boger, T., "Monolithic Catalysts for the Chemical Industry", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 4602-4611.
  - Calzada, J., Bonilla, G., Ladero, M., Fernandez, V., Trujillo and F., Garcia-Ochoa, F. *10<sup>th</sup> Mediterranean Congress on Chemical Engineering*. Barcelona (2005).
  - Carter, R. P. "Kinetics of the Esterification of Rosin and Pentaerythrite". *Ind. Eng. Chem.*, **1945**, 448-465.
  - Corner E. y Organ M.G., "A Microreactor for Microwave Assisted Capillary (Continuous Flow) Organic Synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8160-8167.
  - Datsevich, L. B. and Mukhortov, A. M. "Pre-saturation in Multiphase Fixed-bed Reactors as a Method for Process Intensification/Reactor Minimization", *Catal. Today*, **2007**, 120 (1), 71-77.
  - De Angelis, A., Flego, C., Ingallina, P., Montanari, L., Clerici, M.G., Carati, C., Perego, C. "Studies on Supported Triflic Acid in Alkylation". *Catal. Today.*, **2001**, 65, 363-371.
  - Dhanorkar, V.T., Gawande, R.S., Gogte, B.B., Dorle, A.K. "Development and Characterization of Rosin-based Polymer and its Application as a Cream Base" *J. Cosmetic Sci.*, **2002**, 53 (4) 199-208.
  - Dupont, G., Dulou, R., Leon, V., «New Method for Catalytic Dehydrogenation of Abietic or Resin Esters". *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **1951**, 239-241.
  - Ehrin, E., Karlberg, A.T., "Detection of Rosin (Colophony) Components in Technical Products Using an HPLC Technique", *Contact Dermatitis*, **1990**, 23, 359-366.
  - Enos, H.I., Harris, G.C., Hedrick, G.W., "Rosin and Rosin Derivatives", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 2<sup>nd</sup> Edition*, **1964**, 17, 292-297.
  - Ferrouillat, S., "Micromixing Enhancement by Turbulence: Application to Multifunctional Heat Exchangers", *Chemical Engineering and Processing*, **2006**, 45, 633-640.

- Ferrouillat, S., "Intensification of Heat-transfer and Mixing in Multifunctional Heat Exchangers by Artificially Generated Streamwise Vorticity", *Applied Thermal Engineering*, **2006**, 26, 1820-1829.
- Fiebach, K, "Resins, Natural", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemical Technology, 5<sup>th</sup> Edition*, **1979**, A23, 73-88, Wiley VCH.
- Flory, P. J. "Kinetics of Condensation Polymerization: the Reaction of Ethylene Glycol with Succinic Acid". *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 466-470
- Fulzele, S.V., Satturwar, P.M. , Dorle, A.K., "Polymerized Rosin: Novel Film Forming Polymer for Drug Delivery", *Int. J. Pharma.*, **2002**, 249 (1-2) 175-184.
- Furuta, S., Matsubishi, H. y Arata, K. "Catalytic Action of Sulfated Tin Oxide for Etherification and Esterification in Comparison with Sulfated Zirconia". *Appl. Catal. A*, **2004**, 269, 187-191.
- García-Ochoa F., romero A., Santos V. E., y Rodríguez C., "Comparación de Métodos de Determinación de Parámetros Cinéticos en Reacciones Complejas". *An. Quim. Ser.A*. **1990a**. 86, 625-638.
- García-Ochoa F., Querol J., Romero A., "Modeling of the Liquid Phase n-octane Oxidation Catalyzed by Cobal". *Ind. Chem. Eng. Res.*, **1990b**, 29, 1989-1994.
- Green, A., B. Johnson y A. John. Process Intensification Magnifies Profits. *Chemical Engineering*, **1999**, 106, 13, 66-70.
- Hao Q., "Development of Research on Catalytic Esterification of Rosin", *Chem. & Ind. of Forestry Products*, **2000**, 55, 56-64.
- Hind, J.N, Kanno, T.T, Miner, C.S., " Ester Gum by Esterification of Rosin with Glycerol", *Ind. Eng. Chem.*, **1954**, 46, 441-452.
- Ishihara, Kazuaki. "Dehydrative condensation catalyses", *Tetrahedron*, **2009**, 65(6), 1085-1109.
- Kuijpers, M.W.A., "Ultrasound-Induced Polymer Reaction Engineering in High-Pressure Fluids", Tesis de la Universidad Técnica de Eindhoven, **2004**.
- La Lande, W.A., "Pyrolysis of Abietic Acid", *Ind. Eng. Chem.*, **1934**, 26, 678-681.

- Lee, B.L., Ong, I.N., Koh, D., Ong, C.N., "High-performance Liquid Chromatography Determination of Dehydroabietic and Abietic Acids in Traditional Chinese Medications", *J. Chromat. A*, **1997**, 763, 221-226.
- Li, C., Zhu., W., Li, Z., J. "Effects of Rosin-type Nucleating Agent on Polypropylene Crystallization", *Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83 (5) 1069-1073.
- Li, C., Li, W., Wang, H., Zhang, D., Li, Z. " Effects of Rosin-type Nucleating Agent and Low Density Polyethylene on the Crystallization Process of Polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88 (12) 2804-2809.
- Lilja, J., Murzin, D.Y., Salmi, T., Aumo, J., Maki-Arvela, P., Sundell, M., "Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation" *J. Mol. Catal. A*, 2002, 182-183, 555-563.
- Machado, M. da S., Pérez-Pariente, J., Sastre, E., Cardoso, D. y de Guereñu, A.M. "Selective Synthesis of Glycerol Monolaurate with Zeolitic Molecular Sieves". *Appl. Catal. A*, **2000**, 203, 321-328.
- McMartin, D.W., Kerry, P.M., Headley, J.V., Winkler, M., Gillies, J.A., "Evaluation of Liquid Chromatography -Negative Ion Electrospray Mass Spectroscopy for the Determination of Selected Resin Acids in River Water", *J. Chromat. A*, **2002**, 952, 289-293.
- Minn, J., "Determination of Oxidative Stability of Rosin Products by High-Pressure Differential Scanning Calorimetry", *Thermochimica Acta*, **1991**, 91, 87-94.
- Omota, F., Dimian, A.C. y Bliiek, A. "Fatty Acid Esterification by Reactive Distillation: Part 1- Equilibrium-Based Design". *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 3162-3174.
- Omota, F., Dimian, A.C. y Bliiek, A. "Fatty Acid Esterification by Reactive Distillation: Part 2- Kinetics-Based Design for Sulphated Zirconia Catalysts". *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 3175-3185.
- Petkar, Smita A., Gogte, Bhalchandra. "Novel Sorbitol Resin based Polymeric Surfactant for Liquid Detergent". *Chem. Eng. World*, **2008**, 43(2), 84-87.
- Philips, A., "Rosin: Markets and Applications", Pine Chemical Association International Conference Proceedings, Octubre 1-3, **2000**.

- Richardson, D.E. , Bremner, J.B. , O'Grady, V.B. , "Quantitative Analysis of Total Resin Acids by High Performance Liquid Chromatography of their Coumarin Ester Derivatives", *J. Chromat.*, **1992**, 595, 155-162 .
- Rönneck, R., Salmi, T., Vuori, A., Haario, H., Lehtonen, J., Sundquist, A., Tironeen, E., "Development of a Kinetic Model for the Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of a Homogeneous Acid Catalyst". *Chem. Eng. Sci.*, **1997**, 52, 3369-3381.
- Saha, B. y Streat, M. "Transesterification of Cyclohexyl acrylate with n-Butanol and 2-Ethylhexanol: Acid-Treated Clay, Ion Exchange Resins and Tetrabutyl Titanate as Catalysts". *React.&Funct. Polymers*, **1999**, 40, 13-27.
- Sadhra, S., Gray, C.N., Foulds, I.S., "High Performance Liquid Chromatography of Unmodified Rosin and its Applications in Contact Dermatology". *J. Chromat B*, **1997**, 700, 101-110.
- Salmi, T., Paatero, E. y Nyholm, P. "Kinetic Model for the Increase of Reaction Order during Polyesterification". *Chem. Eng. Proces.*, **2004**, 43, 1487-1493.
- Sánchez M.S., Papon, E. Villenave J.J. Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Chemically Modified. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 82, 3402-3408.
- Sanz, M.T., Murga, R., Beltrán, S., Cabezas, J.L., Coca, J., "Autocatalyzed and Ion-exchange-resin-catalyzed Esterification Kinetics of Lactic Acid with Methanol". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 512-517.
- Sanz, M.T, Beltrán, S., Calvo, B., Cabezas, J.L., Coca, J., "Kinetic Study for the Reactive System of Lactic Acid Esterification with Methanol: Methyl Lactate Hydrolysis Reaction". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 2049-2053.
- Sivalingam, G. et al., "Process Intensification in a Model Trickle-bed Reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 3139-3144.
- Shilesh, S., Sharma, S., Mirajkar, S.P. y Singh, A.P. "Silica functionalised Sulphonic Acid Groups: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in Acetylation and Acetalization Reactions". *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, 212, 219-228.
- Shanmugam, S., Viswanathan, B., Varadarajan, T.K, "Esterification by solid Acid Catalysts—a Comparison" *J. Mol. Catal. A*, **2004**, 223, 143-147.

- 
- Smith, T. L. y Elliot, J. H. "The Kinetics of Esterification of Resin Acids". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1958**, 35, 692-699.
  - Spyros, A. "Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy", *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88, 1881-1888.
  - Stankiewicz, A. "Reactive Separations for Process Intensification: an Industrial Perspective". *Chemical Engineering and Processing*, **2003**, 42, 137/144.
  - Takemoto, T., Miyazaki, M. "Effect of Excess Temperature above Liquidus of Lead-free Solders on Wetting Time in a Wetting Balance Test". *Mater. Trans.*, **2001**, 42 (5) 745-750.
  - Tanabe, K. "Catalytic Application of Niobium Compounds". *Catal. Today*, **2003**, 78, 65-77.
  - Tanaka, Reiko, Tokuda, Harukuni, Ezaki, Yoichiro. "Cancer Chemopreventive Activity of "Rosin" constituents of Pinus sp. and their derivatives in Two-stage mouse skin carcinogenesis Test". *Phytomedicine*, **2008**, 15(11), 985-992.
  - Teo, H.T.R. y Saha, B., " Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol: Kinetic Studies" *J. Catal.*, **2004**, 228 (1), 174-182.
  - Urriaga, A., Gorri, E.D., Casado, C. y Ortiz, I "Pervaporative Dehydration of Industrial Solvents Using a Zeolite NaO Commercial Membrane". *Sep. Purif. Technol.*, **2003**, 32, 207-213.
  - Van Ommen, J.R., et al., "Process Intensification in Multiphase Reactors", Draft paper for AIChE annual meeting **2004**.
  - Wang, Shifa, "Synthesis of light-colored Rosin Glycerol Ester", *Holzforchung*, **2007**, 61(5), 499-503.
  - Williamson A. T. y Hinselwood, C.N. "The Kinetics of Esterification. The Reaction between Acetic Acid and Methyl Alcohol Catalysed by Hydrions". *J. Chem. Soc.*, **1934**, 23, 587-590.
  - Wu, K.C. y Chen, Y.W. "An Efficient Two-Phase Reaction of Ethyl Acetate Production in Modified ZSM-5 Zeolites". *Appl. Catal. A: General*, **2004**, 257, 33-42.

- Yadav, G.D. y Nair, J.J. "Sulfated Zirconia and its Modified Versions as Pro-mising Catalysts for Industrial Processes". *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 33, 1-48.
- Yang, H., Lu, R., Zhao, J., Yang, X., Shen, L. y Wang, Z. "Sulfated Binary Oxide Solid Superacids". *Mat. Chem.Phys.*, **2003**, 80, 68-72.

### Libros y Enciclopedias citados en el texto

- Blom, A.V., "Organic Coatings in Theory and Practice", 32-39, Elsevier Pub. Co., New York (1949).
- Enos, H.I., Harris, G.C., Hedrick, G.W., "Rosin and Rosin Derivatives", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 2nd Edition 17, 292-297, John Wiley & Sons (1964).
- Ehrfeld, W., V. Hessel y H. Löwe. *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Ed. Wiley-VCH. Weinheim, Alemania, (2000).
- Fiebach, K, "Resins, Natural", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemical Technology, 5th Edition A23, 73-88, Wiley VCH (1997).
- Gibs, G.J., Glycerol and Pentaerythritol Esters of Unmodified Rosins, St. Regis Paper Co. Technical Report.
- Soltes, E.J., Zinkel, D.F., "Chemistry of Rosin", Naval Stores, 262-331, 1989.
- Stankiewicz, A. y J. A. Moulijn. Re-engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification. Ed. Marcel Dekker. New York, EUA (2004).

### Patentes consultadas

- Anderson, G. R, USP 1924934 (1941).
- Anderson, G. R, USP 2420926 (1947).
- Beuke, D., US 4659514, Esterification of Rosin Acid with Calcium Hydroxybenzyl Phosphonate Catalyst (1987).
- Borglin, J.N., US 2407248, Method for Stabilizing a Polymerized Rosin and Polymerized Rosin Ester (1946).

- Breslow, D.S. US 4265807, Disproportionation of Rosin in the Presence of Dithiin Derivatives (1981).
- Ciesielski, L.F., Wheelus, C.G. US 3377333, Method of Bleaching & Stabilization of Tall Oil during Distillation (1968).
- Correia, J. M. G., US-Patent 4659513, "Disproportionation of Unsaturated Acids in Rosin or Tall Oil "(1987).
- Durkee, S.C., USP 4657703 (1987).
- Duncan, D.P., Thomas, J.H., Lake, M.A., Womack, G.B., USP 4643848 (1987).
- Du Vernet, R.B., US 4725384, Method for Rosin Esterification in the Presence of Phosphinic Acid and Phenol Sulfide and Subsequent Neutralization with a Magnesium salt (1988).
- Ender, C. D., USP 2241341 (1941).
- Epstein, M., Sharrer, R. P. F., GB 2014594, Preparation of Rosin Ester (1979).
- Epstein, M., Sharrer, R. P. F., US 4172070, Oxygen-Stable Rosin-Primary Polyhydric Aliphatic Alcohol Esters and a Method for Preparing the Same Utilizing Arylsulfonic Acid Catalysis (1979).
- Epstein M., Sharrer, R.P.F., UK-Patent 2014594 (1979).
- Frihart, C.R., Lawson, N., Neumann, B., PCT 00/06657 (2000).
- Frihart, C. R., Neumann, B. A., Lawson, N. E., US 6562888, Light-colored Rosin Esters and Adhesive Compositions (2003).
- Gayer, F.H. US 2503238, Recovery of Dehydroabietic Acid (1950).
- Hampton, B.H., US 2494550, Refined Rosin Products and Processes (1950).
- Hampton, B.H, US 2497882, Refined Rosin Products and Processes (1950).
- Harrison, S. A., USP 2729660 (1956).
- Hasselstrom, T., US 2503268, Art of Stabilizing Rosin (1950).

- Hazen, J. EP 0520541, Stabilized Rosin and Process for Production and Use (1992).
- Hollis, S.D. EP 0323721. Stabilisation of Modified Rosin (1988).
- Ishigami, M., Inoue, Y.. US 3980630, Method for Preparation of Emulsifier for Emulsion Polymerization (1976).
- Jadhav, J. Y., US 6087318, Process to Produce Disproportionated Rosin based Emulsifier for Emulsion Polymerization (2000).
- Johnson, R.W., Logan, R., USP 4585584 (1986).
- Johnson, R. W., EP 0348219, Stabilized Rosin Esters and Hot Melt Adhesives containing them I (1989).
- Johnson, R. W., US 4962186, Method of Improving the Color of Tall Oil Rosin Esters by Recrystallizing and Distilling Rosin followed by Esterification (1990).
- Johnson, R. W., Krajca, K. E., US 5019167, Stabilized Rosin Esters and Hot Melt Adhesives containing them II (1991).
- Kalman, N.L.. US 2395278, Treatment of Abietyl Compounds (1946).
- Lampo, C.S., Thomas, W.T., USP 4650607 (1987).
- Lampo, C.S., Turner, W. T., US 4744925, Method for Producing Modified Rosin and Ester (1988).
- Karvo, M .K., EP872528 (1998).
- Maeda, M., Yamada, Y., Koba, Y. EP 0572680, Process for Producing Rosin Ester and Colorless Rosin (1993).
- Matsuo, K., Tsuchida, S., US 4248770, Process for Preparing Stabilized Rosin Ester, and Pressure-Sensitive Adhesive Composition and Hot-Melt composition (1981).
- McBride, J.J. US 3377334, Disproportionation of Rosin (1968).
- Minn, J. US 5049652, Use of a Mixed Catalyst to Improve the Viscosity of Rosin Esters (1991).

- Palmer, R.C. US 2794017, Method of Processing Tall Oil and Products Produced Thereby (1957).
- Rosenblum, I., USP 1923507 (1933).
- Smith, W. R., USP 3780012 (1973).
- Sharrer, R.P.F, Epstein M., USP 4172072 (1979).
- Schulenz, R.W., Douglas, P.S., USP 5504152 (1996).
- Thomas, J.H., Womack, G.B., Duncan, D.P., Lake, M.A. US 4643848, Modified Rosin Ester Preparation (1987).
- Timms, D.G. 1985. US4481145, Disproportionation of Unsaturated Acids.
- Webb, F.J., US 2409173, Process for Preparing Stable Rosin Esters (1946).
- Whalen D., PCT 98/26020 (1998).
- Wittcoff, H., Roach, J.R., USP 2572086 (1951).
- Wittcoff, H., Roach, J.R., USP 2590910 (1952).