

# REACTOR PARA POLIMERIZACION CON MICROONDAS

R. CORREA\*, L. GONZÁLEZ\*, E. GUERRA\*, V. DOUGAR\*\*

\* Escuela de Ingeniería Química.

\*\* Escuela de Física.

U.I.S., Bucaramanga, Colombia, S.A., A.A. 678, FÁX 57/97/6350540

## RESUMEN

En este trabajo se polimerizó estireno en un reactor de microondas. La irradiación por microondas permitió preparar rápidamente poliestireno por la técnica de polimerización en emulsión. La polimerización mejora en presencia de óxido de Titanio.

## INTRODUCCION

Cada vez más aumenta el interés hacia el uso del calentamiento con microondas para realizar rápida síntesis de compuestos orgánicos. Fue reportada por primera vez en 1986. Se observó que las reacciones orgánicas son aceleradas vertiginosamente mediante la irradiación de la reacción con microondas.

En la literatura se encuentra que las reacciones de síntesis de compuestos orgánicos y organometálicos pueden realizarse en recipientes de teflón, logrando velocidades de reacción 1300 veces mayor que las correspondientes al método convencional. La aceleración de la reacción, comparada a la ocurrida en condiciones normales de reflujo, ocurre debido al incremento de la presión desarrollada en los recipientes causada por el sobrecalentamiento del solvente. Este estudio muestra como las reacciones en solventes polares, tales como la polimerización por emulsión, pueden realizarse rápida y convenientemente utilizando microondas, empleando para ellas recipientes de vidrio y tetrafluoruro de etileno.

El reactor diseñado para uso continuo o discontinuo se utilizó para preparación de poliestireno. Se estudió la cinética y los aspectos energéticos, encontrando en este proceso un ahorro significativo de tiempo y energía. El calentamiento mediante microondas, comparado con el método convencional, permite ahorrar considerablemente energía. Se encontró que la velocidad de calentamiento dependía de la presencia de iones en solución, de la polaridad, del volumen de la mezcla reaccionante, y de la geometría del recipiente. Además, se encontró que la energía de las microondas no alteraba la composición de los productos. En este trabajo se utilizó también una cavidad de microondas como reactor de polimerización por emulsión.

El calentamiento con microondas permite ahorrar energía en forma considerable comparado con los métodos de calentamiento convencional. Whittaker et. al. (1) preparó una reciente publicación sobre la aplicación del calentamiento con microondas en síntesis químicas. Esta publicación resume el trabajo de investigación que involucra las aplicaciones directas de los efectos del calentamiento con microondas en síntesis químicas. Esta publicación resume el trabajo de investigación que involucra las aplicaciones directas de los efectos del calentamiento con microondas en síntesis químicas. Sin embargo, aún no se conocen estudios sobre reacciones de polimerización realizadas mediante irradiación con microondas.

Se encontró que el calentamiento con microondas no alteraba apreciablemente la composición de los productos de una reacción química. Mientras que las pequeñas diferencias encontradas entre los productos de aquellas reacciones químicas realizadas mediante irradiación con microondas y las llevadas a cabo mediante calentamiento convencional son explicadas como una consecuencia del efecto térmico que podría ser atribuido a las altas temperaturas que se alcanzan en las reacciones bajo microondas.

Ipaktschi et. al. (2) reportó que la irradiación con microondas incrementa la velocidad de reacción de diversos substratos orgánicos absorbidos en zeolita, comparada con las velocidades de reacción térmica. Estas reacciones incluyen entre otras, nuevos arreglos de citronela y alifeniléteres, y deshidratación de metilciclohexanol. Esta técnica presenta un método interesante para las transformaciones selectivas a temperaturas relativamente bajas. La radiación de microondas también fue usada para reducir el tiempo de cristalización en la síntesis de tamices moleculares que son metaestables en el licor madre.

En general, las altas temperaturas y presiones que se pueden desarrollar en los recipientes pueden aumentar hasta tres órdenes de magnitud las velocidades de reacción comparadas con las reportadas previamente para las preparaciones convencionales correspondientes.

Geddy et. al. (3) estudió la síntesis de compuestos organometálicos en solventes polares utilizando microondas como medio de calentamiento. Ellos reportaron que las reacciones de compuestos orgánicos y organometálicos presentan velocidades de reacción 1240 veces superior. La aceleración de las reacciones ocurre debido al incremento de la presión desarrollada en los recipientes donde se efectúa la reacción, causada por el sobrecalentamiento del solvente. La velocidad de absorción de la radiación de microondas depende de la polaridad y del volumen de la mezcla reaccionante. La rapidez del calentamiento depende también de la presencia de iones en la solución. Los bajos rendimientos en las reacciones se incrementaron mediante la programación de los niveles de potencia del horno microondas.

Las propiedades específicas de los procesos de evaporación en una celda localizada en un guía de onda bajo efectos de las microondas fue estudiado por Guillon et. al. (4). Se encontró que la presencia del campo de microondas, aparte del calentamiento directo del volumen irradiado, favorece el movimiento no estacionario en el líquido polar. Este fenómeno se atribuye a la auto-amplificación de la heterogeneidad térmica en líquidos donde las pérdidas dieléctricas crecen con la temperatura. Un modelo simple de calentamiento convencional de líquidos de viscosidades bajas, empleando microondas, fue propuesto, por Datta et. al. (5). Las ecuaciones linealizadas de energía, flujo, y continuidad, se resolvieron utilizando un método iterativo. Los datos fueron hallados para un caso de penetración axisimétrica de las microondas en un recipiente cilíndrico con líquido. Este caso se tomó en cuenta debido a los resultados experimentales logrados, los cuales evidenciaban que existía una uniformidad en la distribución radial de temperatura y una estratificación axial del incremento de la misma. Constable et. al. (6) reportan un nuevo reactor de microondas para síntesis orgánicas. Este reactor consta de un recipiente de teflón donde se realiza la reacción, el cual puede operar a temperaturas por encima de 200°C y presiones superiores a 10 atm. En este reactor se preparó 2,4,6 - trimetilbenzoato.

En este trabajo se diseñó un reactor para polimerización con microondas a escala de laboratorio. La polimerización en emulsión, para el sistema poliestireno, fue realizada utilizando tanto irradiación con microondas como el sistema convencional de calentamiento. La eficiencia de la energía fue incrementada mediante un método de programación de potencia.

## PROCEDIMIENTO Y MONTAJE EXPERIMENTAL

Un esquema del montaje experimental se muestra en la figura 1.

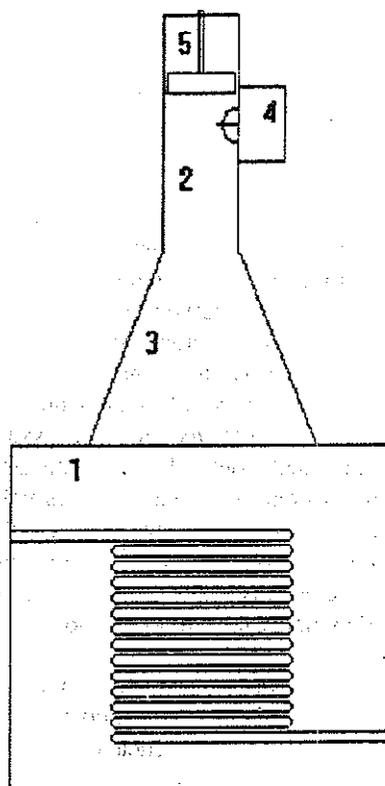


Figura 1. Esquema del reactor de microondas.

La máxima potencia del magnetrón es 800 W y la frecuencia 2.45 GHz, la cual es distribuida en una cavidad rectangular -1- por un guía de ondas. El guía de ondas consta de dos piezas, un cilindro -2- y un cono -3-. El magnetrón -4- está instalado directamente sobre una pieza cilíndrica de 30 cm. de longitud y 8 cm. de diámetro, donde el modo fundamental  $TE_{11}$  es excitado. El guía de onda

finaliza en la parte superior con una pieza que es un pequeño pistón móvil -5-, que asegura un régimen de transmisión de la onda. En la parte inferior el cilindro se conecta a un cono truncado de 20° de ángulo que presenta una salida de 35 cm. de diámetro, siendo necesaria para que las microondas penetren a la cavidad donde se lleva a cabo el proceso. El guía de ondas se caracteriza por presentar reflexión de energía despreciable en la entrada a la cavidad y permite una distribución homogénea del campo emitido.

Las dimensiones de la cavidad diseñada exceden en gran proporción a la cavidad necesaria para una longitud de onda de 12.24 cm., estando estas dimensiones relacionadas con las cavidades multimodales donde varios modos  $TE_{mnp}$  y  $TM_{mnp}$  son excitados simultáneamente. Para crear un campo magnético uniforme en una cavidad, el número de modos debe ser el mayor posible. Por otro lado el volumen debe ser lo suficientemente grande de tal forma que se pueda procesar una cantidad considerable de material, y utilizar completamente la potencia del microondas. Con base en estos aspectos se construyó una cavidad para el proceso con dimensiones aproximadamente 5 veces más grande que  $\lambda$ : altura,  $l = 58$  cm. y dimensiones transversales de  $a = 52$  cm.,  $b = 55$  cm..

El número de modos en la cavidad puede ser estimada, Lui et. al. (7) como :

$$N(f) = \frac{8\pi}{3} ab l \left(\frac{f}{c}\right)^3 - (a+b+l) \frac{f}{c} + \frac{1}{2} \quad [1]$$

donde  $f$  es la frecuencia del campo de microondas,  $c$  es la velocidad de la luz. Sin embargo, esta expresión ignora la interferencia que pueda existir entre los modos y la degradación de aquellos modos de igual frecuencia, lo cual conlleva a un campo resultante no homogéneo.

Se puede escoger los mejores resultados por un método de optimización directa que encuentre las dimensiones de la cavidad donde solo ciertos modos pueden excitarse y que la interferencia de estos forme un campo lo más homogéneo posible. Para las dimensiones de la cavidad seleccionada y un rango de frecuencia entre  $2.45 \pm 0.45$  GHz, los 62 modos son excitados considerando que, por ejemplo, solamente 15 modos están en la cavidad cúbica de 57 cm. de longitud.

Para incrementar la absorción de la energía por los materiales procesados y al mismo tiempo proteger el magnetron, el reactor debe construirse de materiales transparentes a las microondas con un espesor de pared equivalente a  $\lambda_m/4$  ( $\lambda_m$  es la longitud de onda de la pared del material) y las impedancias características del material procesado  $Z_c$ , aire  $Z_a$ , y de la pared del material  $Z_m$  pueden relacionarse mediante la expresión:

$$Z_m = \sqrt{Z_a Z_c}$$

En este caso las paredes del reactor representan un transformador de un cuarto de onda el cual asegura igualar las impedancias de los tres medios diferentes, y un régimen de propagación de onda sin reflexión en las interfaces. Para materiales líquidos, como en nuestro caso, la compensación de impedancias, cuya eficiencia depende del contenido de agua, se lleva a cabo en un reactor de vidrio con un espesor de pared de 1 cm..

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La irradiación con microondas permite preparar PS por la técnica de polimerización en emulsión en un corto periodo de tiempo (alrededor de 140 segundos). La figura 2 nos muestra algunos resultados preliminares. El eje X representa el tiempo efectivo en los recipientes bajo irradiación con microondas durante 20 segundos y posteriormente dejó de interactuar con ellas durante 10 minutos. Este ciclo fue repetido varias veces.

El tiempo de reacción fue disminuido mediante la adición de dióxido de titanio como se muestra en la figura 3. En esta figura se observa que existe un tiempo específico por encima del cual la conversión es independiente de la concentración de iniciador pero dependiente de la presencia de  $TiO_2$ . Este tiempo específico es alrededor de 80 segundos como se muestra en la figura 2, y alrededor de 60 segundos como se ve en la figura 3.

Comparativamente, podemos preparar PS por polimerización por emulsión pero utilizando un método de calentamiento convencional es aproximadamente 70 veces mayor que el empleado en el método con irradiación de microondas.

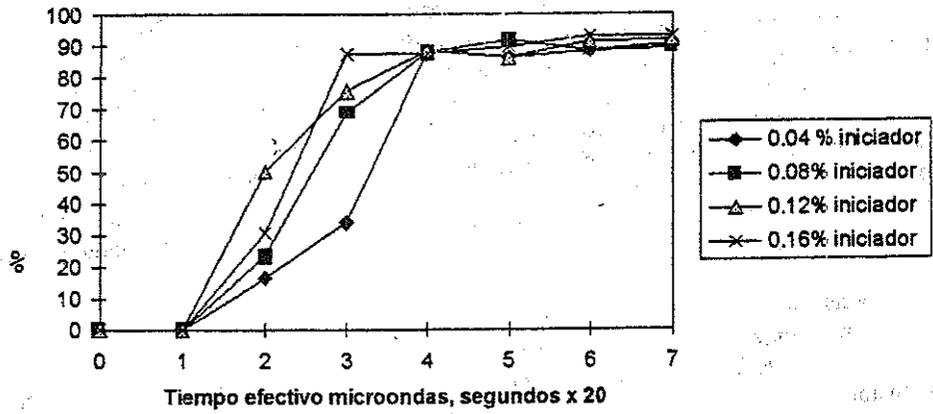


Figura 2. Preparación de PS por polimerización en emulsión mediante irradiación con microondas.

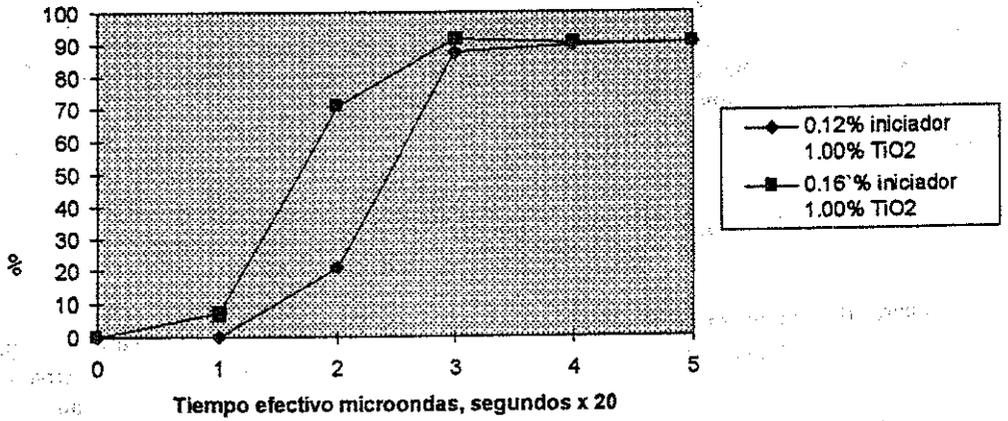


Figura 3. Preparación de PS mediante irradiación con microondas pero adicionando 1% de TiO<sub>2</sub>.

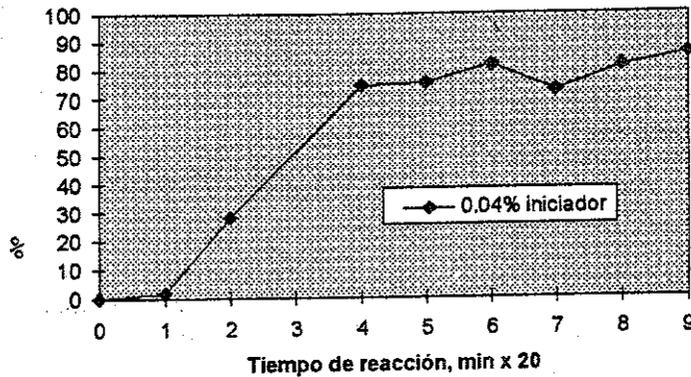


Figura 4. Preparación de PS por polimerización en emulsión mediante calentamiento convencional.

#### Abstract

Styrene was polymerized in a Microwave Reactor. Polystyrene was quickly prepared in the microwave reactor by emulsion polymerization. Polymerization was enhanced in presence of  $\text{TiO}_2$

#### AGRADECIMIENTOS

Se reconoce gratamente el aporte financiero otorgado por el centro de investigación de la Universidad DIF-7963.

#### BIBLIOGRAFIA

1. A. Whittaker, and D. Mingos, Inter Microwave Power Institute, 29,4,195, 1994.
2. J. Ipaktski, And M. Bruck, Chem. Ver., 123,1591, 1990.
3. Gedye, F. Smith and Westaway, Journal of Microwave and electromag. Energy, 26, 1, 1991.
4. P. Guillon and P. Courville, A. Steinchen. and M. Lallement, J. Microwave Power Energy, 2, 155, 1987.
5. A. Datta, H. Prosteya and H. Hu, J. Microwave Power an Electromagnetic Energy, 27, 38 1992.
6. D. Canstable, K. Raner, P. Somolo y C. Strauss Inter. Microw Power Instit, 27,195, 1992.
7. B. Liu, D. Chiang and M. Ma, Design consideration of reverberating chamber for electromagnetic interference measurements. In : Proceed. Of IEEE Intern. Symposium on Electromagnetic Compatibility, Washintong, 508, 1983.