

DISEÑO DE REACTORES DE POLIMERIZACION

Alvaro Ramírez García¹ y Issa A. Katime²

1) Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Apartado Aéreo 678. Bucaramanga. Colombia

2) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Universidad del País Vasco. Bilbao. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

INTRODUCCION

El diseño de reactores de polimerización, un tema propio de la ingeniería, también puede ser de interés para los químicos y otros especialistas por varias razones: de una parte el diseño del reactor se fundamenta en los modelos de reacciones de polimerización generalmente propuestos por los químicos; de otra parte, las propiedades finales del material obtenido pueden coincidir o diferir de las esperadas a partir de las pruebas hechas sobre muestras preparadas por técnicas convencionales de laboratorio, según sea el tipo de reactor y las condiciones de operación empleados para su producción industrial.

Nos proponemos presentar al lector una visión esquemática del tema, partiendo de los conceptos de diseño de reactores en general, sean estos para producir macromoléculas o sustancias de bajo peso molecular. Seguidamente discutiremos las particularidades de los procesos de polimerización, las cuales hacen del diseño de los respectivos reactores, un capítulo aparte de la ingeniería. En este punto, parece conveniente exponer algunos ejemplos. El propósito es formular y utilizar un procedimiento de diseño y analizar los resultados. En lo posible se evitarán las soluciones a sistemas de ecuaciones matemáticas, imprescindibles para la solución de los modelos, pero quizás prescindibles en esta visión esquemática que nos proponemos.

1. EL DISEÑO DE REACTORES.

1.1 Definición y Tipos de Reactor. El reactor es el lugar donde ocurre la reacción química. La diversidad de los reactores industriales puede reducirse a tres tipos que difieren entre si por el régimen de operación (estable o en transición), por el intercambio de masa con los

alrededores (abierto o cerrado), por la dinámica de flujo y por los perfiles característicos de concentración y de otras propiedades del sistema. Son ellos los reactores discontinuo, continuo de tanque agitado y tubular. La Figura 1 muestra un esquema de los tipos de reactores.

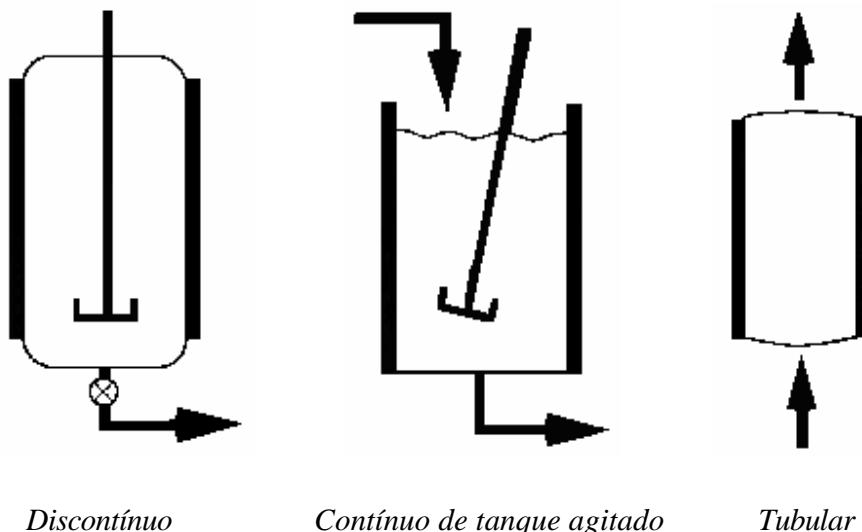


Figura 1. Esquema de diferentes tipos de reactores.

A partir de estos tres tipos, también pueden concebirse combinaciones: reactor semicontinuo, baterías de reactores CSTR en serie, etc. En todos los casos el medio reaccionante puede ser homogéneo (una sola fase) o heterogéneo (varias fases).

El reactor discontinuo consiste en un tanque con facilidades para la carga y la descarga, para la transferencia de calor (intercambiadores, serpentines, bafles, reflujo, recirculación externa y otros), lo mismo que para agitación de la mezcla reaccionante. En condiciones ideales la mezcla es homogénea.

El reactor CSTR consiste en un tanque al que continuamente fluye el alimento y descarga productos a flujos volumétricos tales que el volumen de reacción permanece constante. Esta provisto de facilidades para transferencia de calor y para agitación. En condiciones ideales la mezcla es homogénea.

El reactor tubular consiste sencillamente en un tubo, a lo largo del cual fluye la mezcla reaccionante a condiciones tales (temperatura, concentraciones), que ocurre la reacción química.

Puede estar provisto de un intercambiador para la transferencia de calor. Idealmente no existen gradientes radiales con respecto a la velocidad, la temperatura y la concentración. Este caso se refiere como reactor de flujo pistón.

1.2 Características de los reactores.

1.2.1 Discontinuo. El reactor discontinuo, como su nombre lo indica, opera por ciclos. Cada ciclo comprende algunas o todas de las siguientes tareas: carga de reactivos, puesta a punto a las condiciones de reacción (temperatura, presión, otros), reacción, puesta a punto a las condiciones de descarga, limpieza y vuelta a cargar. Parte del tiempo del ciclo se emplea en labores necesarias pero diferentes a la conversión de reactivos en productos. También es de anotar que de carga a carga (discontinuo o por “**cochadas**”) bien pueden ocurrir diversas historias térmicas u otros eventos al azar, que en algunos casos, como en el de la producción de polímeros, pueden afectar las propiedades del producto obtenido.

El reactor discontinuo opera en estado no estacionario y por lo mismo, la conversión aumenta con el tiempo siempre y cuando el sistema no esté en equilibrio químico. De otra parte, por efecto de la agitación, idealmente el reactor es homogéneo.

Las ecuaciones principales de diseño del reactor discontinuo, derivadas de los balances molar y de calor (ecuación (7)) pueden expresarse así:

$$t = N_{A_0} \int_{X_{A_i}}^{X_{A_f}} \frac{dX_A}{V(-r_A)} \quad (1)$$

$$m_T C_p \frac{dT}{dt} = (-\Delta H)(-r_A) V - Q_R \quad (2)$$

1.2.2. Reactor Continuo de Tanque Agitado (CSTR). El reactor CSTR normalmente opera en estado estable y como su nombre lo indica es agitado. Por consiguiente, las condiciones de reacción y por tanto la conversión, permanecen invariables durante el tiempo de reacción y son homogéneas en el reactor. Obsérvese que las condiciones de la corriente justo a la salida del reactor son las mismas condiciones de la masa reaccionante.

Las ecuaciones principales de diseño del reactor CSTR, derivadas de los balances molar y de calor, pueden expresarse así:

$$V = \frac{F_{A_o} X_A}{(-r_A)} \quad (3)$$

$$m_T C_p (T - T_o) = F_{A_o} X_A (-\Delta H) - Q_R \quad (4)$$

1.2.3. Reactor Tubular. El reactor tubular normalmente opera en estado estable. Al fluir la masa reaccionante a lo largo del reactor se va produciendo la reacción química, por tanto la conversión aumenta con la posición axial mientras ocurra la reacción.

Idealmente las condiciones de flujo y de reacción no varían en la dirección radial en un plano normal al área de flujo. De esta forma si se toma como sistema un elemento del volumen del reactor, de longitud muy pequeña en la dirección axial, se puede concluir que se trata de un reactor diferencial continuo y de condiciones homogéneas y estables. Este elemento de volumen cumple con las características de un reactor CSTR.

Las ecuaciones principales de diseño del reactor tubular, derivadas de los balances molar y de calor, pueden expresarse así:

$$V = F_{A_o} \int_{X_{A_i}}^{X_{A_f}} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (5)$$

$$m_T C_p \frac{dT}{dz} = F_{A_o} (-\Delta H) - Q_{R_z} \quad (6)$$

1.3. El diseño del reactor. El objetivo del diseño es especificar tamaño, tiempos, flujos, temperaturas, presión, concentración, materiales y cuanto sea necesario para realizar la producción de una sustancia que cumpla establemente con determinadas condiciones de calidad.

En el caso de la producción de polímeros, estas especificaciones principalmente tienen que ver con el peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares, puesto que para un material dado, estos parámetros definen en gran medida la procesabilidad y las propiedades

mecánicas del producto final. En los casos de polimerización en emulsión y en suspensión, también puede ser de interés obtener una determinada distribución de tamaños de partícula.

Para conseguir las especificaciones del diseño, fundamentalmente se requiere un modelo matemático que simule el proceso, siendo lo suficientemente sencillo como para que pueda resolverse. Para plantear el modelo matemático se requiere del conocimiento de la cinética, la estequiométría, la termodinámica y la fisicoquímica del proceso.

La cinética debe aportar un mecanismo simplificado de las reacciones que ocurren, del cual puedan deducirse las ecuaciones de velocidad de reacción, es decir la dependencia de la velocidad de cambio de la concentración de cada especie con la temperatura, la concentración, la densidad y en ocasiones la presión.

Mediante la estequiometría es posible referir las concentraciones y las velocidades de cambio de concentración de todas las especies participantes en una reacción, con respecto a una sola especie de referencia. Se evita así manejar un número innecesario de ecuaciones.

El análisis de la termodinámica permite calcular la dirección del cambio químico que puede ocurrir bajo determinadas condiciones de temperatura y concentración de la masa reaccionante, la extensión máxima de reacción a partir de los puntos de equilibrio, y el calor de reacción. Complementando con la fisicoquímica se pueden conocer las relaciones de variaciones de las propiedades fisicoquímicas y de transporte (densidad, capacidad calorífica, viscosidad, coeficientes de transferencia de masa y calor, etc.) con la temperatura del sistema.

Con este conocimiento fundamental se procede a plantear las ecuaciones de balance, las ecuaciones de conservación y cambio. Estas, el instrumento por excelencia de los ingenieros químicos, son expresiones de las leyes de conservación de la materia y de la energía. Son, por consiguiente, ecuaciones universales. Pueden considerarse como las ecuaciones fundamentales del modelamiento y la simulación porque en realidad describen el mecanismo general de los procesos tal como los entendemos hoy en día. La ecuación de conservación de la materia aplicada ya no a la masa total si no a una especie de referencia constituye la ecuación de cambio llamada balance molar. La ecuación general de conservación de la energía puede simplificarse en la mayoría de los procesos de interés ingenieril, como en el caso de la producción de polímeros,

para circunscribirse a los intercambios de energía mecánica, constituyendo las ecuaciones de cambio llamadas de movimiento, de *Bernoulli* u otras formas.

Para aplicar las ecuaciones de balance es preciso seleccionar una parte del universo, objeto de análisis, y un ente adecuados. El objeto es el sistema, el ente puede ser la masa total, una especie, la energía, la cantidad de movimiento, etc. Por adecuados debe entenderse, que al aplicar las ecuaciones de balance al objeto y ente seleccionados, se derive información útil para el diseño.

La ecuación general de balance puede expresarse así:

$$\frac{\text{Velocidad entrada}}{\text{ente en el sistema}} - \frac{\text{Velocidad salida}}{\text{ente en el sistema}} + \frac{\text{Velocidad producción}}{\text{ente en el sistema}} = \frac{\text{Velocidad acumulación}}{\text{ente en el sistema}} \quad (7)$$

Al intentar cuantificar cada uno de los sumandos de la ecuación de balance, se justificará la ya mencionada importancia de las disciplinas auxiliares. Las ecuaciones de diseño presentadas anteriormente (1), (3), (5) son expresiones del balance molar en cada uno de esos sistemas; y las ecuaciones (2), (4), (6) son expresiones del balance de calor en los mismos.

Planteados así los modelos matemáticos básicos de simulación de los reactores, se precisa resolverlos. Es el aporte de las matemáticas.

Queda por hacer la interpretación de los resultados. Previamente se ha seleccionado el sistema, el ente, la configuración del proceso y otros elementos de creatividad. Para hacer posible todo lo anterior, para hacer posible el diseño, se requiere imaginación, el ingenio del ingeniero.

2. DISEÑO DE REACTORES DE POLIMERIZACION.

2.1. Características de los procesos de polimerización. El título de este numeral ya sugiere una pregunta: se justifica particularizar en el diseño de los reactores de polimerización, diferenciándolos de reactores en los cuales se producen sustancias de bajo peso molecular? Quizás sí. Los principios fundamentales y la metodología básica de diseño son los mismos, pero los procesos de polimerización presentan un conjunto de características cinéticas, fisicoquímicas

y de parámetros de calidad, que al considerarlas en conjunto conllevan a la formulación de modelos matemáticos peculiares de los procesos de polimerización.

Las mencionadas características pueden resumirse así: reacciones altamente exotérmicas, obtención de un producto cuyo peso molecular no es un valor fijo si no que se ajusta mejor a una distribución cuyo promedio y dispersidad depende de cada sistema, dificultad para realizar operaciones unitarias una vez obtenido el producto y marcado efecto de la composición del alimento y de las condiciones de operación sobre el promedio y distribución de tamaños moleculares.

El calor liberado es especialmente alto en las polimerizaciones de adición ($\Delta H = -83,7$ kJ/mol). Para mantener el control de la temperatura del sistema al avanzar la reacción, es necesario transferir a los alrededores una cantidad alta de energía calorífica, de un medio de baja capacidad calorífica, cuya viscosidad está en aumento, a la vez que los coeficientes de transporte de calor disminuyen. Es muy importante controlar la temperatura en los casos en que influye sobre el peso molecular y la distribución de tamaños moleculares; puede en otros casos, inducir degradación del producto o bien impedir el proceso de polimerización (“*ceiling temperature*”).

La característica distintiva de las reacciones de polimerización es la de producir, en términos de tamaño molecular, no un producto si no una distribución que puede variar en promedio y dispersidad según el caso de polimerización y el diseño del proceso. Virtualmente una serie infinita de tamaños moleculares, que influye decisivamente sobre las propiedades fisicoquímicas, de transporte y mecánicas tanto de la masa reaccionante como del producto final. Usualmente esta es la característica más importante en el diseño y control de un proceso de polimerización.

Como acabamos de comentar, las propiedades fisicoquímicas y de transporte varían durante el curso de la polimerización. La viscosidad en un proceso de polimerización en masa puede aumentar en tres o más órdenes de magnitud. Un cambio tan drástico de la viscosidad afecta sensiblemente los coeficientes de transferencia de masa y calor, lo mismo que los requerimientos de potencia en el agitador. También varían, aunque no en esas proporciones, otras propiedades como la densidad y la capacidad calorífica. Sobre la variación de la viscosidad de la

masa global durante la polimerización, es importante anotar que su magnitud puede reducirse sustancialmente si se emplea un proceso en solución y prácticamente eliminarse en emulsión o en suspensión.

Otra característica de los procesos de polimerización, cuyas causas también tienen que ver con el tamaño molecular, es la dificultad para aplicar operaciones unitarias al producto obtenido. El retiro de monómero residual, de disolventes o plastificantes, el cambio de tamaño de partícula, son muy difíciles de efectuar y por consiguiente por razones económicas y ecológicas, se impone la necesidad de un control muy estricto del proceso. Operaciones como la destilación son prácticamente imposibles, otras podrían realizarse pero a un costo muy alto.

El control de operación de los procesos de polimerización es aún mas exigente al considerar el marcado efecto que la composición del alimento pue de tener sobre el promedio y distribución de tamaños moleculares del producto final: la concentración del iniciador en las reacciones en cadena, la relación estequiométrica de grupos funcionales en las reacciones por etapas, la presencia de impurezas que pueden actuar como agentes de transferencia de cadena o terminadores de cadena, etc. Solo una proporción muy pequeña de estas alteraciones tiene un efecto muy importante en el tamaño molecular.

Pese a las dificultades, se producen mas de 140 millones de toneladas de polímeros en masa, solución, suspensión, emulsión, inyección y reacción en molde, estado sólido, plasma, etc., utilizando reactores que pueden reducirse a los tras tipos descritos o sus combinaciones.

2.2. Estrategia general de diseño. En este numeral nos proponemos delinean un procedimiento general de diseño de un reactor, asumiendo que previamente se ha escogido el polímero a producir, el modo de producción (masa, solución, etc.) y el tipo de reactor. Los dos últimos factores hacen parte del proceso completo de diseño, pero caen fuera de la cobertura de esta presentación.

Los pasos de diseño del reactor pueden resumirse así: conocimiento del polímero a producir, conocimiento de las reacciones o mecanismo simplificado de polimerización, planteamiento de un modelo matemático, solución del mismo e interpretación de los resultados.

Del polímero a producir, así como del monómero y disolventes u otros medios si los hubiere, deben conocerse las propiedades fisicoquímicas y de transporte y los cuidados que deben observarse en el almacenamiento y manejo de los mismos.

También debe conocerse un mecanismo de polimerización tan simple como sea posible pero que permita plantear las ecuaciones cinéticas de las reacciones que ocurren.

Seguidamente se plantean las ecuaciones de balance requeridas, tomando en consideración las propiedades del monómero y el polímero, las ecuaciones cinéticas y el tipo de reactor a diseñar. El conjunto de estas ecuaciones constituye el modelo matemático de diseño.

El modelo debe ser resuelto. Y hacerlo es una combinación de ciencia y de arte. Generalmente un modelo completo, "estricto", es muy difícil de resolver aún con ayuda del computador. La primera etapa de solución es simplificar el modelo, hacerlo más restringido pero sin que deje de reflejar o simular el proceso real. Ahí está el arte, la experiencia. Finalmente se resuelven las ecuaciones en términos de las variables de interés. Para el caso de las polimerizaciones, podrían ser los parámetros de tamaño molecular como función de los tiempos de reacción o los flujos, concentraciones y temperatura.

Los resultados, por supuesto deben someterse a análisis, para captar las previsiones implícitas en los resultados.

2.3. Ejemplos ilustrativos. Para ilustrar los conceptos expuestos utilizaremos ejemplos de diseño de reactores para algunos casos simples y hasta cierto punto idealizados, pero que guardan suficiente semejanza con la realidad. Por ejemplo, en todos los casos supondremos que las constantes cinéticas son independientes del tamaño molecular. Analizaremos el caso de procesos isotérmicos por lo cual no se incluyen los balances de calor. Los modelos desarrollados son especialmente válidos para procesos en masa, aunque fácilmente pueden extenderse a procesos en solución y en suspensión, incluyendo el balance molar del disolvente o del medio de suspensión respectivamente.

2.3.1. Polimerización aniónica.

Mecanismo simplificado de reacción:



Aplicando la ecuación general de balance, ecuación (7), obtenemos:

-Para el reactor discontinuo: no hay flujos continuos de entrada ni salida.

Balance molar del monómero:

$$-KM_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j = \frac{1}{V} \frac{dN_1}{dt} \approx \frac{dM_1}{dt} \quad (9)$$

el monómero, M_j , se consume al reaccionar con una molécula de cualquier tamaño, P_j . Suponiendo que el volumen de la mezcla permanece constante, el término de velocidad de cambio puede expresarse directamente como velocidad de cambio de concentración. Obsérvese que el término $\sum_{j=1}^{\infty} P_j$, que corresponde a la concentración total de cadenas crecientes, es a primera vista muy difícil de cuantificar, pues contiene un número infinito de sumandos. Sin embargo, para el caso de la polimerización aniónica, se puede suponer que la disolución del iniciador y la formación de un centro activo o molécula de monómero cargada (1- mero) es instantánea, y que todos los centros activos inician cadena. De esta forma la concentración inicial de iniciador (I_0) es igual a la concentración inicial de cadenas crecientes.

Balance molar de las cadenas de 1-mero:

$$-KM_1 P_1 = \frac{dP_1}{dt} \quad (10)$$

Balance molar de las ecuaciones de j -meros:

$$KP_{j-1} M_1 - KP_j M_1 = \frac{dP_j}{dt} \quad j = 2 \quad (11)$$

La velocidad de producción neta de las moléculas de j -meros tiene dos sumandos: uno positivo que corresponde a la formación de moléculas de j -meros a partir de una molécula de

monómero y una cadena de $j-1$ meros, y uno negativo que corresponde al consumo de cadenas de j -meros al reaccionar una molécula de monómero con una cadena de j -meros.

Como veremos mas adelante, este conjunto de ecuaciones es suficiente para calcular la concentración de monómero y la distribución de concentraciones de cadenas crecientes en cualquier instante del proceso.

- Para el reactor CSTR: hay flujo continuo de entrada y de salida, y el régimen de operación es estable.

Balance molar del monómero:

$$vM_{10} - vM_1 - (KM_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j)V = 0 \quad (12)$$

el subíndice cero se refiere a la corriente de entrada.

Balance molar de las moléculas de 1-mero:

$$vI_o - vP_1 - (KM_1 P_1)V = 0 \quad (13)$$

El término vI_o estrictamente representa la velocidad molar de entrada del iniciador.

Pero tratándose de polimerización aniónica, ya se anotó que puede suponerse que la velocidad de formación de los 1-meros es instantánea y eficiente; por consiguiente, el término vI_o es equivalente a la velocidad de producción de moléculas 1-mero.

Balance molar de las cadenas de j -meros:

$$-vP_j + KP_j M_1 V - KP_j M_1 V = 0 \quad (14)$$

Al comparar las ecuaciones (9-11) con las ecuaciones (12-14) se observan las diferencias en los modelos matemáticos debidos a las diferencias en los tipos de reactor.

-Para el reactor tubular: el sistema bajo análisis es un elemento diferencial de altura z y de radio igual al del reactor. En este sistema puede suponerse que la masa reaccionante que contiene

se encuentra en condiciones homogéneas de concentración y temperatura. El reactor opera en estado estable.

Balance molar del monómero:

$$vM_{1\downarrow z} - vM_{1\downarrow z+\Delta z} - (KM_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j) \Delta V = 0 \quad (15)$$

Al comparar las ecuaciones (15) y (12) podemos recordar que un elemento diferencial de reactor tubular se comporta como un reactor CSTR.

La ecuación (15) puede transformarse así:

$$\Delta V = A_f \Delta z \quad (16)$$

siendo A_f el área de flujo.

$$t = \frac{V}{v} \quad (17)$$

τ representa el tiempo en el cual fluye por el reactor, un volumen de fluido igual al del mismo reactor. Para el caso de fluido de densidad constante, equivale al tiempo de residencia dentro del reactor de un elemento diferencial de volumen, fluyendo con h masa global. Es el tiempo de residencia.

$$vM_{1\downarrow z} - vM_{1\downarrow z+\Delta z} - (KM_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j) \Delta V = 0 \quad (15a)$$

Dividiendo por Dz y tomando el límite para $\Delta z = 0$, se tiene:

$$KM_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j A_f = \frac{d(vM_1)}{dz} \quad (15b)$$

Ecuación que puede expresarse como:

$$-KM_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j = \frac{dM_1}{dt} \quad (18)$$

Balance molar de las moléculas de 1-mero:

$$vP_{1\downarrow z} - vP_{1\downarrow z+\Delta z} - (KM_1 P_1) \Delta V = 0 \quad (19)$$

Mediante las mismas transformaciones algebraicas hechas a partir de la ecuación (15), la ecuación (19) puede expresarse como:

$$-KM_1 P_1 = \frac{dP_1}{dt} \quad (20)$$

Balance molar de las cadenas de j-meros:

$$vP_{j\downarrow z} - vP_{j\downarrow z+\Delta z} + (KM_1 P_{j-1} - KM_1 P_j) \Delta V = 0 \quad (21)$$

la ecuación (21) puede expresarse:

$$KP_{j-1} M_1 - KP_j M_1 = \frac{dP_j}{dt} \quad (22)$$

Se completa así el modelo matemático del reactor tubular. Si se comparan las ecuaciones (9-11) con las ecuaciones (18), (20), (22) se observa que los modelos matemáticos de diseño de los reactores discontinuo y tubular son análogos!. Análogos pero no iguales.

Resultados de la solución de los modelos. Cada uno de los tres modelos puede resolverse por métodos numéricos para encontrar la distribución de monómero, la cual hace falta para calcular la distribución de 1-mero, con lo cual puede calcularse la distribución de n-meros. Por supuesto el trabajo de cálculo es muy laborioso:

$$M_1 = M_1(t)$$

$$P_1 = P_1(t)$$

$$P_2 = P_2(t) \quad (23)$$

.....

$$P_n = P_n(t)$$

También son posibles diversos procedimientos analíticos que generalmente hacen uso de transformadas. Al respecto existe abundante literatura de la cual es excelente ejemplo el trabajo de *W. Harmon Ray* (1972). Las soluciones obtenidas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Distribución calculada de tamaños moleculares para el caso de polimerización aniónica en diferentes tipos de reactores.

Discontinuo	CSTR	Tubular
Distribución de Poisson	Distribución de Flory	Distribución de Poisson
$P_n = P_{10} \frac{s^{n-1} e^{-s}}{(n-1)!}$	$P_n = ab^{n-1}$	
$s = \int_0^t KM_1 dt$	$a = \frac{I_0}{1 + KM_1 t}$ $b = \frac{KM_1 t}{1 + KM_1 t}$ $M_1 = \frac{M_{10}}{t(v + KI_o)}$	$s = \int_0^t KM_1 dt$
Estrecha distribución de tamaños moleculares	Relativamente amplia distribución de tamaños moleculares	Estrecha distribución de tamaños moleculares
$1 \leq \frac{x_w}{x_n} \leq 1,2$	$\frac{x_w}{x_n} \approx 1,2$	

Los resultados mostrados en la Tabla 1 permiten concluir que la polimerización aniónica en el reactor CSTR produce una distribución de pesos moleculares diferente, más polidispersa, que las producidas al efectuar la reacción en un reactor discontinuo o en uno tubular. Cabría

preguntarse cual sería el efecto sobre la distribución de tamaños moleculares si se utilizara una batería de reactores CSTR comunicados en serie?.

2.3.2. Polimerización por etapas (Policondensación).

Mecanismo simplificado de la reacción:



Dos cadenas pueden reaccionar entre si, no importa el tamaño.

Aplicando la ecuación general de balance, ecuación (7) obtenemos:

-Para el reactor discontinuo:

Balance molar del monómero:

$$KM_1 \sum_{n=1}^{\infty} M_n = \frac{1}{V} \frac{dN_1}{dt} = \frac{dM_1}{dt} \quad (25)$$

Balance molar de las moléculas de j-meros:

$$\frac{1}{2} K \sum_{n=1}^{\infty} M_r M_{n-r} - KM_n \sum_{r=1}^{\infty} M_r = \frac{dM_n}{dt} \quad (26)$$

-Para el reactor CSTR

Balance molar del monómero

$$vM_{1o} - vM_1 - (KM_1 \sum_{n=1}^{\infty} M_n)V = 0 \quad (27)$$

Balance molar de las moléculas de j-meros:

$$vM_j + \frac{1}{2} K \sum_{r=1}^{j-1} M_r M_{j-r} - KM_j \sum_{n=1}^{\infty} M_n)V = 0 \quad (28)$$

El término de velocidad de entrada de moléculas de j-meros (vM_j) se supone nulo.

-Para el reactor tubular: Haciendo los balances en un elemento diferencial y empleando las ecuaciones algebraicas necesarias tal y como se indicó para el caso de la polimerización aniónica, se llega al siguiente modelo:

Balance molar del monómero:

$$KM_1 \sum_{n=1}^{\infty} M_n = \frac{dM_1}{dt} \quad (29)$$

Balance molar de las moléculas de j-meros:

$$\frac{1}{2} K \sum_{r=1}^{j-1} M_r M_{j-r} - KM_j \sum_{n=1}^{\infty} M_n = \frac{dM_j}{dt} \quad (30)$$

Resultados de la solución de los modelos. Para el caso de la polimerización por etapas, la solución numérica se hace casi imposible por la dificultad de evaluar el término de concentración total de cadenas crecientes, o sea la sumatoria de las concentraciones molares de las cadenas de todo tamaño, existentes en la mezcla reaccionante. En este caso las soluciones analíticas son imprescindibles. La Tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 2. Distribución calculada de tamaños moleculares, polimerización por etapas en diferentes tipos de reactores.

Discontinuo	CSTR
Distribución de <i>Flory</i>	Distribución:
$P_n = P_{lo} p^{n-1} (1-p)^2$	$P_n = \left(\frac{1 + 2KtP_{lo}}{Kt} \right)^{1/2} \left(\frac{2KtP_{lo}}{1 + 2KtP_{lo}} \right)$
$\bar{x}_n = \frac{1+p}{1-p}$	$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$
$\bar{x}_w = \frac{1+p}{1-p}$	$\bar{x}_w = \frac{1+p^2}{(1-p)^2}$

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 1 + p$$

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{1 + p^2}{1 - p}$$

p = avance de la reacción.

Los resultados mostrados en la Tabla 2 permiten concluir que en el reactor CSTR, la polidispersidad aumenta virtualmente sin límites con el avance de la reacción, mientras que en el reactor discontinuo la polidispersidad máxima es 2,0. Pero aún así, el promedio numérico de longitud de cadena es el mismo en ambos reactores. En la Tabla 2 no se incluyó la distribución de tamaños moleculares obtenida para un reactor tubular, por ser análoga al caso del reactor discontinuo.

2.3.3. Polimerización vía radicales libres. Mecanismo simplificado de reacción. En este tipo de polimerización el modelo cinético puede describirse de la siguiente forma:



donde I es la concentración de iniciador, R la concentración de cadenas crecientes de j-meros y P la concentración de cadenas poliméricas de j-meros no activada ("muertas").

En este mecanismo muy simplificado se supone que todos los radicales libres formados a partir del iniciador, inician cadenas, que no ocurren reacciones de transferencia de cadena, que la reacción de terminación ocurre solo por combinación, y se acogerá la hipótesis de estado cuasi estacionario según la cual, el cambio neto en la concentración de radicales intermedios, es mucho menor que, tanto la velocidad de producción como la de terminación de los mismos:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{j=1}^{\infty} R_j \right) \rightarrow 0$$

Aplicando la ecuación general de balance, ecuación (7) obtenemos:

-Para el reactor discontinuo:

Balance molar del iniciador:

$$-k_d I = \frac{dI}{dt} \quad (35)$$

Balance molar del monómero:

$$-k_p M_1 \sum_{j=1}^{\infty} R_j = \frac{dM_1}{dt} \quad (36)$$

Balance molar de las moléculas de 1-mero:

$$-k_d I - k_p M_1 R_1 = \frac{dR_1}{dt} \quad (37)$$

Balance molar de las cadenas crecientes de j-meros:

$$K_p M_1 R_{j-1} - K_p M_1 R_j - K_t R_j \sum_{k=1}^{\infty} R_k = \frac{dR_j}{dt} \quad (38)$$

Balance molar de las cadenas poliméricas de n-meros:

$$\frac{1}{2} K_t \sum_{k=1}^{n-1} R_k R_{n-k} = \frac{dP_n}{dt} \quad (39)$$

-Para el reactor CSTR:

Balance molar del iniciador:

$$vI_o - vI - (K_d I) V = 0 \quad (40)$$

Balance molar del monómero:

$$vM_o - vM_1 - (KM_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j) V = 0 \quad (41)$$

Balance molar de las moléculas de 1-mero:

$$-vR_1 + (K_d I - K_p R_1 M_1) V = 0 \quad (42)$$

Balance molar de las cadenas crecientes de n-meros:

$$-vR_n + (K_p M_1 R_{j-1} - K_p M_1 R_j - K_t R_j \sum P_k) V = 0 \quad (43)$$

Balance molar de las cadenas poliméricas de n-meros:

$$-vP_n + \left(\frac{1}{2} K_t \sum_{k=1}^n P_k P_{n-k}\right) V = 0 \quad (44)$$

Se omite el modelo correspondiente al reactor tubular, porque como podrá comprobarlo el lector, es análogo al modelo de reactor discontinuo.

2.3.4. Resultados de la solución de los modelos. La hipótesis del estado seudoestacionario hace viable la solución por métodos numéricos. Así mismo pueden usarse métodos analíticos.

Para ambos modelos se encuentra que la distribución de tamaños de cadena se ajusta a la distribución de *Flory* y la polidispersidad instantánea es en ambos casos 1,50. Debe tenerse en cuenta que la composición de la mezcla reaccionante en el reactor discontinuo es cada vez mas pobre en monómero, la velocidad de propagación es menor y por consiguiente el promedio numérico del peso molecular instantáneo decrece aunque la polidispersidad instantánea permanezca constante. Por el contrario, en el reactor CSTR la composición de la mezcla reaccionante permanece invariable durante el proceso, lo mismo que la polidispersidad. El efecto neto es que la distribución global de tamaños moleculares es mas estrecha en el polímero obtenido en un reactor CSTR.

La cualidad del reactor CSTR de operar a composición constante lo hace muy interesante como medio posible de prevenir o controlar el efecto *Trommsdorf* en las polimerizaciones vía radicales libres.

3. CONCLUSIONES GENERALES

En el análisis de los resultados de la solución de los modelos ya se adelantaron algunas conclusiones particulares. Es el momento de formular algunas conclusiones generales:

- La metodología utilizada parece adecuada para el diseño de reactores de polimerización.
- En los casos analizados, los modelos matemáticos de diseño de los reactores tipo discontinuo y tubular, son análogos.
- Cada sistema (tipo de reactor, condiciones de operación) aplicado a un mismo monómero y a un mismo proceso de polimerización (masa, solución) producirá un polímero diferente en cuanto a promedios y distribución de pesos moleculares.

LISTA DE SIMBOLOS

A: especie de referencia

A_f : área de flujo

$a?$: especie de bajo peso molecular

C_p : capacidad calorífica

F_A : flujo molar de la especie A

I: concentración de iniciador

K: constante de reacción

k_d : constante de reacción de la descomposición del iniciador

k_p : constante de la reacción de crecimiento de cadena

k_t : constante de la reacción de terminación por combinación

M_1 : concentración de monómero (el subíndice 1 indica monómero)

m : masa total

N: número de moles

$?_0$: (subíndice) Condiciones de entrada o iniciales

p: avance de la reacción

P_j : concentración de cadenas de j-meros ($j = 1, 2 \dots j$)

Q_R : velocidad de intercambio de calor con los alrededores

$-r_A$: velocidad de reacción con respecto a la especie A

R_j : concentración de radicales activos de j-meros

T: temperatura

t: tiempo

V: volumen

v: flujo volumétrico

X_A : conversión de la reacción con respecto a la especie A

x_w/x_n : medida de la polidispersidad

ΔH : calor de reacción

ΔV : incremento de volumen

Δz : incremento de longitud en la dirección axial

τ : tiempo de residencia a densidad constante

δz : condición evaluada en la posición z.

Agradecimientos: Los autores agradecen al MCYT y a la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) las ayudas recibidas durante la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

W. Harmon Ray “*On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors*”, J. Macrom. Sci.

Revs. Macromol. Chem., **C8(1)**, 1-56 (1972).

Irving J. Dunn “*Modelling with PC Simulation*”. VCH. John Ingham, Elmar Heinze, 1994.

S. Sama y J.C. Rodriguez "Hacia el futuro de la simulación de procesos", *Ingeniería Química* Julio/Agosto, 129 - 136 (1998)

- Santosh K. Gupta y A. Kumar. Plenum Press, Nueva York (1987).
- Neil A. Dotson, R. Galván. VCH (1996).
- C. Kiparissides y J. Morris, *Computers Chem. Engng.* Vol. 20 (1996), Suppl. (1113-1118)
- Hamer y Ray. *Chem. Eng. Sci.* **41**, 3083-3100 (1986)
- J. Vanderhoff “*Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*”, 1981, 165
- M. El-Aasser “*Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*”, 1997
- I. Devotta, *Chem Eng Sci.*, **49**, 645 (1994)
- J. Crank “*The Mathematics of Diffusion*”, 1975
- D. Enscore, *Polymer*, **18**, 793, (1977)
- D. Stamatialis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2823 (2002)
- O. Pekcan, *Polymer*, **38**, 2183 (1997)
- O. Pekcan, *J. Appl Polym. Sci.*, **60**, 2105 (1996)
- O. Pekcan, *Polymer*, **43**, 1937 (2002)
- K. Ueberreiter, “*The solution process*”, 1968
- B. Miller-Chou, *Prog Polym Sci.*, **28**, 1223 (2003)
- T. Tuladhar, *Can. J. Chem. Eng.*, **78**, 935 (2000)
- J. Chew, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 3381 (2004)
- M. Bird, *Food Bioprod. Process*, **69**, 13 (1991)
- M. Rubenstein, *Polymer Physics* 2003
- K. Ueberreiter, *J. Polym. Sci.*, **57**, 187 (1962)
- K. Ueberreiter, *J. Polym. Sci.*, 1962, **57**, 199 (1962)
- T. Tuladhar, PhD Thesis, University of Cambridge 2001
- J. Chew, *J. Food Eng.*, **65**, 175 (2004)
- J. Chew, *Dev. Chem. Eng. Miner. Process*, **13**, 21 (2005)