



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

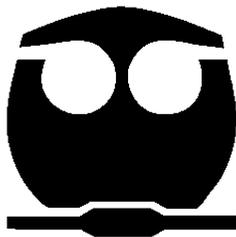
“DISEÑO OPTIMO DEL PROCESO DE
PRODUCCIÓN PMMA GRADO INYECCIÓN”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

DAVID HERNÁNDEZ FLORES



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Manuel Vázquez Islas

VOCAL: Ángel Enrique Chávez Castellanos

SECRETARIO: Martín Rivera Toledo

1. ° SUPLENTE: Néstor Noé López Castillo

2. ° SUPLENTE: Juan Pablo Aguayo Vallejo

Este trabajo se desarrolló en:

Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM

Dr. Martín Rivera Toledo

Asesor

David Hernández Flores

Sustentante

Índice general

1. Introducción	1
1.1. PMMA	1
1.2. Antecedentes históricos	2
1.3. Usos	3
1.4. Demanda	3
1.5. Moldeo por inyección	4
1.6. Propósito de este trabajo	6
2. Descripción del proceso de producción de PMMA grado inyección	8
3. Modelos matemáticos y cinéticos del proceso	11
3.1. Polimerización por radicales libres	11
3.1.1. Iniciación	12
3.1.2. Propagación	13
3.1.3. Terminación	14
3.1.4. Rapidez de polimerización	15
3.1.5. Reacción controlada por la difusión	17
3.1.6. Modelamiento del efecto Trommsdorff	19
3.1.7. Modelamiento del efecto de la temperatura de ltransición vítrea	21

Índice general

3.2. Viscosidad	22
3.3. Balances de materia y energía	23
3.3.1. Distribución de pesos moleculares	23
3.3.2. Método de los momentos	24
3.3.3. Coeficiente global de transferencia de energía	25
3.3.4. Reactor batch	26
3.3.5. Reactor CSTR	27
3.3.6. Reactor PFR	28
4. Resultados	29
4.1. Verificación de los parámetros cinéticos	29
4.2. Verificación del modelo para la viscosidad	32
4.3. Simulaciones CSTR	32
4.3.1. Disolvente	34
4.3.2. Iniciador	36
4.3.3. Temperatura de alimentación	39
4.3.4. Tiempo de residencia	39
4.4. Optimización CSTR	41
4.5. Fallo en el aceite térmico	44
4.6. Simulaciones PFR	46
4.6.1. Efecto de iniciador	49
4.6.2. Efecto de Temperatura	49
4.7. Optimización planta piloto	53
5. Conclusiones y recomendaciones	57
6. Bibliografía	60

Índice general

7. Anexo	63
7.1. Algoritmo genético	63
7.1.1. Introducción	63
7.1.2. El proceso biológico	64
7.1.3. Algoritmo	65
7.2. Rigidez	69
7.3. Simbología empleada	72
7.4. Propiedades físicas	74
7.5. Constantes cinéticas	76
7.6. Dimensiones de la planta piloto	76

Índice de figuras

1.1.	Tipos de producción de PMMA [14][20]	2
1.2.	Diseño genérico de una unidad de moldeo por inyección [21] .	5
1.3.	Piezas obtenidas por el proceso de moldeo por inyección [16][3]	6
2.1.	Proceso de producción de PMMA	9
3.1.	Pasos involucrados en la terminación de radicales [22].	15
3.2.	Porcentaje de conversión VS tiempo en una polimerización en masa de MMA [22].	19
4.1.	Conversión contra tiempo de una polimerización en masa de MMA con 0.5 % peso de iniciador AIBN a 70°C.	30
4.2.	Conversión contra tiempo de una polimerización de MMA con 0.2 g L ⁻¹ de iniciador Trigonox 25 a 80°C.	31
4.3.	Viscosidad contra tiempo en una polimerización de MMA con 0.2 g L ⁻¹ de iniciador Trigonox 25 a 80°C.	33
4.4.	Simulación de un caso base	35
4.5.	Cambio en la cantidad de disolvente	37
4.6.	Cambio en la cantidad de iniciador	38
4.7.	Cambio en la temperatura de entrada	40
4.8.	Cambio en el flujo de entrada	42

Índice de figuras

4.9. Optimización CSTR	45
4.10. Fallo en la bomba del aceite térmico	47
4.11. Conversión de reactores acoplados	48
4.12. Dinámica de iniciador en el reactor CSTR	49
4.13. Efecto de iniciador en el reactor PFR	50
4.14. Efecto de la temperatura en el reactor PFR	52
4.15. Iniciador en el reactor PFR	53
4.16. Optimización planta piloto, parte 1	55
4.17. Optimización planta piloto, parte 2	56
7.1. Diagrama de flujo del algoritmo genético	66

Índice de cuadros

1.1. Capacidad de producción de PMMA [19]	4
4.1. Simulaciones realizadas para el reactor CSTR	34
4.2. Optimización CSTR	44
4.3. Optimización Planta piloto	54
7.1. Simbología parte 1	72
7.2. Simbología parte 2	73
7.3. Propiedades físicas	74
7.4. Viscosidades aproximadas de productos comunes a 21°C	75
7.5. Constantes de rapidez para la polimerización de PMMA	76
7.6. Reactor CSTR	76
7.7. Reactor PFR	77

RESUMEN

La ingeniera química tiene como objetivo el diseño y operación de los procesos industriales, los cuales transforman la materia prima en materiales útiles. Hoy en día los polímeros se encuentran entre los materiales de mayor interés por sus diversos usos, por lo que su producción es mayor que la de todos los demás materiales sintéticos juntos.

Los polímeros son cadenas moleculares de gran tamaño y sus propiedades son determinadas por la microestructura y propiedades de sus cadenas, siendo una de las más importantes la distribución de pesos moleculares. El estudio de la cinética de la polimerización, así como el diseño y operación de los reactores, son aspectos fundamentales en la producción de macromoléculas. A diferencia de los petroquímicos básicos u otras sustancias compuestas por moléculas pequeñas (en las cuales diferentes tipos de tecnologías pueden producir un producto con el mismo grado), en un mismo proceso de polimerización se puede obtener polímeros de diferente calidad, con el simple hecho de cambiar las condiciones de operación.

En este trabajo se presenta la simulación de una planta piloto para la producción de un polímero de alta importancia, el polimetilmetacrilato, y se hace énfasis en los efectos en el proceso al variar las condiciones de operación, de igual manera en el efecto gel; el cual afecta la rapidez de reacción. Además se realiza la optimización para obtener el producto de interés con la calidad requerida.

1 Introducción

En este capítulo se muestra la trascendencia del polimetilmetacrilato (PMMA) en la industria y la relevancia en su producción en forma de pellets, también se explica el objetivo del trabajo y se hace énfasis en la importancia de los modelos de simulación por computadora junto con las plantas piloto.

1.1. PMMA

El PMMA es un polímero acrílico transparente con una gran resistencia a la intemperie y al rayado, así como a los rayos UV [19][12]. Representa una alternativa económica al policarbonato (PC) cuando no se requiere que el material soporte esfuerzos extremos. Se puede producir en forma de pellets y láminas¹. Los pellets son usados para el proceso de moldeo por inyección o extrusión y las láminas para el proceso de termoformado o para mecanizado. Ver Figura 1.1.

Principalmente el PMMA viene en dos grados:

- Para propósitos generales (GP²)

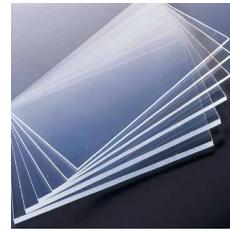
¹Cerca de dos tercios del consumo es en forma de placas

²Por sus siglas en inglés

1 Introducción



(a) Pellets



(b) Láminas

Figura 1.1: Tipos de producción de PMMA [14][20]

- Grado óptico

1.2. Antecedentes históricos

El PMMA fue sintetizado por primera vez en 1877, sin embargo en ese tiempo los polímeros eran considerados simples productos secundarios sin ningún uso, razón por la cual eran desechados [13]. En 1901 Otto Röhm empezó la investigación y desarrollo del PMMA; después de 30 años inició la primera producción de PMMA en forma de laminas con su compañía Röhm GmbH. En 1934 registró al PMMA con el nombre de Plexiglas^{®3}.

Durante la Segunda Guerra Mundial el PMMA fue utilizado para fabricar las cubiertas de las cabinas de los aviones, por lo que su producción aumentó considerablemente en los Estados Unidos, Inglaterra y Alemania. Al finalizar la Guerra la demanda disminuyó, hasta que fue utilizado en ciertas aplicaciones civiles, como lo son: faros, tubos de neón, lentes de seguridad y lentes de contacto.

³Hoy en día este nombre sigue siendo el más usado para el PMMA.

1.3. Usos

Grado GP El principal uso del PMMA es la fabricación de faros en la industria automotriz. También se usa en la construcción (en instalaciones sanitarias, uniones y equipo para piscinas), en la fabricación de señalamientos, juguetes, plumas, mobiliario y en los vidrios aislantes.

Grado Óptico Es usado en las pantallas de los televisores LED y en los monitores de las computadoras. Además, se encuentra en los medios ópticos (DVD, lentes), electrónicos y pantallas de celulares.

1.4. Demanda

El mercado asiático dicta la producción y la demanda a nivel mundial de PMMA, su capacidad total de producción ronda las 497 000 toneladas por año [19]. Mientras que la capacidad europea ronda las 115 000 toneladas por año. En el Cuadro 1.1 se muestran las compañías con mayor capacidad de producción a nivel mundial. En Europa la demanda con respecto a los pellets ha permanecido estable, mientras que el interés por la compra de láminas ha disminuido desde el segundo semestre del año 2011. Más que nada por el poco interés en el sector automovilístico y de construcción debido al poco crecimiento económico en la región.

Aunque los productores europeos buscan recuperar este margen, a causa de la volatilidad del mercado y a la incertidumbre de la demanda futura, la mayoría adoptan una política de espera.

Por otro lado la demanda de PMMA grado óptico ha aumentando en la región

1 Introducción

Cuadro 1.1: Capacidad de producción de PMMA [19]

Compañía	Origen	Capacidad ($\frac{\text{miles de toneladas}}{\text{año}}$)
Chi Mei	Jen-Te, Taiwan	175
Sumitomo Chemical Singapore	Singapur	100
LG MMA	Yeosu, Corea del Sur	70
Mitsubishi Rayon Polymer Nantong	Nanton, China	60
Sumitomo Chemical	Nihama, Japón	59
Kuraray	Nakajo, Japón	58
Altuglas International	Jinhae, Corea del Sur	50
Chi Mei	Zhenjiang, China	50
Daesan MMA	Daesan, Corea del Sur	50
Asahi Kasei	Chiba, Japón	40
Evonik Industries	Caojing, China	40
Evonik Industries	Taichung, Taiwan	40
Quinn Plastics	Mainz, Alemania	40
Altuglas	Rho, Italia	35

asiática, principalmente en China. Gracias al creciente interés en los televisores de pantalla plana, los cuales requieren PMMA grado óptico [12].

1.5. Moldeo por inyección

El proceso data desde 1856, cuando E. Pelouze desarrolló una máquina que por medios mecánicos o hidráulicos forzaba a un metal fundido a entrar en una boquilla [6]. Fue después de la Guerra de Secesión cuando se empleó este proceso para los termoplásticos, debido a una escasez de marfil. En el año 1868, la compañía productora de bolas de billar Phelan and Collender ofreció una gran recompensa a quien produjera un buen sustituto para el marfil. Un año más tarde, John Wesley Hyatt inventó el celuloide para remplazar al

1 Introducción

marfil. En 1872, John y su hermano Isaiah patentaron un simple extrusor que consistía en un cilindro calentado por vapor, un émbolo hidráulico y una boquilla de descarga para extrudir barras o tubos a partir de celuloide.

Actualmente, una de las varias tecnologías de moldeo por inyección consiste en un husillo usado para fundir la alimentación que se introduce por la tolva. Después de que se forme una mezcla homogénea, el husillo deja de rotar y la mezcla es colocada en la reserva de fundido y es inyectada a alta presión, con ayuda del husillo (que en este caso actúa como émbolo), dentro de un molde. La cantidad de pellets que pueden ser moldeados varía dependiendo de la máquina, pueden ser de unos cuantos gramos hasta unos kilogramos. Ver Figura 1.2.

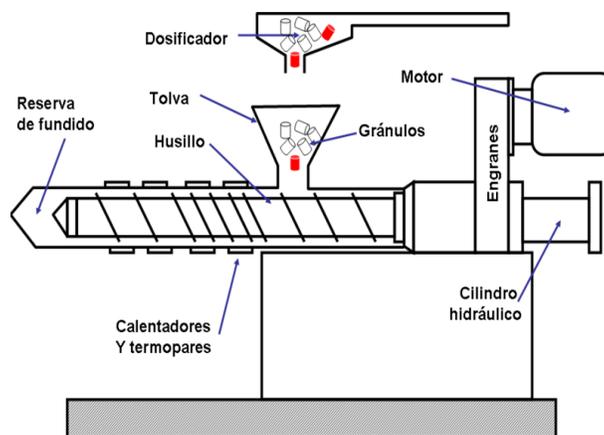


Figura 1.2: Diseño genérico de una unidad de moldeo por inyección [21]

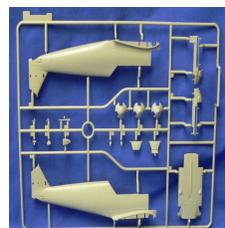
Este proceso es muy popular ya que se pueden producir una gran variedad de piezas con geometrías muy complejas. Un molde puede ser usado para producir una pieza o múltiples piezas. Ver Figura 1.3.

Durante este proceso, el esfuerzo térmico sobre el polímero es muy alto, por lo que las propiedades del polímero son de gran importancia.

1 Introducción



(a) Moldeo de una pieza



(b) Moldeo de múltiples piezas

Figura 1.3: Piezas obtenidas por el proceso de moldeo por inyección [16][3]

1.6. Propósito de este trabajo

Este trabajo es la fase preliminar del modelado de una planta piloto para el proceso continuo de polimerización masa-solución para la producción de grano acrílico⁴. En este trabajo se realizó el modelo en computadora de la polimerización de MMA en una planta piloto, para que en un futuro se realice un ajuste con datos experimentales. Además, se realizaron varias simulaciones variando las políticas de operación para observar los efectos producidos en la conversión y en el peso molecular del polímero. Por último, se implementó un algoritmo de optimización genético para encontrar las políticas de operación necesarias para obtener el producto requerido; este algoritmo será usado como referencia cuando se haya realizado el ajuste.

La planta piloto consiste en un reactor CSTR acoplado con un reactor PFR, para el proceso de polimerización y un devolatizador, para la remoción del disolvente. El producto obtenido es requerido para su posterior moldeo por inyección, por lo que necesita poseer propiedades específicas; $M_w = 150\,000$ [15].

El principal problema que se encuentra en esta reacción de polimerización es

⁴Pellets de PMMA

1 Introducción

el incremento súbito en la viscosidad de la mezcla y sus consecuencias, por ejemplo: el efecto Trommsdorff⁵. Motivo por el cual es de suma importancia entender estos efectos para implementarlos en el modelo y que la simulación funcione correctamente.

La planta piloto es de suma importancia ya que con los datos obtenidos a partir de ella se validaría la capacidad predictiva de la simulación por computadora, o se podrían ajustar ciertos parámetros y lograr una mejor simulación.

Además con ayuda de la simulación y de la planta piloto se pueden:

- Obtener las políticas óptimas de operación para generar el producto con las propiedades mecánicas deseadas.
- Realizar análisis económicos y de proceso para observar la factibilidad de un escalamiento y la viabilidad de una planta real.
- Realizar otro tipos de análisis que requieran de una simulación, por ejemplo: control, flexibilidad del proceso y seguridad del mismo.

⁵Explicado en la Sección 3.1.5

2 Descripción del proceso de producción de PMMA grado inyección

A continuación se muestra a grandes rasgos la descripción del proceso, así como algunas implicaciones que se deben de considerar.

La variante del proceso más utilizada es la combinación de un reactor continuo tipo tanque agitado (CSTR, Continuos Stirred-Tank Reactor), un reactor tubular en flujo pistón (PFR, Plug Flow Reactor) y un devolatizador, ver Figura 2.1.

En el CSRT la polimerización es llevada hasta una conversión menor al 50 %; ya sea una polimerización en masa o en solución. La reacción no se puede llevar a cabo a mayores conversiones, porque la viscosidad sería muy alta e interferiría en los siguientes aspectos[13]:

- En el mezclado de la solución.
- En la transferencia de calor.

2 Descripción del proceso de producción de PMMA grado inyección

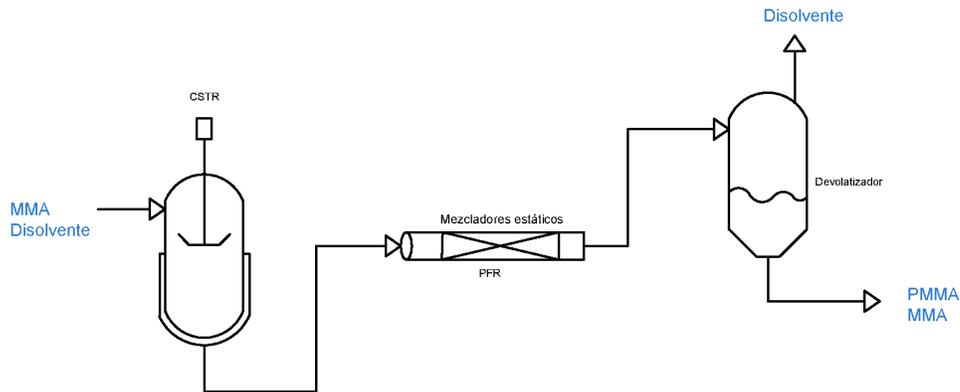


Figura 2.1: Proceso de producción de PMMA

- En la descarga del producto fuera del reactor.

En el PFR la reacción puede llevarse a cabo hasta conversiones del 80 % al 90 %, dependiendo del diseño del reactor. En un tubo vacío, el perfil de velocidades es de tipo laminar, debido a la gran viscosidad. Esta configuración no es la ideal ya que en el flujo laminar se tiene una velocidad máxima en el centro del tubo y disminuye a medida que se acerca a las paredes, esto provocará que el polímero forme una película en las paredes del tubo hasta finalmente convertirse en un sólido [4] [13]. El uso de rotores axiales o de mezcladores estáticos en el interior del tubo es una forma de lograr características de mezclado y perfiles de flujo parecidos a las de una operación en flujo pistón; además se utilizó una velocidad promedio por la cual el reactor puede ser modelado como un PFR [13] [5]. La simplicidad de diseño de los mezcladores estáticos, así como su flexibilidad para ser usados en diferentes configuraciones, hacen a ésta tecnología atractiva.

Las reacciones químicas son exotérmicas, por lo que se debe contar con ser-

2 Descripción del proceso de producción de PMMA grado inyección

vicios auxiliares apropiados para remover calor de manera eficiente. Se debe tener especial cuidado en este aspecto ya que, debido al efecto Trommsdorff¹, la temperatura podría salirse de control. Asimismo, la transferencia de energía debe de ser homogénea, ya que si existieran zonas con mayor temperatura, el polímero podría sufrir una degradación térmica y la distribución de pesos moleculares podría ampliarse; resultando en un producto de baja calidad. También se deben de considerar los efectos a largo plazo, algunas trazas de polímero pueden formarse en las paredes del reactor; impidiendo una buena transferencia de calor.

El control del proceso debe de ser sumamente cuidado, porque el proceso es muy sensible a las variaciones en la temperatura y algunas veces en el tiempo de residencia². Pequeñas variaciones en éstas pueden afectar drásticamente al sistema, debido a los efectos involucrados en el cambio en la viscosidad.

Después de la polimerización, la mezcla entra en un devolatizador en donde el disolvente es retirado, posteriormente el polímero es transformado en pellets para un mejor transporte y almacenaje.

Para el proceso de formación de las piezas deseadas (ej. faros de carro), los pellets son fundidos en el extrusor e inyectados en los moldes.

¹Ver Sección 3.1.5

²Depende de la cantidad de iniciador

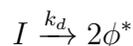
3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

Para modelar el proceso de polimerización es indispensable entender la reacción. A continuación se muestran a grandes rasgos las bases teóricas para la polimerización por radicales libres, así como algunos efectos a considerar; como lo son los efectos difusivos¹. Los fundamentos sobre la polimerización de radicales libres están comprendidos hasta la sección 3.1.6, después de ésta se muestran los modelos empleados para la simulación.

3.1. Polimerización por radicales libres

El PMMA es producido por la polimerización por radicales libres; éste es el mecanismo de polimerización más usado y cubre cerca del 50 % de la producción total de polímeros. Una típica polimerización por radicales libres incluye las siguientes reacciones químicas:

Descomposición del iniciador



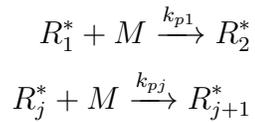
¹Gran parte de la información mostrada en este capítulo fue obtenida del libro de Zhu [22].

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

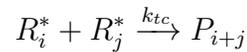
Iniciación



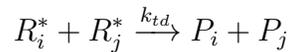
Propagación



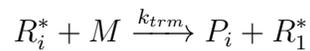
Terminación por combinación



Terminación por desproporción



Terminación por transferencia al monómero



Terminación por transferencia al disolvente



3.1.1. Iniciación

El iniciador I normalmente genera dos radicales libres ϕ^* que reaccionan con el monómero M . Aunque, en la realidad, no todos estos radicales libres

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

inician el crecimiento de las cadenas, algunos experimentan reacciones secundarias². Es por eso que se introduce el factor de eficiencia del iniciador f , que típicamente se encuentra dentro del intervalo de 0.5 a 0.8 para la mayoría de los iniciadores.

La rapidez de descomposición del iniciador es la siguiente:

$$-\frac{dI}{dt} = k_d I \quad (3.1)$$

Si se consideran condiciones isotérmicas, $k_d = \text{cte}$

$$I = I_0 e^{-k_d t} \quad (3.2)$$

3.1.2. Propagación

Las reacciones de propagación son las responsables del crecimiento de la cadena. Un radical de cadena R_j^* reacciona con el monómero M produciendo una cadena R_{j+1}^* . El coeficiente cinético de propagación k_p es independiente de la longitud de la cadena, ya que la reacción de propagación involucra siempre a una molécula pequeña M . Y aunque el otro reactivo sea una macromolécula, R_j^* , estos radicales son especies de alta energía por lo que reaccionan muy rápidamente sin importar su tamaño.

Las reacciones de propagación son exotérmicas, ya que el doble enlace del monómero es de alta energía y pasa a un estado de menor energía. Debido a que el reactor podría incrementar su temperatura cientos de grados y causar un incendio o una explosión, la remoción del calor es un punto clave en el diseño y operación del reactor.

²Efecto caja, descrito en la sección 3.1.5

Las reacciones de propagación son las que determinan las propiedades del material, porque son las responsables del desarrollo de la microestructura de las cadenas poliméricas.

3.1.3. Terminación

Existen tres diferentes tipos de terminación:

Por desproporción Genera dos cadenas poliméricas .

Por combinación Genera una cadena polimérica.

Por transferencia Pueden darse la transferencia a monómero, disolvente, polímero, impurezas o hasta a ciertos agentes agregados a propósito; para regular el peso molecular del polímero.

En el caso de la terminación por radicales, debido a su gran reactividad $k_t \approx 1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y a su muy pequeña concentración aproximadamente de 1×10^{-9} a $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, la difusión de la cadena es muy importante y determina la magnitud de la rapidez de terminación.

En general, la terminación de los radicales involucra tres pasos, como se muestra en la Figura 3.1.

Difusión Traslacional Dos cadenas de radicales se aproximan una con otra.

Difusión Segmental Ya que se encuentran cerca, los dos centros radicales se acercan.

Activación Química Debido a su naturaleza altamente reactiva los dos cen-



(a) Difusión Traslacional



(b) Difusión Segmental



(c) Activación Química

Figura 3.1: Pasos involucrados en la terminación de radicales [22].

tros reaccionan instantáneamente.

Es por esto que la rapidez de terminación es controlada por la difusión. A bajas conversiones es controlada por la difusión segmental y a medida que el sistema se vuelve más viscoso es controlada por la difusión traslacional. Ambos tipos de difusión dependen de la longitud de la cadena. Aunque en la práctica, la constante de terminación k_t a veces es tomada como un valor único.

3.1.4. Rapidez de polimerización

En las reacciones de polimerización por radicales libres, las moléculas de monómero se consumen principalmente por las reacciones de propagación.

$$r_p = \frac{dM}{dt} = -k_p R^* M \quad (3.3)$$

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

La concentración de radicales, la cual es muy baja, puede ser estimada a partir del siguiente balance total³:

$$\frac{dR^*}{dt} = \text{radicales formados por la iniciación} - \text{radicales consumidos por la terminación}$$

$$\frac{dR^*}{dt} = 2fk_dI - k_tR^{*2} \approx 0$$

Aplicando la hipótesis del estado estacionario:

$$R^* = \left(2f\frac{k_d}{k_t}I\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Con las ecuaciones (3.3) y (3.4) se tiene que:

$$r_p = \left(2f\frac{k_d k_p^2}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}} M$$
$$r_p \approx e^{-\frac{E_A}{RT}} I^{\frac{1}{2}} M \quad (3.5)$$

De la ecuación (3.5) se observa que la rapidez de polimerización depende fuertemente de la temperatura, concentración del iniciador y concentración del monómero. La energía de activación aparente es de aproximadamente 20 kcal mol⁻¹. Al aumentar cualquiera de estos tres valores se tiene un incremento en la rapidez de polimerización. Se debe de notar que al ajustar alguno de estos parámetros puede cambiar otra propiedad importante; como es el peso molecular del polímero.

Resolviendo la ecuación (3.5) y considerando que todas las constantes de rapidez no cambian durante la polimerización y definiendo la conversión de

³Ya que los radicales formados por la descomposición del iniciador ϕ^* reaccionan muy rápido con M para formar los radicales R_1^* en la iniciación, se considera a la población de ϕ^* en el balance.

monómero como x tal que $M = M_0(1 - x)$ se tiene que:

$$-\ln(1 - x) = \left(8f \frac{k_d k_p^2}{k_t} I_0\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - e^{-\frac{1}{2}k_d t}\right) \quad (3.6)$$

De la ecuación (3.6) se observa la importancia de la concentración de iniciador al comenzar la reacción. Se debe añadir una adecuada concentración inicial de éste para asegurar una alta conversión.

3.1.5. Reacción controlada por la difusión

La reacción de polimerización por radicales libres puede ser controlada por la difusión. De hecho, las reacciones de terminación, propagación e iniciación pueden ser controladas por la difusión a medida que la viscosidad aumenta. Dichas alteraciones se han relacionado con los fenómenos conocidos como efecto Trommsdorff, efecto de temperatura de transición vítrea y efecto caja respectivamente [10].

Efecto Trommsdorff Llamado efecto gel, ha sido atribuido a la disminución de la constante de rapidez de terminación k_t debido a que la movilidad de las cadenas baja. Este fenómeno causa que la reacción sea incontrolable, porque la temperatura se eleva excesivamente, la conversión se hace más rápida⁴ y a veces puede causar que el equipo se obstruya; debido a la alta viscosidad. También cambia las propiedades finales del polímero, debido a que el aumento excesivo de la temperatura amplía la distribución de pesos moleculares.

⁴Ya que la difusión de las moléculas de monómero más pequeñas no es impedida y reaccionan normalmente.

Efecto de Temperatura de transición vítrea Se atribuye al descenso de la constante de rapidez de propagación, causado por la disminución en la movilidad de las moléculas de monómero. Este efecto sucede cuando la polimerización ocurre por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero. Una consecuencia es que la reacción se “detenga” a conversiones menores al 100 %. En esta conversión límite, la temperatura de transición vítrea de la mezcla monómero-polímero es igual a la temperatura de polimerización.

Efecto caja Cuando el iniciador se descompone en radicales, estos son capaces de formar nuevas cadenas poliméricas. Pero como estos radicales están muy próximos entre sí, no todos ellos pueden escapar de su “caja” para reaccionar con las moléculas de monómero. Antes de que se difundan fuera de su caja, algunos radicales reaccionaran con moléculas más cercanas. Se ha demostrado que la eficiencia del iniciador f varía con respecto a la difusión del iniciador en el medio de reacción.

En la Figura 3.2 se puede observar el porcentaje de conversión de monómero x con respecto al tiempo t de una polimerización en masa de MMA iniciada con 0.5 % peso de Azobisisobutironitrilo (AIBN) a 70°C [22].

La ecuación (3.6) solamente puede ajustarse a bajas conversiones (línea punteada), debido a que alrededor de una conversión de 20% empieza a presentarse el efecto Trommsdorff; también llamado autoaceleración.

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

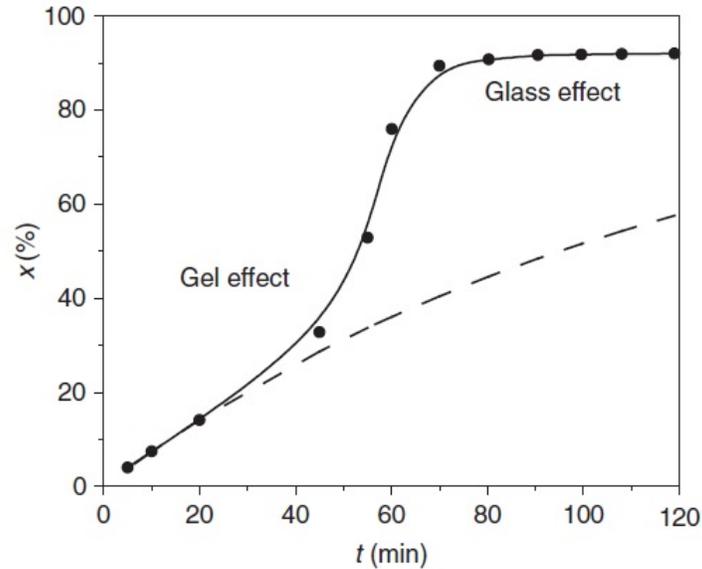


Figura 3.2: Porcentaje de conversión VS tiempo en una polimerización en masa de MMA [22].

3.1.6. Modelamiento del efecto Trommsdorff

Por lo visto anteriormente, es importante tomar en cuenta estos efectos que afectan drásticamente la polimerización; especialmente el efecto Trommsdorff. Como se vio en la sección anterior, el efecto Trommsdorff está relacionado con las reacciones de terminación y la constante de rapidez de terminación k_t depende de la temperatura, movilidad de la cadena (difusión), peso molecular de las especies que se difunden y composición del medio. En este caso se calcula utilizando la correlación del volumen libre propuesta por Ross y Laurence [17] y modificada por Schmidt y Ray [18]. Esta correlación abarca todo el intervalo con respecto a la conversión y es usada a temperaturas de 50°C a más de 90°C.

El espacio entre el monómero y el polímero en la solución es llamado volumen

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

libre. A medida que la conversión aumenta, el volumen libre disminuye. Por lo que algunos métodos que utilizan el volumen libre son usados para tomar en cuenta el descenso en las constantes de terminación y propagación, debido a las limitaciones en la difusión.

El volumen libre se calcula como:

$$\nu_f = 0.025 + \alpha_p(T - T_{gp})\phi_p + \alpha_m(T - T_{gm})\phi_m + \alpha_s(T - T_{gs})\phi_s \quad (3.7)$$

En donde α_i es la diferencia de coeficientes de expansión térmica por encima y por debajo de la temperatura de transición vítrea T_{gi} y ϕ_i es la fracción volumétrica del componente i en la solución. Los índices p, m y s denotan al polímero, monómero y disolvente respectivamente.

Utilizando el volumen libre para calcular la constante de rapidez de terminación:

$$k_t = k_t^0 g_t \quad (3.8)$$

Donde k_t^0 es la constante a conversión 0 y g_t es el factor para el efecto gel.

$$g_t = \begin{cases} 0.10575e^{17.15\nu_f - 0.01715(T - 273.15)} & \nu_f > \nu_{ftc} \\ 0.23 \times 10^{-5}e^{75\nu_f} & \nu_f \leq \nu_{ftc} \end{cases} \quad (3.9)$$

Donde ν_{ftc} es el volumen libre crítico para la terminación en el cual la reacción empieza a ser controlada por la difusión y se calcula como:

$$\nu_{ftc} = 0.1856 - 0.2956 \times 10^{-3}(T - 273.15) \quad (3.10)$$

Además esta constante de terminación puede descomponerse en los siguientes términos [8]:

$$k_t = k_{td} + k_{tc} \quad (3.11)$$

En donde k_{tc} es la constante de terminación controlada por la reacción química. La mayoría de los valores reportados de k_t son valores de k_{tc} , porque la

reacción de terminación siempre es controlada por la difusión⁵. A conversiones bajas domina la difusión segmental, por lo tanto la constante de rapidez k_{tc} en realidad es la constante que tiene incorporada el efecto de la difusión segmental a bajas conversiones.

Y k_{td} es el término controlado por la difusión. Estos términos serán utilizados posteriormente para los balances de materia.

3.1.7. Modelamiento del efecto de la temperatura de transición vítrea

Este efecto está relacionado con las reacciones de propagación y, al igual que al efecto Trommsdorff, se le aplica una correlación de volumen libre.

$$k_t = k_p^0 g_p \quad (3.12)$$

Donde k_p^0 es la constante a conversión 0 y g_p es el factor para el efecto de la temperatura vítrea.

$$g_p = \begin{cases} 1 & \nu_f > \nu_{fpc} \\ 7.1 \times 10^{-5} e^{171.53\nu_f} & \nu_f \leq \nu_{fpc} \end{cases} \quad (3.13)$$

Donde ν_{fpc} es el volumen libre crítico para la propagación, en el cual la reacción empieza a ser controlada por la difusión y es igual a 0.05.

⁵Como se vio en la Sección 3.1.3.

3.2. Viscosidad

Como se ha visto en las secciones anteriores la viscosidad tiene un papel muy importante en las reacciones de polimerización, ya que afecta directamente al perfil de velocidades y a la transferencia de energía. Es por eso que es de gran interés conocer su valor a medida que la reacción avanza.

En este trabajo se utilizó la correlación propuesta por Baillagou y Soong [4], diseñada especialmente para mezclas de PMMA y MMA, modificada por Kim y Laurence [9] para tomar en cuenta el efecto del disolvente. Esta correlación considera al volumen libre, ya antes mencionado.

El volumen libre y la viscosidad del monómero se presenta de la siguiente forma:

$$\nu_{f_m} = 0.025 + \alpha_m(T - T_{gm}) \quad (3.14)$$

$$\eta_m = e^{2.303\left(-1 + \frac{0.115}{\nu_{f_m}}\right)} \quad (3.15)$$

Y la viscosidad de la mezcla:

$$\eta = \begin{cases} \eta_m + 0.6C_P^{1.4}e^{\frac{0.8}{\nu_f}} & C_P < 0.13 \\ \eta_m + 200C_P^{4.2}e^{\frac{0.8}{\nu_f}} & C_P > 0.13 \end{cases} \quad (3.16)$$

En donde C_P representa la concentración del polímero en g cm^{-3} .

3.3. Balances de materia y energía

3.3.1. Distribución de pesos moleculares

El peso molecular de un polímero y su distribución de pesos moleculares (MWD)⁶, junto con otras propiedades, afectan las propiedades mecánicas del polímero. La distribución de pesos moleculares es considerada como una de las variables más importantes para ser controlada en una polimerización industrial. Se puede calcular la distribución de pesos moleculares al resolver las ecuaciones del balance poblacional para las diferentes cadenas de polímero.

En la polimerización por radicales libres existen dos poblaciones de cadenas dentro del reactor:

- Cadenas de radicales o cadenas vivas
- Cadenas de polímero o cadenas muertas

El sistema de ecuaciones del balance poblacional constituye un número infinito de ecuaciones diferenciales, por lo que no es práctica su resolución. De ahí que los pesos moleculares promedio son usados como una estimación. Uno de los métodos más utilizados es el método de los momentos.

Existen dos diferentes tipos de pesos moleculares promedio:

Peso molecular promedio en número M_n Es el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra dividido por el nú-

⁶Por sus siglas en inglés, Molecular Weight Distribution

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

mero total de moléculas poliméricas en dicha muestra. Es un promedio aritmético.

Peso molecular promedio en peso M_w Considera el peso de unas cadenas poliméricas con respecto a las otras. Es un promedio ponderado.

Se puede encontrar la influencia de la temperatura, concentración de iniciador y concentración de monómero en el peso molecular [22]. El peso molecular promedio en número en un instante es:

$$M_n \sim \frac{r_p}{r_t} \propto \frac{k_p}{(k_d k_t)^{\frac{1}{2}}} I^{\frac{1}{2}} M \quad (3.17)$$

$$M_n \approx e^{-\frac{E_A}{RT}} I^{\frac{1}{2}} M \quad (3.18)$$

Considerando que la energía de activación aparente es de aproximadamente $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ y comparando la ecuación (3.18) con la ecuación (3.5) se observa que las influencias de la temperatura y concentración del iniciador afectan de maneras distintas al peso molecular y a la rapidez de polimerización. A medida que aumenta la temperatura y la concentración de iniciador, incrementa la rapidez de polimerización, pero se reduce el peso molecular del polímero. Por lo que en la práctica, se debe de considerar si beneficiar a la producción (afectada por la rapidez de polimerización) o a la calidad de producto (dependiente del peso molecular).

3.3.2. Método de los momentos

El k -ésimo momento se obtiene de la siguiente manera: Para las cadenas vivas:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n^* \quad (3.19)$$

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

y para las cadenas muertas:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (3.20)$$

Son de interés los momentos $k = 0, 1$ y 2 . Los momentos cero tienen un claro significado físico. Son las concentraciones de las cadenas vivas y cadenas muertas de polímero:

$$\lambda_0 = R^* \quad (3.21)$$

$$\mu_0 = P \quad (3.22)$$

Mientras que los momentos primeros representan sus concentraciones respecto al monómero.

$$\lambda_1 = M_0 x \quad (3.23)$$

$$\mu_1 = M_0 x \quad (3.24)$$

Los pesos moleculares promedio se definen como:

$$M_n = M_{WM} \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \quad (3.25)$$

$$M_w = M_{WM} \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} \quad (3.26)$$

3.3.3. Coeficiente global de transferencia de energía

Se decidió utilizar un coeficiente global de transferencia de energía constante. A pesar de que la viscosidad afecta la transferencia de energía (correlación de Sieder-Tate); se pretende que el reactor CSTR opere en conversiones en donde la viscosidad no implique un mayor problema en la transferencia de calor ⁷; por debajo del efecto Trommsdorf. En el caso del PFR se considera que no se tiene este problema por el mismo diseño del reactor.

⁷se observó en las simulaciones que la variación del número de Nusselt no era significativa

3.3.4. Reactor batch

Es indispensable el modelar un reactor por lotes (batch), ya que el modelo cinético y de viscosidad se comprobaran con experimentos en reactores batch (Sección 4.1 y 4.2). Los balances de materia para el iniciador, monómero, disolvente, radicales poliméricos y polímero formado son los siguientes [1]:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (3.27)$$

$$\frac{dM}{dt} = -2fk_d I - (k_p + k_{trm})M\lambda_0 \quad (3.28)$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_{trs}S\lambda_0 \quad (3.29)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d I - k_t\lambda_0^2 \quad (3.30)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_d I + k_p M\lambda_0 - k_t\lambda_0\lambda_1 + (k_{trm}M + k_{trs}S)(\lambda_0 - \lambda_1) \quad (3.31)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_d I + k_p M(\lambda_0 + 2\lambda_1) - k_t\lambda_0\lambda_2 + (k_{trm}M + k_{trs}S)(\lambda_0 - \lambda_2) \quad (3.32)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{1}{2}(k_t + k_{td})\lambda_0^2 + (k_{trm}M + k_{trs}S)\lambda_0 \quad (3.33)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_t\lambda_0 + k_{trm}M + k_{trs}S)\lambda_1 \quad (3.34)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{td}\lambda_0 + k_{trm}M + k_{trs}S)\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (3.35)$$

Y los de energía para la mezcla de reacción y el fluido de servicio (aceite térmico) son:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta H_r k_p M \lambda_0}{\rho_{\text{mix}} c_{p\text{mix}}} - \frac{UA(T - T_j)}{\rho_{\text{mix}} c_{p\text{mix}} V} \quad (3.36)$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{Q_j}{V_j}(T_{ej} - T_j) + \frac{UA(T - T_j)}{\rho_j c_{pj} V_j} \quad (3.37)$$

3.3.5. Reactor CSTR

Los balances de materia y energía son los siguientes; en los balances se considera el cambio en el volumen durante la reacción [2]:

$$\frac{dV}{dt} = Q_e \left(M_e \frac{M_{WM}}{\rho_m} + S_e \frac{M_{WS}}{\rho_s} \right) - Q + \left((2fk_d I + k_p + k_{trm} M \lambda_0) M_{WM} \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p} \right) \right) V \quad (3.38)$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e I_e - Q I) - k_d I - \frac{I}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.39)$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e M_e - Q M) - \{2fk_d I + (k_p + k_{trm}) M \lambda_0\} - \frac{M}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.40)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e S_e - Q S) - k_{trs} S \lambda_0 - \frac{S}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.41)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e \lambda_{0e} - Q \lambda_0) + 2fk_d I - k_t \lambda_0^2 - \frac{\lambda_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.42)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e \lambda_{1e} - Q \lambda_1) + 2fk_d I + k_p M \lambda_0 - k_t \lambda_0 \lambda_1 + (k_{trm} M + k_{trs} S) (\lambda_0 - \lambda_1) - \frac{\lambda_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.43)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e \lambda_{2e} - Q \lambda_2) + 2fk_d I + k_p M (\lambda_0 + 2\lambda_1) - k_t \lambda_0 \lambda_2 + (k_{trm} M + k_{trs} S) (\lambda_0 - \lambda_2) - \frac{\lambda_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.44)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e \mu_{0e} - Q \mu_0) + \frac{1}{2} (k_t + k_{td}) \lambda_0^2 + (k_{trm} M + k_{trs} S) \lambda_0 - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.45)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e \mu_{1e} - Q \mu_1) + (k_t \lambda_0 + k_{trm} M + k_{trs} S) \lambda_1 - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.46)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \frac{1}{V} (Q_e \mu_{2e} - Q \mu_2) + (k_{td} \lambda_0 + k_{trm} M + k_{trs} S) \lambda_2 + k_{tc} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.47)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_e T_e - Q T}{V} - \frac{\Delta H_r k_p M \lambda_0}{\rho_{\text{mix}} c_{p\text{mix}}} - \frac{U A (T - T_j)}{\rho_{\text{mix}} c_{p\text{mix}} V} \quad (3.48)$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{Q_j}{V_j} (T_{ej} - T_j) + \frac{U A (T - T_j)}{\rho_j c_{pj} V_j} \quad (3.49)$$

3.3.6. Reactor PFR

A diferencia de los otros dos reactores anteriores (en los que se estudia el comportamiento dinámico), en el reactor PFR se estudia el comportamiento espacial, en estado estacionario. A continuación se presentan los balances de materia y energía para el reactor tubular, en el siguiente balance se considera que a medida que la polimerización avanza la velocidad del fluido cambia [5]:

$$\frac{dv}{dz} = \lambda_1 \frac{k_t \lambda_0 + k_{trm} M + k_{trs} S}{\rho_m} - \frac{\frac{1}{2}(k_t + k_{td}) \lambda_0^2 + (k_{trm} M + k_{trs} S) \lambda_0}{\rho_p} \quad (3.50)$$

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{1}{v} k_d I - \frac{I}{u} \frac{du}{dz} \quad (3.51)$$

$$\frac{dM}{dz} = \frac{1}{v} \{-2f k_d I + (k_p + k_{trm}) M \lambda_0\} - \frac{M}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.52)$$

$$\frac{dS}{dz} = -\frac{1}{v} k_{trs} S \lambda_0 - \frac{S}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.53)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dz} = \frac{1}{v} \{2f k_d I - k_t \lambda_0^2\} - \frac{\lambda_0}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.54)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dz} = \frac{1}{v} \{2f k_d I + k_p M \lambda_0 - k_t \lambda_0 \lambda_1 + (k_{trm} M + k_{trs} S)(\lambda_0 - \lambda_1)\} - \frac{\lambda_1}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.55)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dz} = \frac{1}{v} \{2f k_d I + k_p M (\lambda_0 + 2\lambda_1) - k_t \lambda_0 \lambda_2 + (k_{trm} M + k_{trs} S)(\lambda_0 - \lambda_2)\} - \frac{\lambda_2}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.56)$$

$$\frac{d\mu_0}{dz} = \frac{1}{v} \left\{ \frac{1}{2} (k_t + k_{td}) \lambda_0^2 + (k_{trm} M + k_{trs} S) \lambda_0 \right\} - \frac{\mu_0}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.57)$$

$$\frac{d\mu_1}{dz} = \frac{1}{v} (k_t \lambda_0 + k_{trm} M + k_{trs} S) \lambda_1 - \frac{\mu_1}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.58)$$

$$\frac{d\mu_2}{dz} = \frac{1}{v} \{(k_{td} \lambda_0 + k_{trm} M + k_{trs} S) \lambda_2 + k_{tc} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2)\} - \frac{\mu_2}{v} \frac{dv}{dz} \quad (3.59)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{v} \left\{ \frac{-\Delta H_r k_p M \lambda_0}{\rho_{mix} c_{p_{mix}}} - \frac{2UA(T - T_j)}{\rho_{mix} c_{p_{mix}} V_0} \right\} \quad (3.60)$$

$$\frac{dT_j}{dz} = \frac{\frac{\pi}{4} D_e^2}{Q_j} \frac{2UA_j(T - T_j)}{\rho_j c_{p_j} V_j} \quad (3.61)$$

4 Resultados

Las simulaciones se realizaron utilizando el software Matlab. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se utilizó la función `ode15s`, ya que el sistema tiene cierta rigidez; una o más de las funciones involucradas cambian mucho más rápido con respecto de las otras, ver Anexo 7.2.

4.1. Verificación de los parámetros cinéticos

Para verificar que el modelo matemático es fidedigno, se simuló la polimerización encontrada en [22] y se comparó con los datos experimentales.

En la Figura 4.1 se muestra una polimerización en masa isotérmica (70 °C) con 0.5 % peso de iniciador AIBN. Los puntos azules representan los datos experimentales, mientras las líneas representan los resultados arrojados mediante la simulación. La línea roja representa la simulación con una eficiencia de iniciador igual a 0.5 mientras que la línea café y negra representan una eficiencia de 0.2 y 0.18 respectivamente. El coeficiente de determinación R^2 es de 0.995 para una eficiencia en el iniciador de 0.18, por lo que se puede decir que este modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales.

4 Resultados

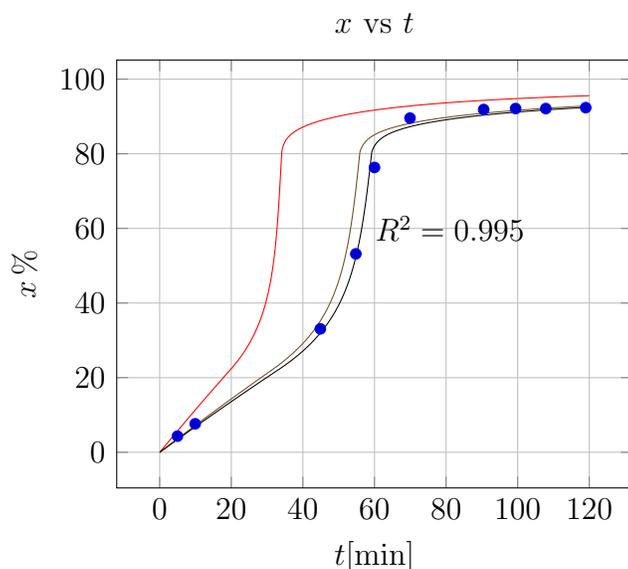


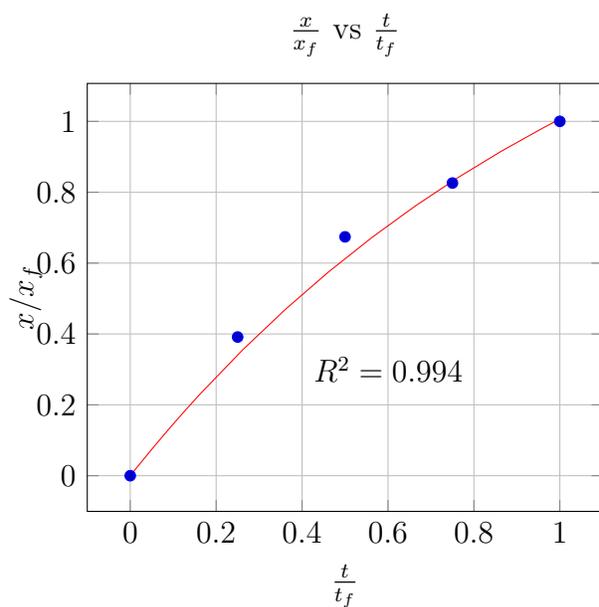
Figura 4.1: Conversión contra tiempo de una polimerización en masa de MMA con 0.5 % peso de iniciador AIBN a 70°C.

También se obtuvieron datos experimentales¹ de la polimerización en masa y en solución con otro iniciador (Trigonox 25) y se presentan en la Figura 4.2. En esta figura se aprecia que las simulaciones se ajustan para las diferentes concentraciones de solución. En esta ocasión la eficiencia del iniciador utilizada también fue de 0.18.

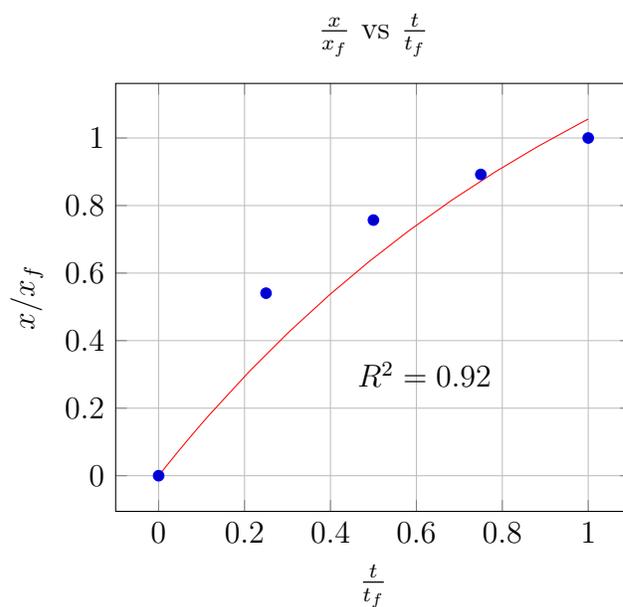
Conviene destacar que la eficiencia igual a 0.18 se ajusta a los dos datos experimentales de diferentes fuentes, por lo tanto se decidió utilizarla para las simulaciones posteriores.

¹Proporcionados por la empresa PLASTIGLAS S.A. de C.V, Septiembre 2013. Las gráficas se muestran de manera adimensional debido a restricciones de secrecía.

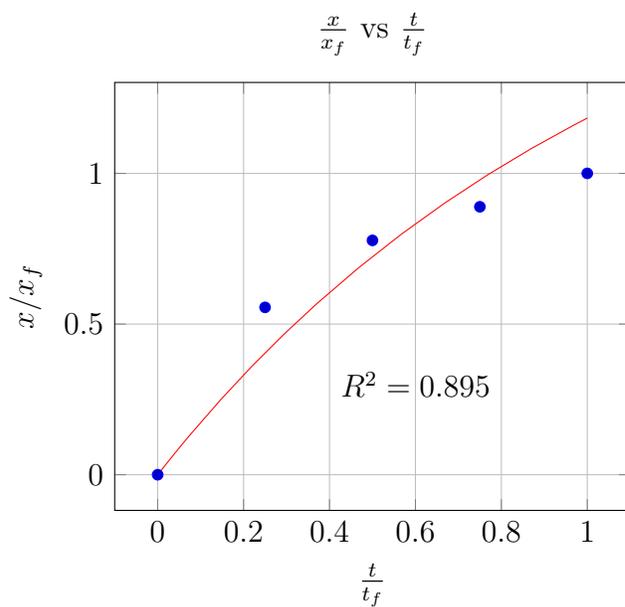
4 Resultados



(a) 0% peso tolueno



(b) 15% peso tolueno



(c) 30% peso tolueno

Figura 4.2: Conversión contra tiempo de una polimerización de MMA con 0.2 g L^{-1} de iniciador Trigonox 25 a 80°C .

4.2. Verificación del modelo para la viscosidad

En el mismo experimento que la Figura 4.2 se tomaron mediciones de la viscosidad y se muestran en la Figura 4.3 (puntos azules). Se utilizó el modelo (línea roja) para la viscosidad de Kim y Laurence [9], descrito en la sección 3.2. Se observa que el modelo no se ajusta a los datos experimentales por lo que se tratara de hacer un mejor ajuste cuando se tengan los mismos.

4.3. Simulaciones CSTR

Ya que se verificó el modelo cinético ², se corrieron varias simulaciones para observar cómo se comporta el sistema ante cambios en las condiciones de reacción. Las condiciones que se cambiaron fueron:

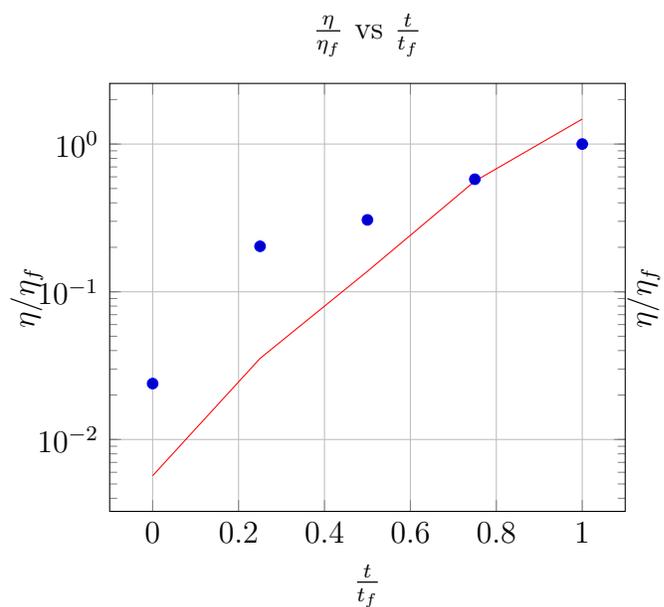
- Cantidad de disolvente. Figura 4.5
- Cantidad de iniciador. Figura 4.6
- Temperatura de entrada. Figura 4.7
- Flujo de alimentación. Figura 4.8

Y las variables que son más interesantes de seguir son:

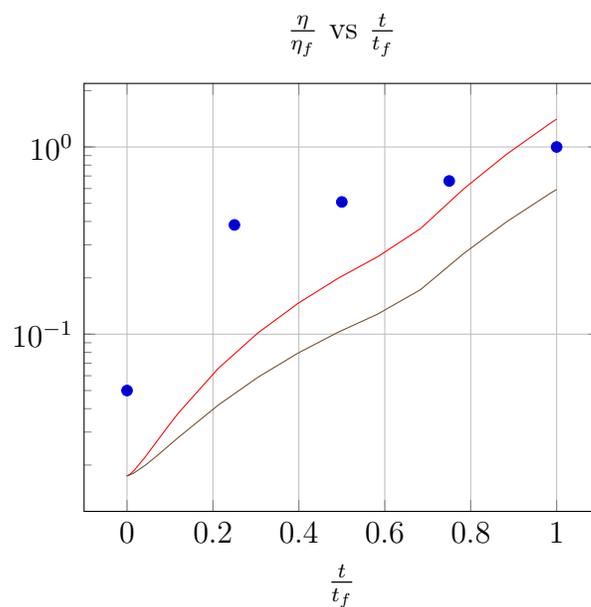
- Conversión. (a)
- Peso molecular. (b)

²Aunque el modelo de la viscosidad no se ajustó a los datos experimentales, se presenta en las simulaciones para observar el cambio de la viscosidad durante la polimerización.

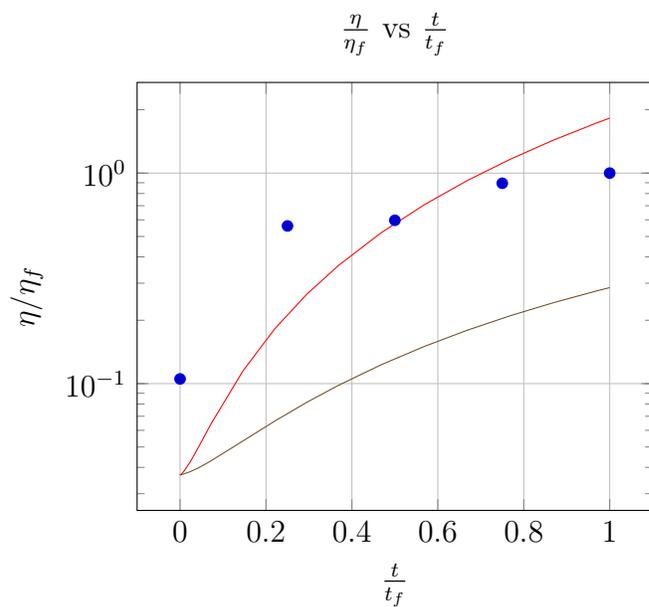
4 Resultados



(a) 0 % peso Tolueno



(b) 15 % peso Tolueno



(c) 30 % peso Tolueno

Figura 4.3: Viscosidad contra tiempo en una polimerización de MMA con 0.2 g L^{-1} de iniciador Trigonox 25 a 80°C .

4 Resultados

- Temperatura del reactor. (c)
- Viscosidad. (d)

Se eligió un caso base para modificar sus condiciones de operación, Figura 4.4. El caso base junto con las modificaciones y valores finales se encuentran en el Cuadro 4.1. El iniciador empleado para todos los casos fue Trigonox 23. Y se tiene un aceite térmico como servicio a 75 °C con un flujo de $2.92 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ para controlar la temperatura en el reactor.

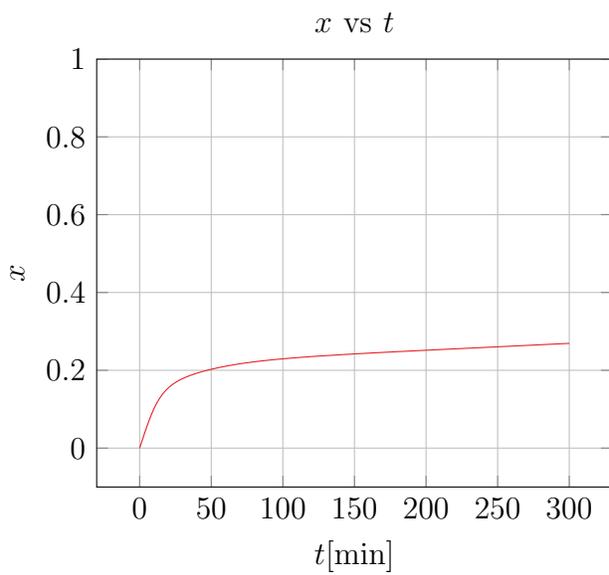
Cuadro 4.1: Simulaciones realizadas para el reactor CSTR

Caso	Figura	Alimentación [kg h ⁻¹]	T_e [°C]	% Disolvente ($\frac{v}{v}$)	I[ppm]	x	M_w [g mol ⁻¹]	η [cP]
CSTRb	4.4	3.5	80	20	600	0.27	2.42×10^5	66
CSTRs0	4.5	3.5	80	0	600	0.95	1.01×10^5	2.92×10^{10}
CSTRs15	4.5	3.5	80	15	600	0.3	2.56×10^5	120
CSTRs30	4.5	3.5	80	30	600	0.21	2.11×10^5	20
CSTRi200	4.6	3.5	80	20	200	0.12	3.41×10^5	4
CSTRi800	4.6	3.5	80	20	800	0.34	2.2×10^5	288
CSTRi1200	4.6	3.5	80	20	1200	0.89	7.78×10^4	7.2×10^{12}
CSTRt50	4.7	3.5	50	20	600	0.23	2.66×10^5	41
CSTRt100	4.7	3.5	100	20	600	0.29	2.24×10^5	76
CSTRf2	4.8	2	80	20	600	0.38	3.02×10^5	660
CSTRf5	4.8	5	80	20	600	0.24	2.18×10^5	32

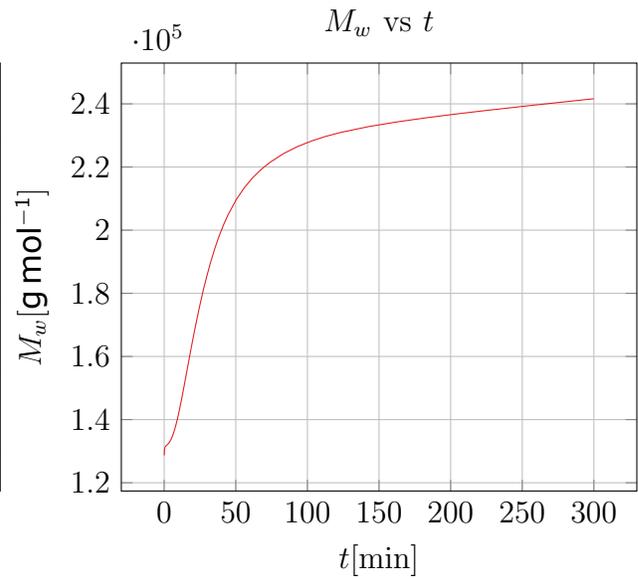
4.3.1. Disolvente

En la Figura 4.5 se muestran las simulaciones con diferentes cantidades de disolvente. Se observa que en una polimerización en masa (0% de solvente) la reacción alcanza una alta conversión, pero con un gran incremento en la temperatura del reactor (de más de 100 °C) y en la viscosidad (aumenta cerca de 10 órdenes de magnitud), además el peso molecular decae; efecto gel. Estos resultados no son deseados ya que un alto incremento en la tempera-

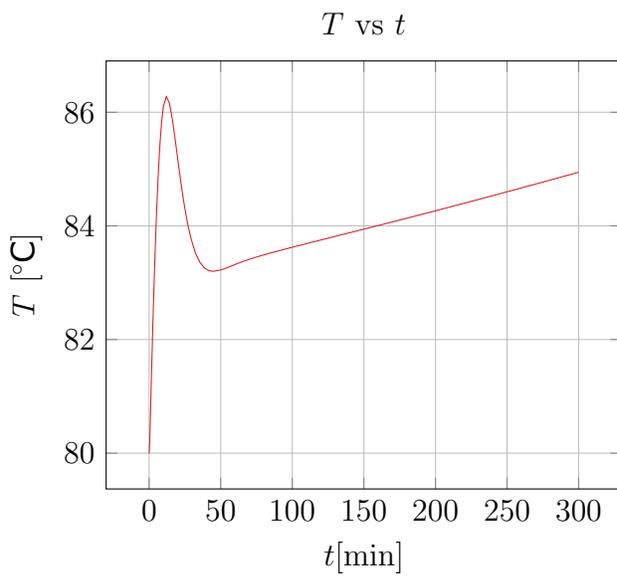
4 Resultados



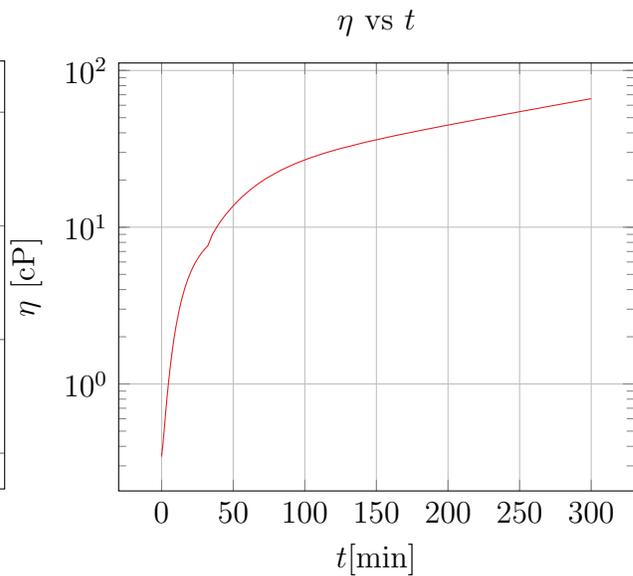
(a) Conversión



(b) Peso Molecular



(c) Temperatura



(d) Viscosidad

Figura 4.4: Simulación de un caso base

4 Resultados

tura del reactor es sumamente peligroso, así como un gran aumento en la viscosidad podría resultar en un bloqueo en la salida del reactor o que el aspa del reactor no pueda girar, inutilizando el reactor y deteniendo el proceso.

A medida que se agrega más disolvente se observa cómo la conversión, peso molecular, temperatura y viscosidad disminuyen. Por lo que el disolvente es de gran ayuda para atenuar el efecto gel, porque reduce la viscosidad. Aunque si se agrega una cantidad excesiva de disolvente se obtiene una baja conversión y se tendría que remover una gran cantidad de disolvente en el devolatizador.

4.3.2. Iniciador

El efecto del iniciador es muy fuerte en la conversión, como se aprecia en la Figura 4.6 (a) a medida que se agrega iniciador la conversión aumenta. En el caso de una cantidad de iniciador de 1200 ppm (línea morada) se puede observar que alrededor de los 90 minutos la polimerización empieza a ser inestable y se presenta el efecto gel.

También se observa que al aumentar la cantidad de iniciador el peso molecular disminuye (b), ya que un incremento en el iniciador promueve la formación de nuevas cadenas de polímero, no su crecimiento.

Por lo tanto, la cantidad correcta de iniciador es muy importante, debido a que además de afectar la producción (conversión), afecta la calidad del producto (Peso Molecular). El efecto en el peso molecular puede ser atenuado con la ayuda de agentes de transferencia.

4 Resultados

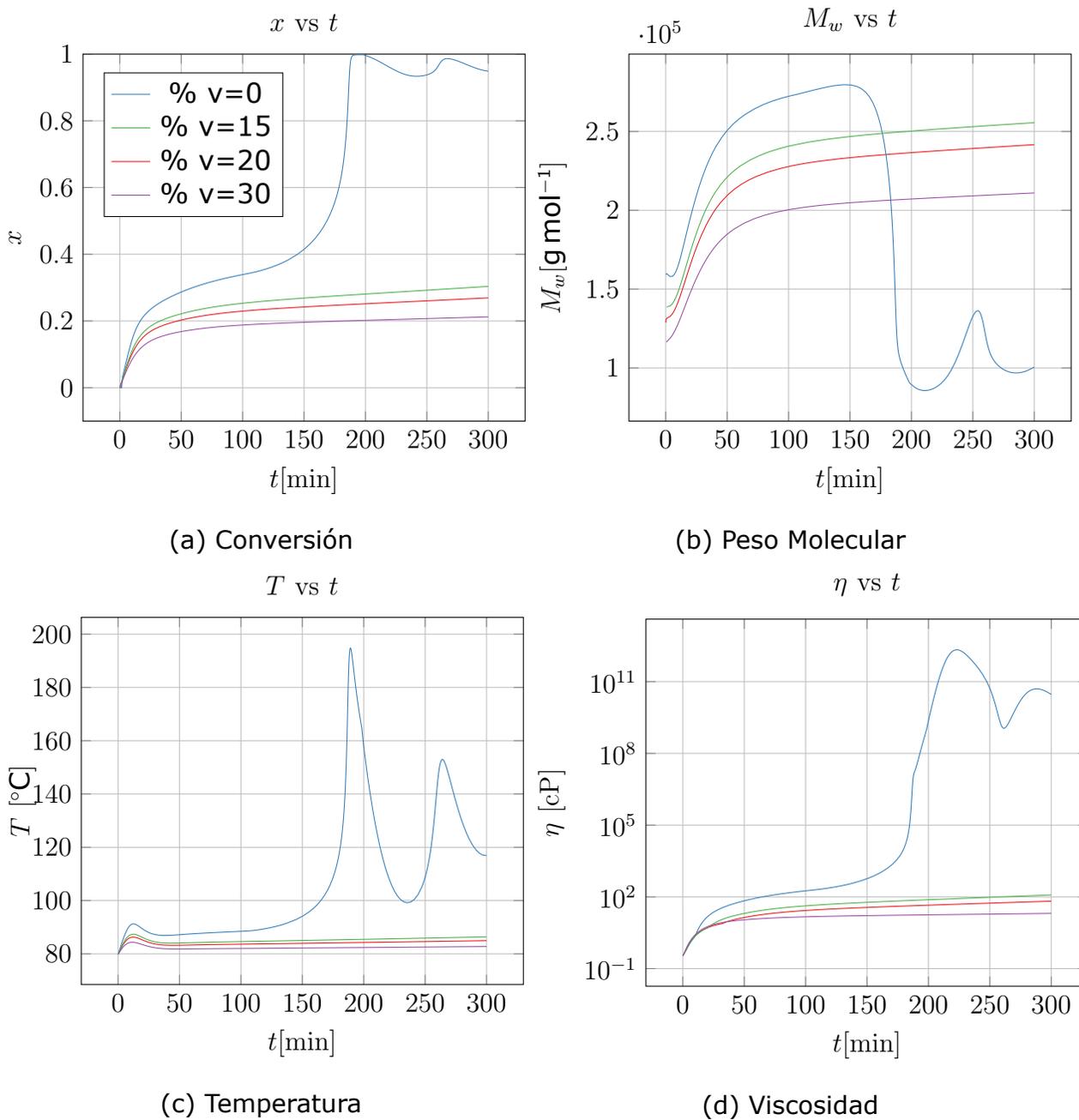
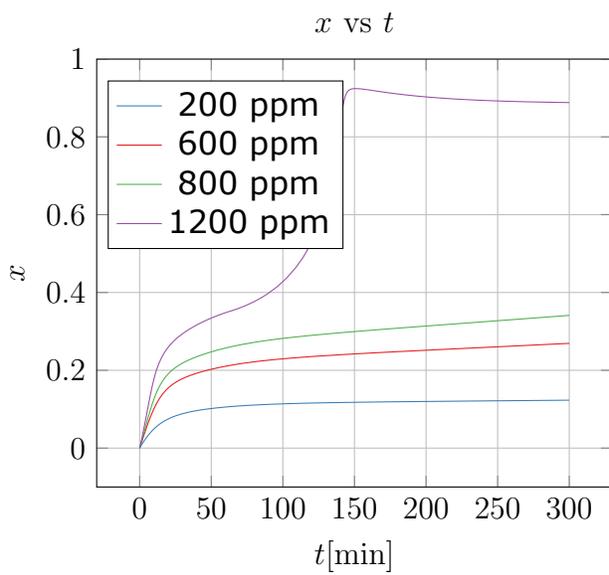
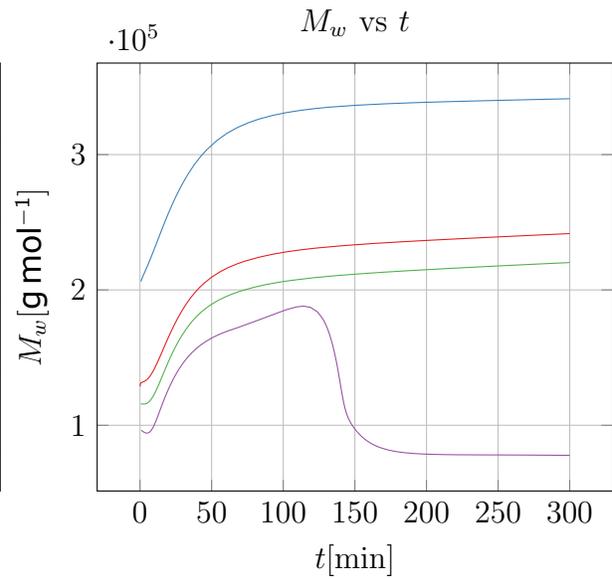


Figura 4.5: Cambio en la cantidad de disolvente

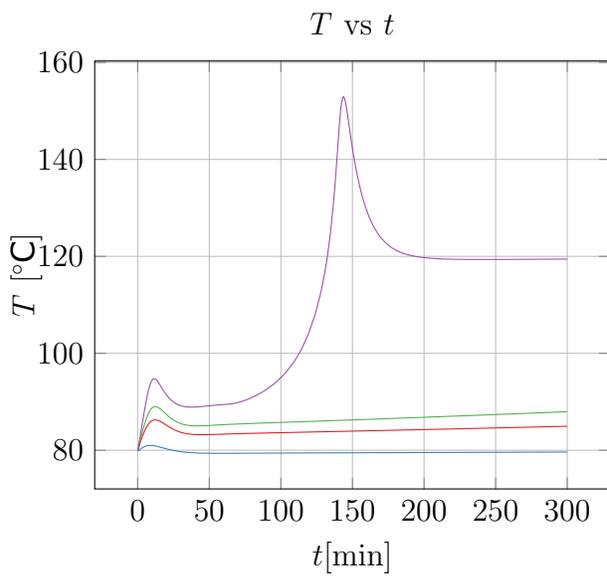
4 Resultados



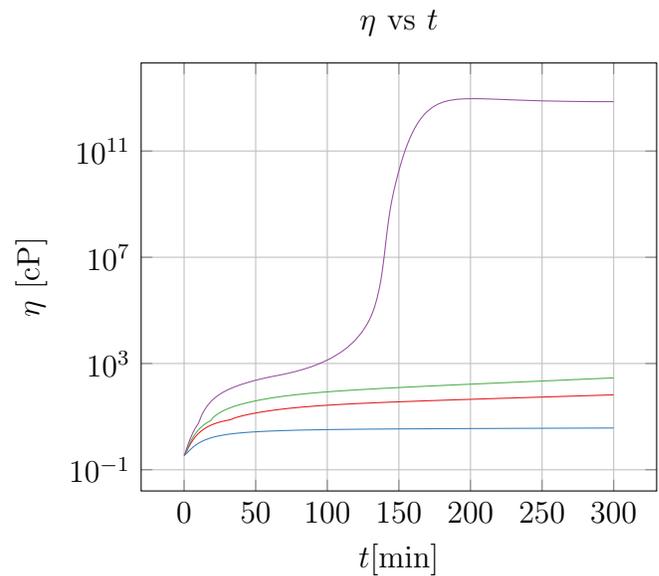
(a) Conversión



(b) Peso Molecular



(c) Temperatura



(d) Viscosidad

Figura 4.6: Cambio en la cantidad de iniciador

4.3.3. Temperatura de alimentación

Al variar la temperatura de entrada se observa un cambio en la conversión, Figura 4.7, aunque no se aprecia un cambio muy marcado; por ejemplo a una temperatura de entrada de 50 °C la conversión alcanzada es de alrededor de 0.23, mientras a 80 °C es de 0.27. Esto se debe a que la temperatura en el reactor no es muy diferente en los 3 casos (c), porque se utiliza un aceite térmico a 75 °C en la chaqueta del reactor, precisamente para controlar la temperatura en el interior y no se presente la autoaceleración.

En el caso del peso molecular tampoco se nota un gran cambio, ya que estos cambios se producen cuando la temperatura en interior reactor aumenta drásticamente.

Con estas simulaciones se observa la importancia del servicio en el proceso, la temperatura dentro del reactor es controlada debido a este. Posteriormente se analizara un caso en donde se presenta un problema con el aceite térmico, Sección 4.5.

4.3.4. Tiempo de residencia

En la Figura 4.8 (a) se puede observar el efecto en variar la alimentación en la polimerización, en el caso de un flujo de entrada de 5 y 3.5 kg h⁻¹ (tiempo de residencia de 23.4 minutos y 33.4 minutos respectivamente) no se nota un gran efecto en la conversión, pero en el caso de 2 kg h⁻¹ (tiempo de residencia de 59 minutos) se aprecia que la reacción está a punto de volverse inestable.

4 Resultados

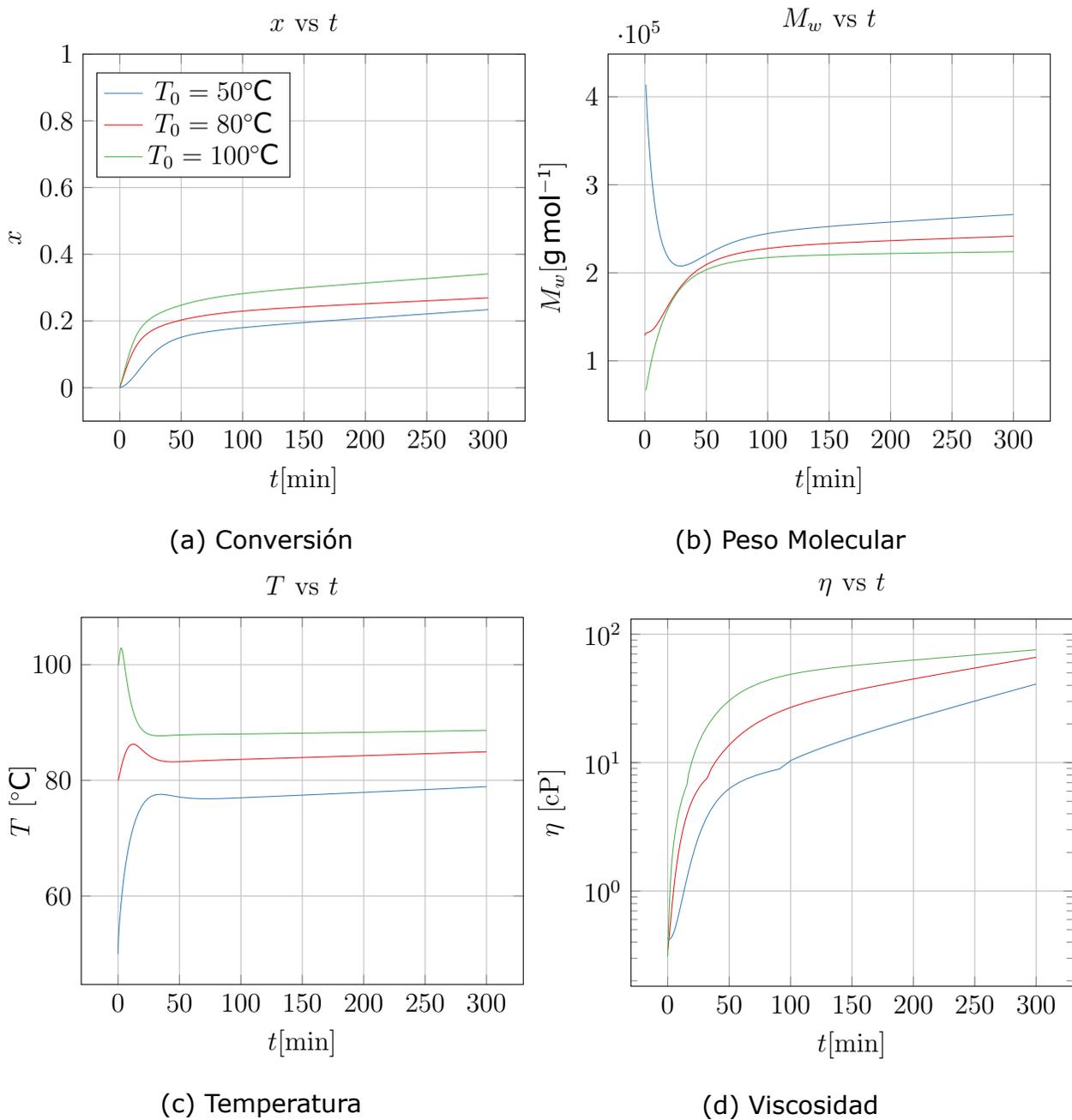


Figura 4.7: Cambio en la temperatura de entrada

4 Resultados

En este caso, como se tiene una cantidad de iniciador baja (600 ppm), el efecto del tiempo de residencia no es tan notorio. En contraste, con una mayor cantidad de iniciador y un cambio repentino en el flujo de alimentación, dígase por un fallo en la bomba, el efecto gel podría presentarse hasta con variaciones de flujo menos significativas. En conclusión es de suma importancia realizar este tipo de simulaciones para observar como se comportara el sistema.

4.4. Optimización CSTR

Con la ayuda de herramientas computacionales es menos complicado resolver un problema de optimización. La optimización consiste en minimizar una función al elegir las mejores variables de decisión.

En el problema las variables de mayor interés es la conversión y el peso molecular, por lo que nuestra función a minimizar es la siguiente:

$$g = 2 \left(1 - \frac{M_w}{M_{w_{obj}}} \right)^2 + 0.5 \left(1 - \frac{x}{x_{obj}} \right)^2 \quad (4.1)$$

En este caso se considera que el peso molecular tiene mayor importancia, el valor de su peso en la función es de 2, mientras que el peso de la conversión es 0.5. En la ecuación (4.1) $M_{w_{obj}}$ y x_{obj} representan el peso molecular y la conversión que se desea obtener, en este caso 1.5×10^5 y 0.4.³ M_w y x son los valores obtenidos en el último minuto del modelo de la polimerización (300 min).

³se eligió ese peso molecular por las propiedades requeridas del polímero y esa conversión porque a una mayor conversión podría presentarse el efecto gel.

4 Resultados

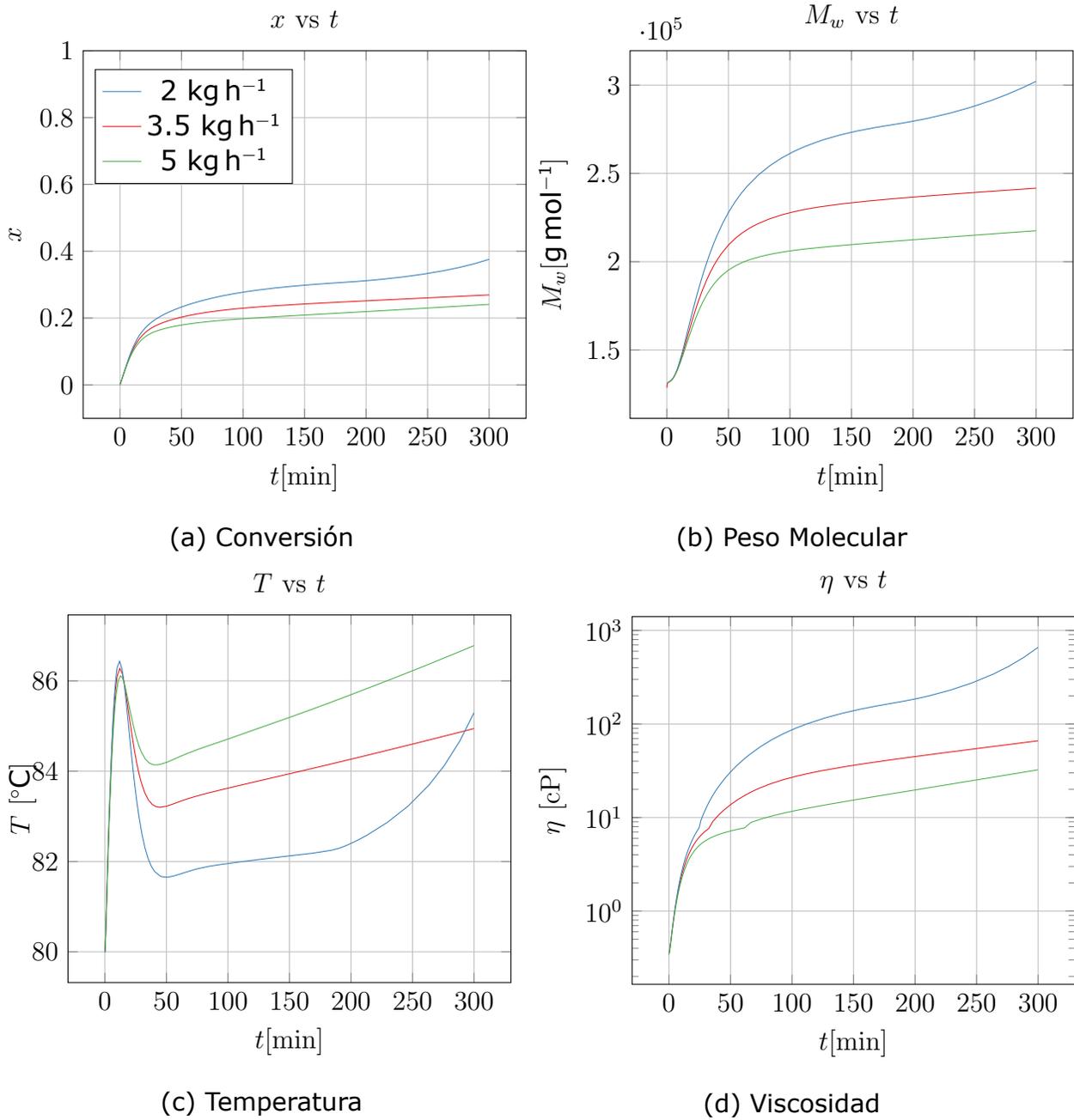


Figura 4.8: Cambio en el flujo de entrada

4 Resultados

El modelo de la polimerización en el CSTR consta de un sistema de ecuaciones diferenciales. La función $CSTR$ es la solución de este sistema de ecuaciones evaluadas a un tiempo determinado y tiene la siguiente forma:

$$CSTR(\vec{y}_0, t) = \vec{y} \quad (4.2)$$

El vector \vec{y}_0 es el vector de condiciones iniciales, sus elementos son⁴:

$$(M, I, S, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \mu_0, \mu_1, \mu_2, T, T_j, V)$$

En la optimización se consideró encontrar la mejor concentración de iniciador, temperatura de entrada al reactor, concentración de disolvente y flujo de entrada. La concentración del disolvente afecta directamente a M y S , mientras el flujo de entrada es un parámetro dentro del sistema de ecuaciones diferenciales.

El vector \vec{y} es la solución del sistema de ecuaciones diferenciales en el tiempo t y consta de los mismos elementos que \vec{y}_0 . M_w y x dependen de \vec{y} de la siguiente manera:

$$M_w = f(\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2)$$

$$x = f(M, I, S, \mu_0, T)$$

Consecuentemente la ecuación (4.2) se puede escribir de la siguiente forma:

$$CSTR(I_0, T_0, \%vol, Q_e, t) = (M_w, x) \quad (4.3)$$

El problema de optimización puede escribirse como⁵:

$$\min_{I_0, T_0, \%vol, Q_e} g(M_w, x) \quad (4.4)$$

⁴En el reactor CSTR se tienen además condiciones de entrada, en el modelo se consideró que los valores de las condiciones iniciales y de entrada son iguales.

⁵El tiempo deseado es un tiempo final fijo, por lo que se omite en la función.

4 Resultados

$$\min_{I_0, T_0, \%vol, Qe} g = f(I_0, T_0, \%vol, Qe) \quad (4.5)$$

Para resolver el problema de optimización se utilizó el software Matlab y el algoritmo de resolución empleado fue el algoritmo genético, ver Anexo 7.1. Este algoritmo necesita límites inferiores (lb) y superiores (ub); se emplearon los siguientes:

$$lb = [100 \text{ ppm}, 50 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \%, 2 \text{ kg h}^{-1}] \quad (4.6)$$

$$ub = [2000 \text{ ppm}, 100 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \%, 5 \text{ kg h}^{-1}] \quad (4.7)$$

Se utilizó un grid con una memoria disponible de 16 GB y el tiempo en encontrar la solución fue alrededor de 3 minutos. Después de 51 generaciones (iteraciones) el valor mínimo encontrado de g fue de 9.97×10^{-4} , los valores óptimos se presentan en el Cuadro 4.2.

Cuadro 4.2: Optimización CSTR

Figura	Q [kg h ⁻¹]	T _e [°C]	% Disolvente ($\frac{v}{v}$)	I[ppm]	x	M _w [g mol ⁻¹]	η [cP]
4.9	5	82	26.5	1243	0.38	1.59×10^5	706

La simulación obtenida se presenta en la Figura 4.9. La simulación arroja los resultados deseados, aunque no se debe olvidar que el reactor CSTR se encuentra acoplado con un reactor PFR; por lo que es probable que el valor del peso molecular cambie a la salida de éste.

4.5. Fallo en el aceite térmico

Además de realizar simulaciones de la polimerización, con estos modelos se pueden realizar otro tipo de análisis; por ejemplo uno de riesgo. A continuación se presenta un escenario en donde en el caso óptimo de CSTR (Figura

4 Resultados

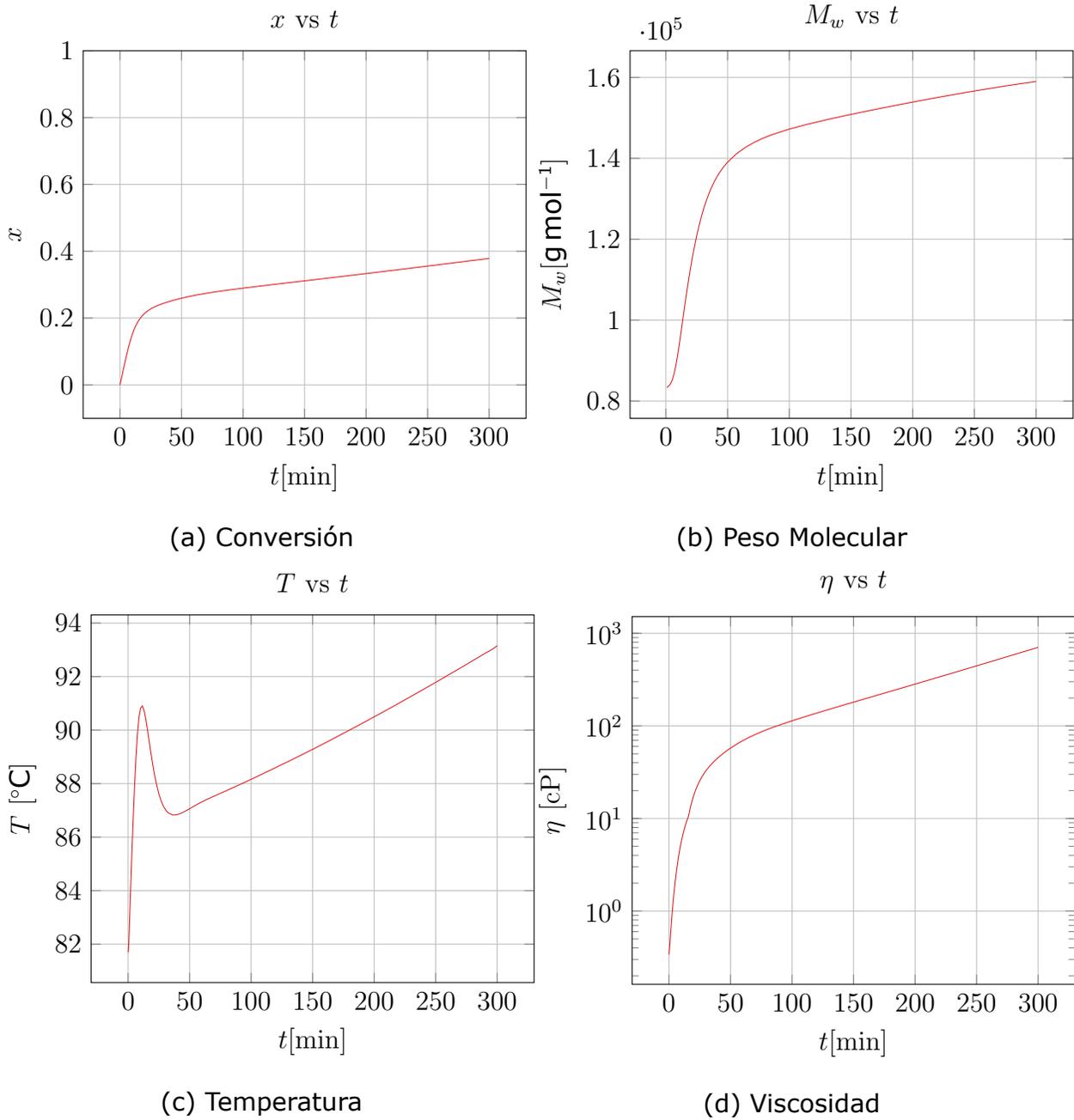


Figura 4.9: Optimización CSTR

4 Resultados

4.9) ocurre una falla en la bomba del aceite térmico a los 150 minutos, disminuyendo su flujo a un tercio (en todas las simulaciones anteriores el flujo del aceite térmico ha permanecido constante con un valor de $2.92 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

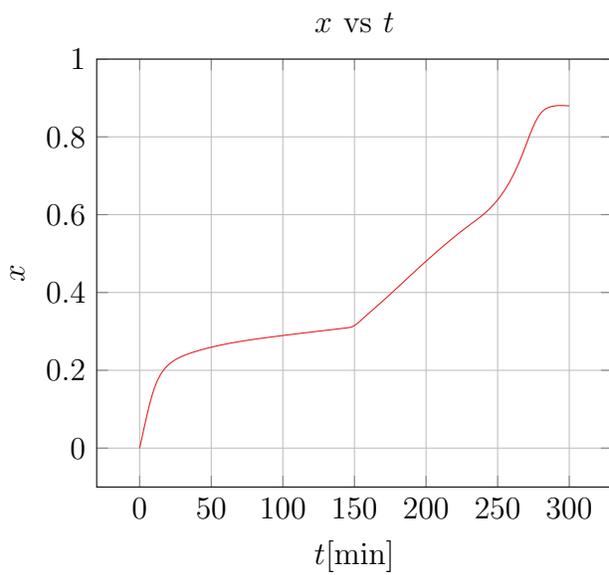
La simulación es presentada en la Figura 4.10. Se observa que al minuto 150 la reacción se empieza a disparar. Debido a que el aceite térmico ya no absorbe la misma cantidad de energía, la temperatura en el reactor aumenta considerablemente, en una hora aumenta 40°C . A medida que la conversión aumenta la viscosidad aumenta y el sistema sufre del efecto gel. Es improbable que a estas condiciones el reactor pueda trabajar, la salida del reactor posiblemente esté obstruida debido a la gran viscosidad. También se observa que el peso molecular promedio del polímero disminuyó considerablemente, afectando la calidad del polímero.

Con este caso se ejemplifica la importancia de los modelos matemáticos para la seguridad. Con su ayuda se pueden realizar análisis que pasaría si (*What if?*) o de otro tipo y tomar decisiones para que el sistema sea más seguro.

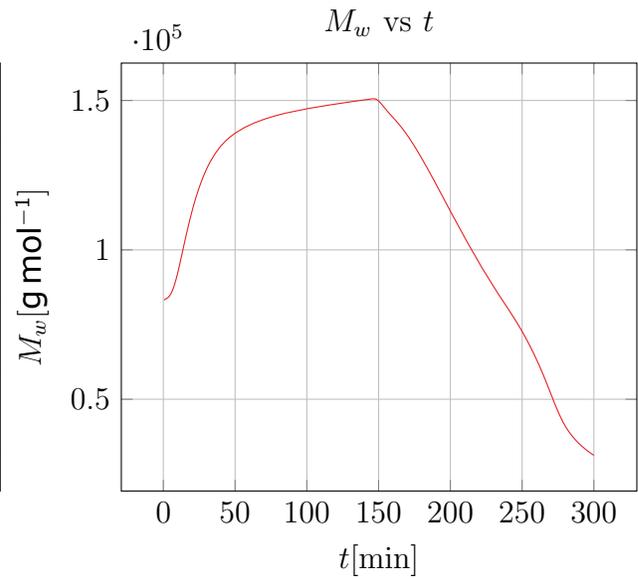
4.6. Simulaciones PFR

La polimerización continúa en el reactor PFR, por lo que las condiciones de entrada en el reactor PFR son las condiciones de salida del CSRT. En la Figura 4.11 se muestra la conversión alcanzada con el acoplamiento de los dos reactores, utilizando el caso óptimo en el CSTR. La conversión alcanzada en el segundo reactor es muy baja, esto se debe a que el iniciador que entró en el CSTR, Figura 4.12, se encuentra ya casi agotado cuando entra al PFR. La mayoría de las veces se adiciona a la mezcla una cantidad de iniciador antes

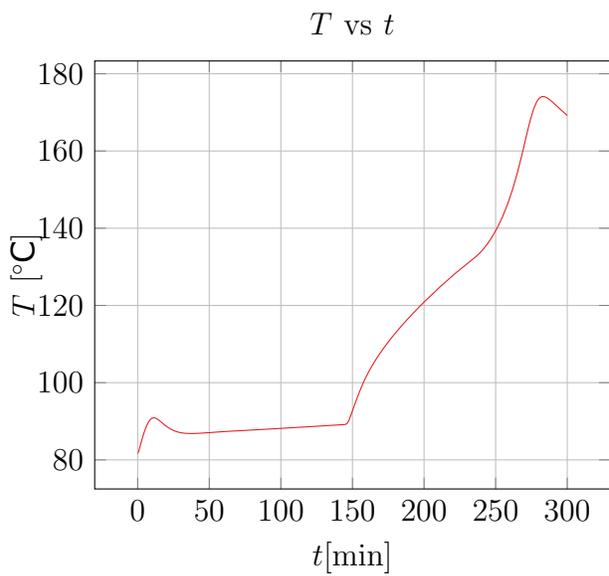
4 Resultados



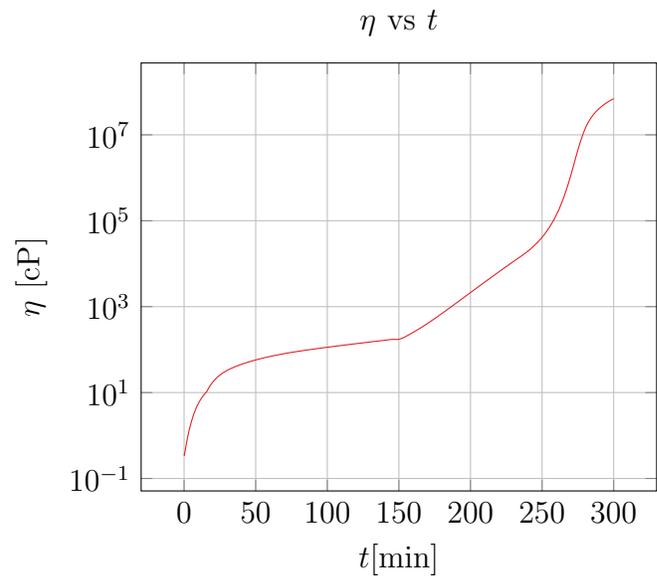
(a) Conversión



(b) Peso Molecular



(c) Temperatura



(d) Viscosidad

Figura 4.10: Fallo en la bomba del aceite térmico

4 Resultados

de entrar al PFR, también se puede agregar disolvente.

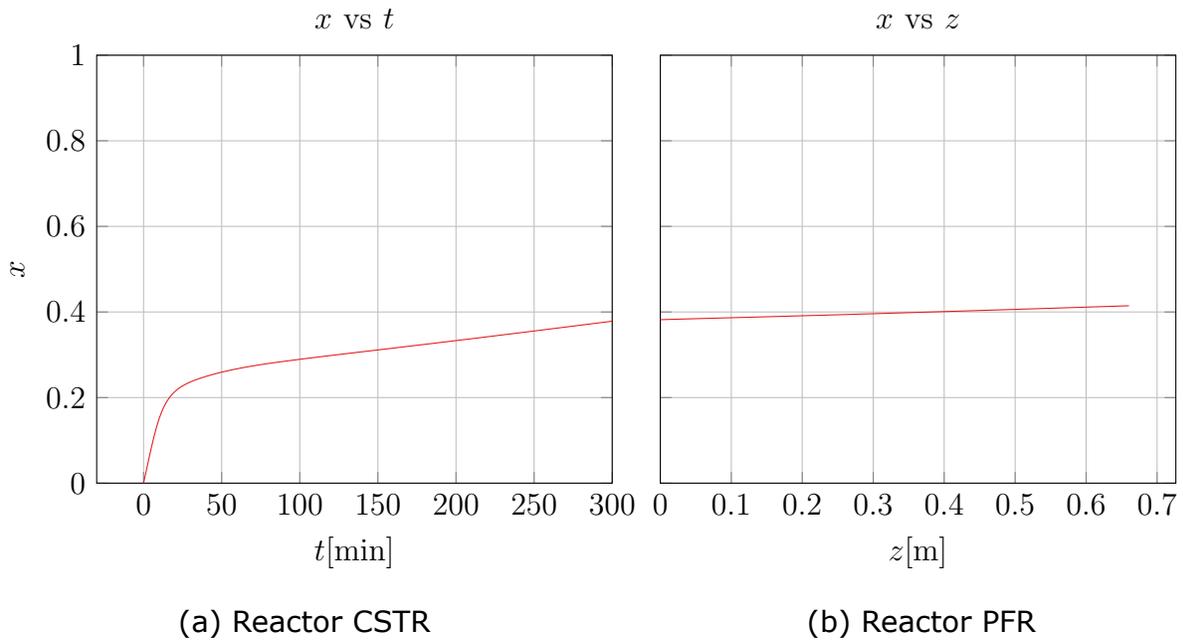


Figura 4.11: Conversión de reactores acoplados

4 Resultados

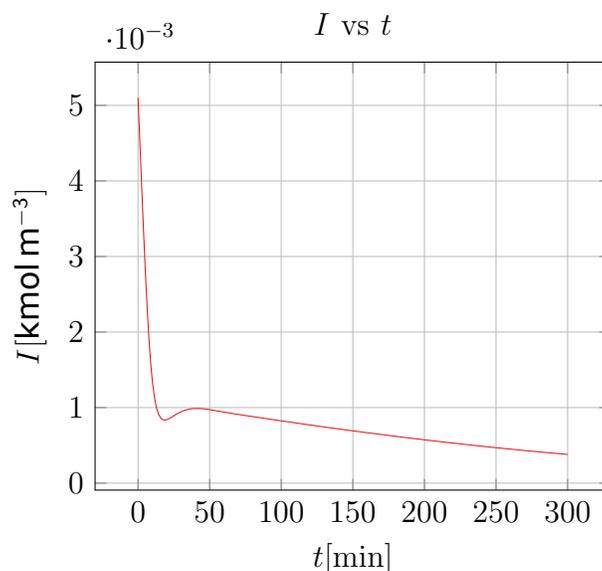


Figura 4.12: Dinámica de iniciador en el reactor CSTR

4.6.1. Efecto de iniciador

Se realizaron varias simulaciones para observar los efectos en la conversión al agregar más iniciador (Trigonox 23) a la carga del PFR. Los resultados se muestran en la Figura 4.13. Se observa que al aumentar la cantidad de iniciador la conversión mejora a lo largo del tubo, sin embargo se muestra un efecto negativo en el peso molecular.

La temperatura de la mezcla se ve disminuida a lo largo del reactor, ya que el aceite térmico está a una temperatura de 75 °C.

4.6.2. Efecto de Temperatura

El reactor PFR puede trabajar a una mayor temperatura que el reactor CSTR; en este caso se realizaron varias simulaciones suponiendo que se cuenta con

4 Resultados

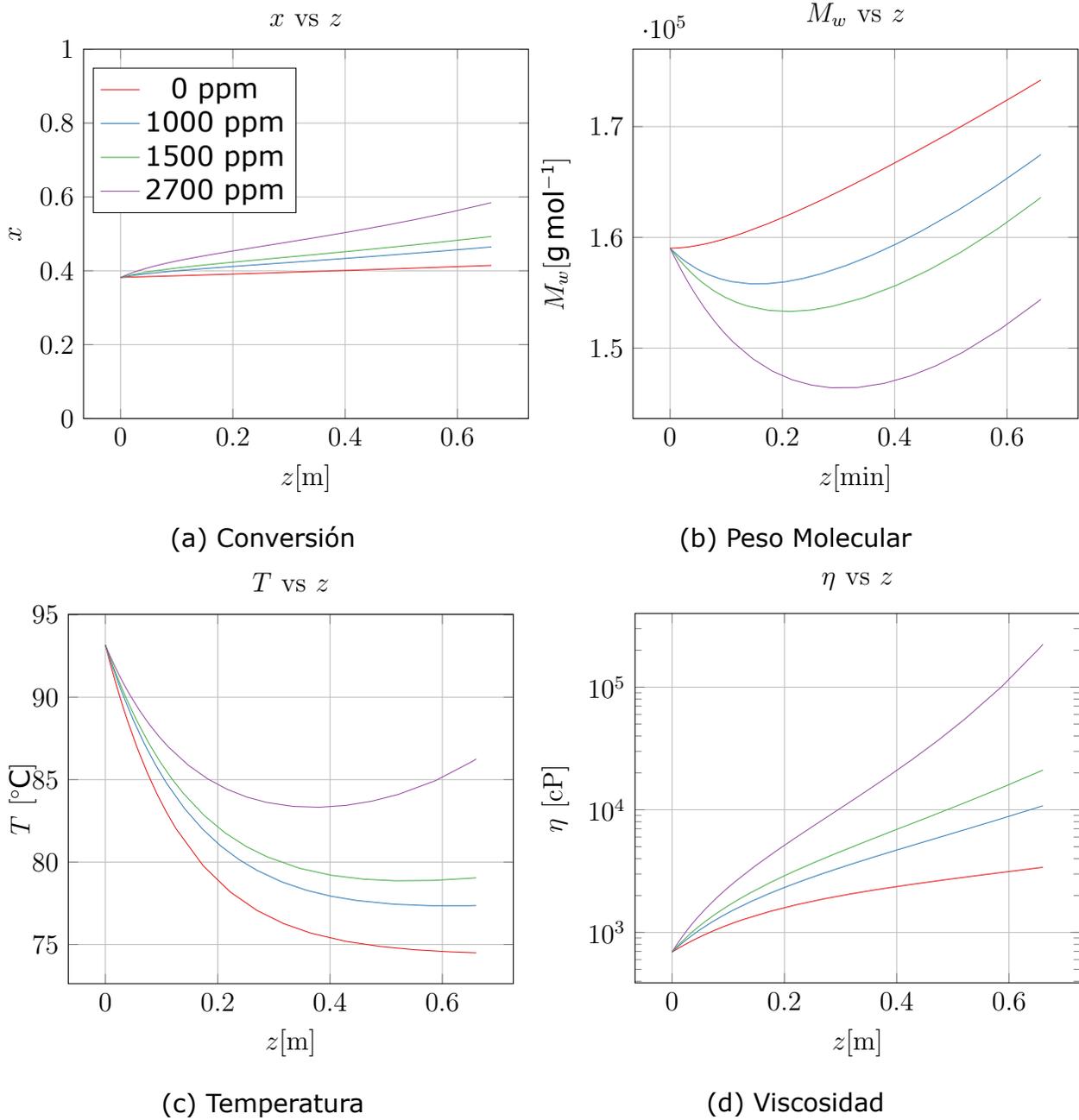


Figura 4.13: Efecto de iniciador en el reactor PFR

4 Resultados

aceite térmico a mayor temperatura, el flujo de aceite térmico se mantuvo constante a $2.92 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. La concentración de iniciador antes de entrar al PFR se consideró como 2700 ppm.

Las simulaciones se encuentran en la Figura 4.14. En esta figura se observa el efecto de la temperatura del aceite térmico sobre la temperatura del reactor. Al tener un servicio de mayor nivel de temperatura la temperatura del reactor aumenta por el balance de energía. También se puede apreciar cómo el peso molecular decae debido a los cambios de temperatura en el reactor, mientras que la viscosidad depende mayormente de la conversión.

En la conversión se aprecia un comportamiento curioso, ya que el caso que presentó mayor conversión no es el que utiliza el servicio con mayor temperatura, esto es debido al iniciador. En la Figura 4.15 se presenta la concentración del iniciador a lo largo del reactor. En los caso del aceite térmico a 110°C y 120°C la conversión aumenta más rápidamente pero se detiene alrededor de los 20 cm, por que el iniciador se agota. Mientras que a los 90°C el iniciador se consume a lo largo del reactor, dando oportunidad a que la reacción pueda continuar.

Con lo visto anteriormente conviene destacar la importancia de la temperatura de reacción, así como la concentración de iniciador empleada y la fuerte dependencia entre los dos reactores. Las condiciones de operación de los dos reactores dictarán la producción y la calidad de producto. En la siguiente sección se muestra la optimización de la planta para obtener el producto deseado.

4 Resultados

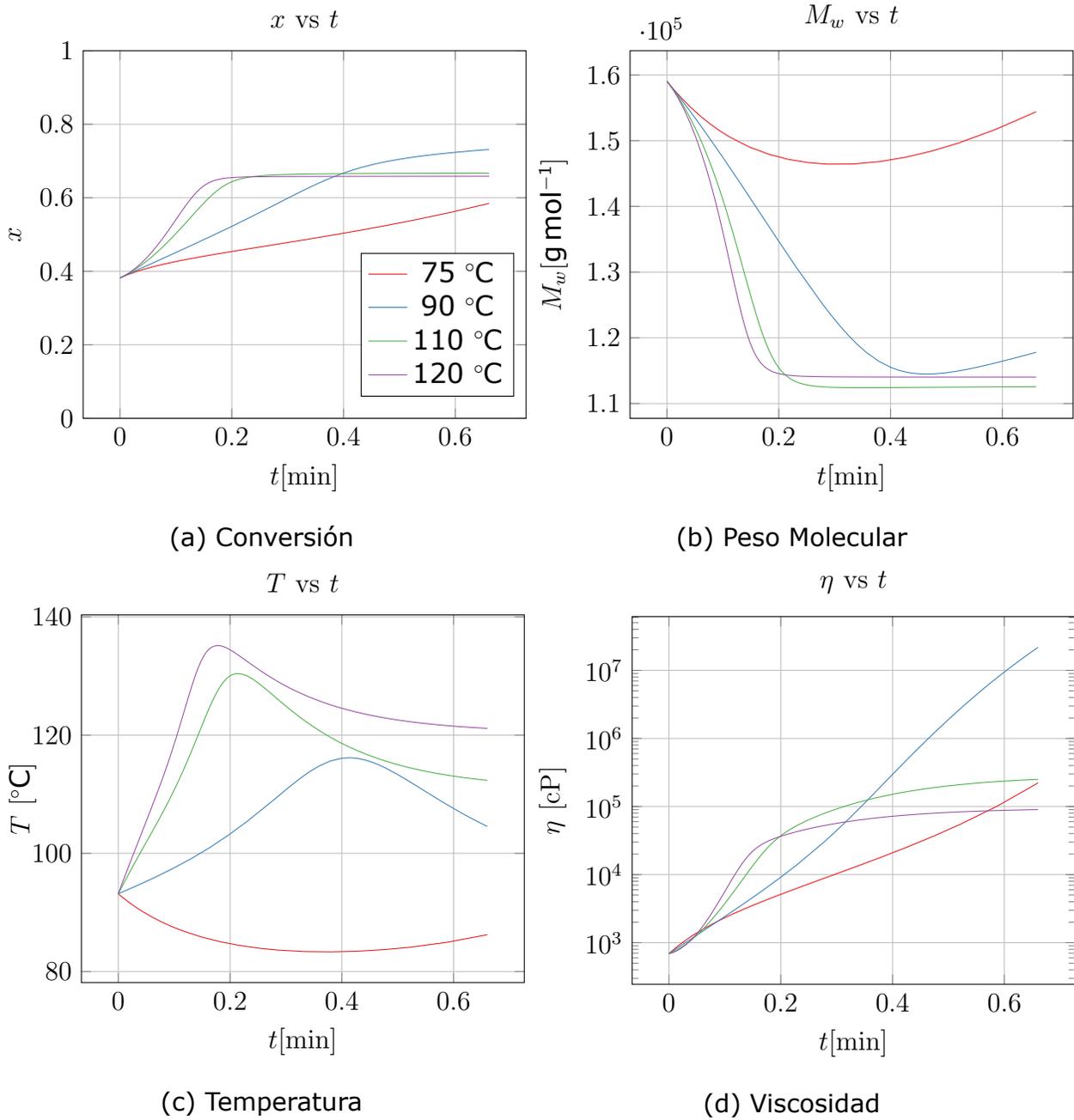


Figura 4.14: Efecto de la temperatura en el reactor PFR

4 Resultados

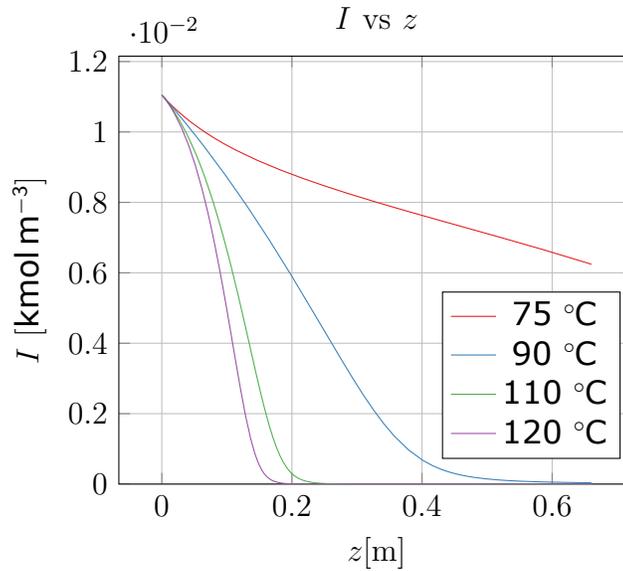


Figura 4.15: Iniciador en el reactor PFR

4.7. Optimización planta piloto

La optimización se realizó de manera semejante a la del CSTR, sólo que en este caso se acoplaron los dos modelos de los reactores; las condiciones finales del reactor CSTR son las condiciones iniciales en el reactor PFR. En esta ocasión la función a minimizar fue la siguiente:

$$g = 2 \left(1 - \frac{M_{w_2}}{M_{w_{obj}}} \right)^2 + 0.5 \left(1 - \frac{x_1}{x_{obj_1}} \right)^2 + \left(1 - \frac{x_2}{x_{obj_2}} \right)^2 \quad (4.8)$$

M_{w_2} es el peso molecular promedio a la salida del PFR mientras x_1 y x_2 son las conversiones alcanzadas en el CSTR y en el PFR respectivamente. El valor deseado del peso molecular promedio $M_{w_{obj}}$ es de 150 000, mientras que se espera que a la salida del reactor CSTR se tenga una conversión x_{obj_1} de 0.4 (para que la reacción sea estable y no se presente la autoaceleración) y la conversión final x_{obj_2} sea de 0.8.

4 Resultados

Los valores buscados fueron los mismos que en el problema de optimización anterior agregando la concentración de iniciador que se tendrá a la entrada del PFR y el nivel de temperatura del aceite térmico en el PFR. Nuevamente se empleó un algoritmo de resolución genético con los siguientes límites:

$$lb = [100 \text{ ppm}, 50 \text{ }^\circ\text{C}, 5 \%, 2 \text{ kg h}^{-1}, 1000 \text{ ppm}, 80 \text{ }^\circ\text{C}] \quad (4.9)$$

$$ub = [2000 \text{ ppm}, 100 \text{ }^\circ\text{C}, 30 \%, 5 \text{ kg h}^{-1}, 3000 \text{ ppm}, 100 \text{ }^\circ\text{C}] \quad (4.10)$$

Se empleó el mismo grid utilizado en la optimización CSTR, pero en este caso el tiempo para alcanzar la solución fue de alrededor de 3 horas. El valor mínimo para g fue de 0.0289 , después de 51 generaciones. Las condiciones óptimas se encuentran en el Cuadro 4.3 y las simulaciones se presentan en la Figura 4.16 y 4.17, en donde se puede observar la evolución de la polimerización en los dos reactores. En el CSTR de una manera dinámica y en el PFR se muestra a lo largo del reactor en el estado estacionario .

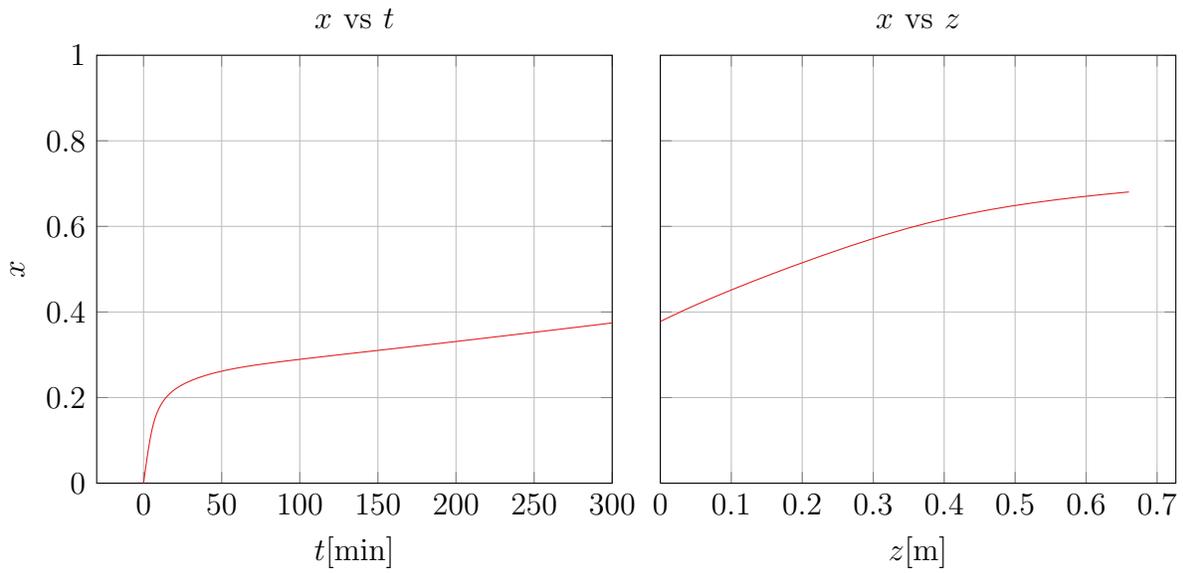
Cuadro 4.3: Optimización Planta piloto

Fig.	Q [kg h ⁻¹]	T _e [°C]	T _j [°C]	% Sol.($\frac{g}{g}$)	I ₁ [ppm]	I ₂ [ppm]	x	M _w [g mol ⁻¹]	η [cP]
4.16 y 4.17	5	90	92	26.68	1026	2126	0.68	1.29 × 10 ⁵	1.50 × 10 ⁶

En la Figura 4.16 se observa que no se alcanzaron los valores deseados, aunque son cercanos. Para lograr una mayor conversión, es necesario agregar más iniciador, esto consecuentemente alejaría al polímero aún más del peso molecular objetivo; al agregar más iniciador el peso molecular se vería afectado. Por lo que la optimización arrojó los valores más cercanos a nuestro objetivo.

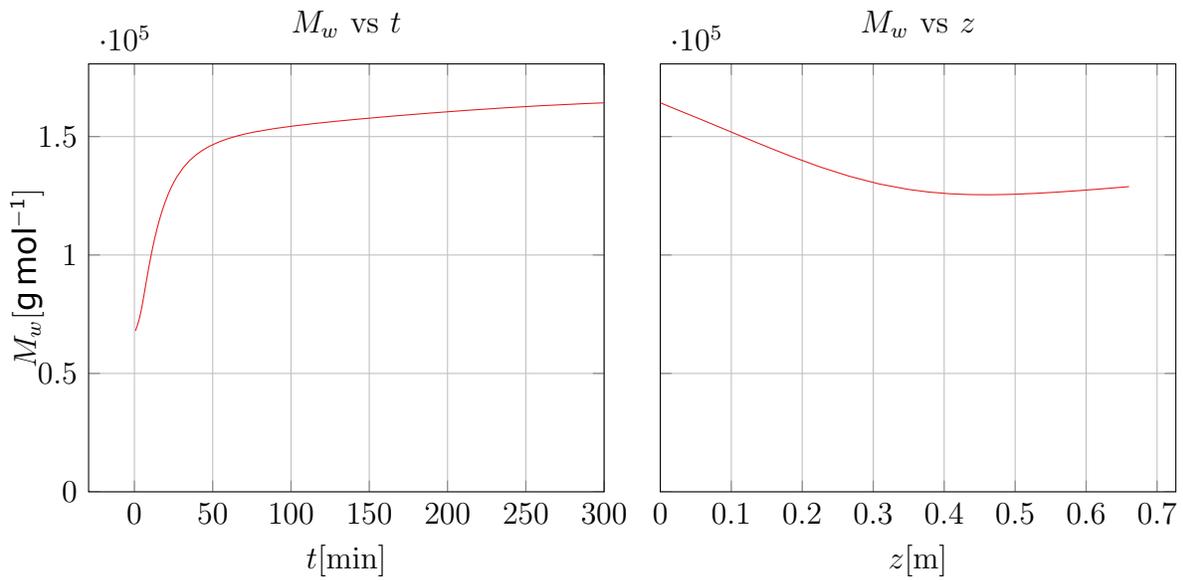
Para lograr una mayor conversión, así como un mejor peso molecular, es probable que se deban utilizar agentes de transferencia.

4 Resultados



(a) Conversión CSTR

(b) Conversión PFR

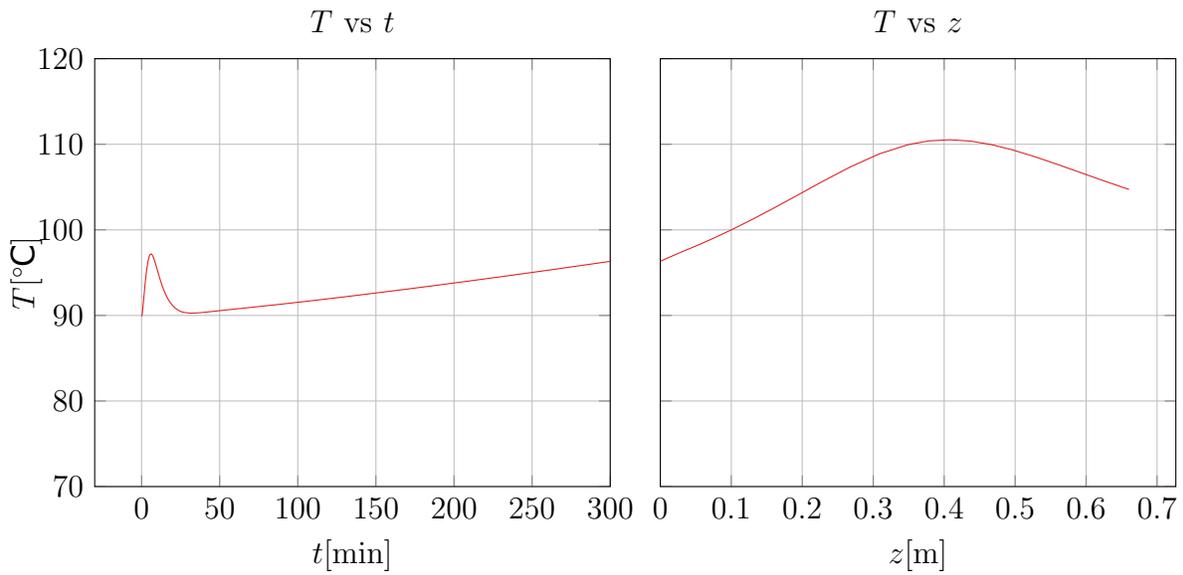


(c) Peso Molecular CSTR

(d) Peso Molecular PFR

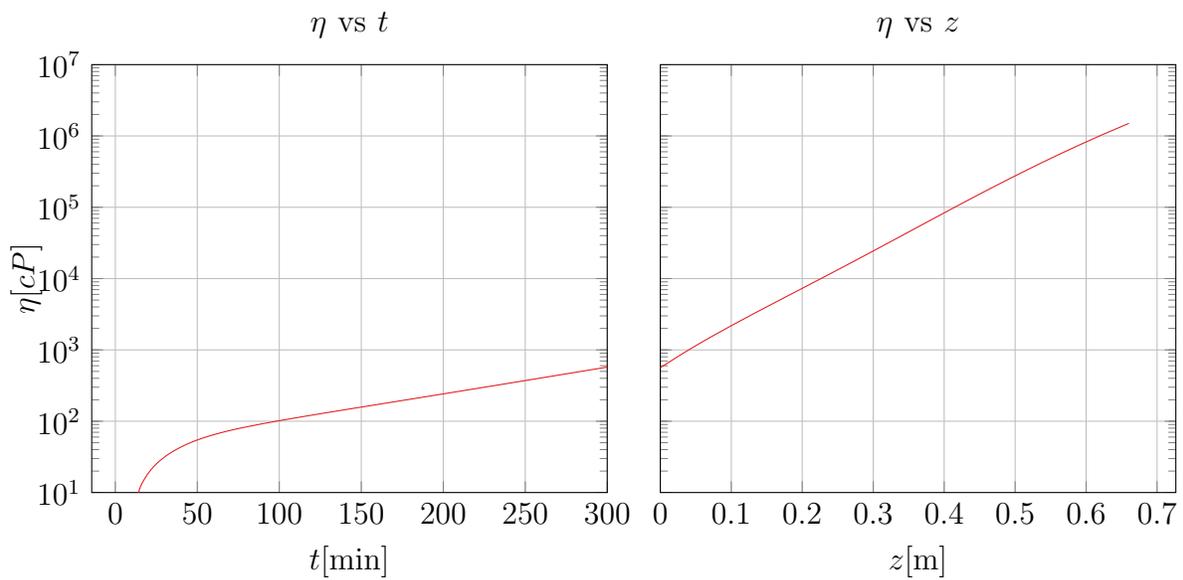
Figura 4.16: Optimización planta piloto, parte 1

4 Resultados



(a) Temperatura CSTR

(b) Temperatura PFR



(c) Viscosidad CSTR

(d) Viscosidad PFR

Figura 4.17: Optimización planta piloto, parte 2

5 Conclusiones y recomendaciones

De la elaboración de este trabajo se establecen las siguientes conclusiones:

- La viscosidad es un aspecto fundamental en la polimerización del metilmetacrilato, ya que da lugar a un comportamiento peligroso (efecto Trommsdorf), el cual afecta directamente a la producción y calidad del producto. También puede afectar directamente al correcto funcionamiento de los reactores.
- La calidad del producto está fuertemente relacionada con las condiciones de operación del proceso; una mayor cantidad de iniciador, así como que el proceso trabaje a mayor temperatura ayudan a la rapidez de polimerización pero afectan al peso molecular del polímero. Por lo cual un buen control de las condiciones de operación es fundamental tanto para la producción como para la calidad del producto.
- Además de tener una adecuada cantidad de iniciador para lograr una buena conversión, se debe cuidar que el iniciador no se consuma rápidamente (especialmente en el PFR), ya que si se consume en su totalidad antes de recorrer por completo el reactor, la reacción ya no avanza y no

5 Conclusiones y recomendaciones

se obtienen las conversiones deseadas.

- Al ser una reacción altamente exotérmica es indispensable contar con servicios de “enfriamiento” para controlar la reacción.
- Al realizar trabajos de este tipo, se logra un mayor grado de entendimiento sobre la reacción, facilitando su operación. Con los resultados observados se entiende la necesidad de dos reactores para lograr altas conversiones; un sólo reactor CSTR no puede llegar a una conversión muy alta ya que la viscosidad sería muy alta para su correcto funcionamiento.
- La optimización permite con mayor facilidad encontrar las condiciones de operación necesarias para obtener el producto deseado.

Para proseguir con este trabajo, en un futuro, se recomienda tomar las siguientes directrices:

- Comparar los datos experimentales de la planta piloto con los obtenidos al realizar la simulación y hacer los ajustes a los parámetros necesarios; eficiencia del iniciador, coeficiente global de transferencia de energía, etc.
- Utilizar diferentes tipos de iniciador y elegir el que más se adecue al proceso.
- Utilizar agentes de transferencia y observar sus efectos en el proceso, así como integrarlo en el modelo matemático.

5 Conclusiones y recomendaciones

- Realizar un análisis económico para determinar la viabilidad del proyecto a una mayor escala.
- Realizar un análisis de riesgo y establecer políticas de seguridad.

6 Bibliografía

- [1] S.-M. Ahn, S.-C. Chang, and H.-K. Rhee. Application of optimal temperature trajectory to batch PMMA polymerization reactor. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(1):59–68, 1998.
- [2] S.-M. Ahn, M.-J. Park, and H.-K. Rhee. Extended Kalman filter-based nonlinear model predictive control for a continuous MMA polymerization reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(10):3942–3949, 1999.
- [3] M. Alliance. http://www.modelersalliance.com/gallery/albums/userpics/10065/3204_Sprue_A1.JPG, 2011. [26-Enero-2014].
- [4] P. E. BAILLAGOU and D. S. SOONG. A viscosity constitutive equation for PMMA—MMA solutions. *Chemical Engineering Communications*, 33(1-4):125–134, 1985.
- [5] S. Fan, S. Gretton-Watson, J. Steinke, and E. Alpay. Polymerisation of methyl methacrylate in a pilot-scale tubular reactor: modelling and experimental studies. *Chemical Engineering Science*, 58(12):2479 – 2490, 2003.

6 Bibliografía

- [6] J. Fried. *Polymer Science and Technology*. Prentice Hall PTR, 1995.
- [7] R. L. Haupt and S. E. Haupt. *Practical Genetic Algorithms*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 1998.
- [8] E. Hukkanen, J. VanAntwerp, and R. Braatz. Identification and control of polymerization reactors. In R. Sánchez Peña, V. Cayuela, and J. Casín, editors, *Identification and Control*, pages 3–41. Springer London, 2007.
- [9] J. Kim and R. Laurence. Mathematical model and analysis of PMMA solution processes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 15(3):287–296, 1998.
- [10] C. Kiparissides. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, 51(10):1637 – 1659, 1996.
- [11] C. Kiparissides, P. Seferlis, G. Mourikas, and A. J. Morris. Online optimizing control of molecular weight properties in batch free-radical polymerization reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(24):6120–6131, 2002.
- [12] J. Lin. Pmma. *ICIS Chemical Business*, 282(6):43, Sep 2012.
- [13] P. Nising. *High-temperature radical polymerization of methyl methacrylate in a continuous pilot scale process*. PhD thesis, EPF Lausanne, 2006.
- [14] Notegear. <http://www.notegear.com/content/upfile/DSC00293.JPG>, 2014. [7-Enero-2014].
- [15] R. W. Nunes, J. R. Martin, and J. F. Johnson. Influence of molecular

6 Bibliografía

weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers. *Polymer Engineering & Science*, 22(4):205–228, 1982.

- [16] Protocam. <http://www.protocam.com/images/rapid-tool-injection-mold.jpg>, 2014. [26-Enero-2014].
- [17] R. T. ROSS and R. L. LAURENCE. Gel effect and free volume in bulk polymerization of methyl methacrylate. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 1977.
- [18] A. D. Schmidt and W. Ray. The dynamic behavior of continuous polymerization reactors—i: Isothermal solution polymerization in a CSTR. *Chemical Engineering Science*, 36(8):1401 – 1410, 1981.
- [19] H. Strathearn. Pmma. *ICIS Chemical Business*, 282(15):31, Nov 2012.
- [20] Tradekorea. http://www.tradekorea.com/product-detail/P00285957/cast_acrylic_sheet.html, 2014. [7-Enero-2014].
- [21] Wikipedia. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Unidad_de_inyeccion_de_inyectora2.png, 2014. [26-Enero-2014].
- [22] S. Zhu and A. Hamielec. 4.32 - Polymerization kinetic modeling and macromolecular reaction engineering. In K. Matyjaszewski and M. Möller, editors, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, pages 779 – 831. Elsevier, Amsterdam, 2012.

7 Anexo

7.1. Algoritmo genético

Esta sección fue basada en el libro de Haupt y Haupt [7].

7.1.1. Introducción

Es un tipo de algoritmo evolutivo, el modela procesos biológicos para optimizar funciones complejas. El algoritmo genético le permite a una población, compuesta por muchos individuos, evolucionar bajo ciertas reglas de selección específicas a un estado mucho más apto (ej. minimizar una función). Este método fue desarrollado por John Holland (1975) y popularizado por uno de sus estudiantes, David Goldberg. Algunas de las ventajas del algoritmo genético son:

- Optimiza con parámetros continuos o discretos
- No requiere información de las derivadas
- Busca simultáneamente por varios puntos de la superficie de la función

- Trata con un gran número de parámetros
- Se acopla bien al procesamiento en paralelo

Una desventaja del algoritmo genético es su rapidez. Para unas funciones continuas, lineales y de pocas variables los métodos tradicionales llegarían rápidamente a la solución, mientras que el algoritmo genético estaría apenas evaluando la función para la población inicial. Aunque si se cuenta con procesamiento en paralelo, cada procesador podría evaluar diferentes funciones al mismo tiempo.

7.1.2. El proceso biológico

Un grupo de individuos es llamado población. Bajo condiciones estáticas, las características de la población son determinadas por la ley de Hardy-Weinerg. Esta ley dicta que las características de la población (ej. color de ojos) permanecerán con la misma frecuencia dentro de la población mientras no existan perturbaciones. Aunque, se sabe que las poblaciones no permanecen estáticas por mucho tiempo. Cuando existe una perturbación, la proporción de características deja de ser constante entre generaciones y ocurre la evolución. Este proceso dinámico requiere de la perturbación, que puede ser clasificada en 4 tipos.

Mutación Factores ambientales arbitrarios propician el cambio o pueden ocurrir de manera espontánea.

Flujo Genético Ocurre cuando nuevos organismos se introducen en la población.

Deriva Genética En pequeñas poblaciones ciertas características pueden ser eliminadas.

Selección natural Los miembros de la población más aptos al ambiente son los que sobreviven. Las características que permiten la supervivencia son las que se transmiten a la siguiente generación.

El algoritmo genético imita este proceso evolutivo para llegar a la solución óptima, en la siguiente sección se muestra el algoritmo empleado.

7.1.3. Algoritmo

En este caso se describe un método binario, el cual representa a los parámetros como una cadena de caracteres binarios y trabaja con estas cadenas para minimizar la función. Otros métodos utilizan los parámetros por si mismos para encontrar el valor óptimo.

En la Figura 7.1 se muestra un diagrama que describe al algoritmo genético. La función objetivo f es la función a minimizar; el objetivo es encontrar valores apropiados de parámetros de entrada (**cromosoma**) que satisfaga un valor deseado al evaluar la función objetivo. Por lo tanto un cromosoma está compuesto por N_{par} número de parámetros, p .

$$cromosoma = [p_1, p_2, p_3, \dots, p_{N_{par}}] \quad (7.1)$$

7 Anexo

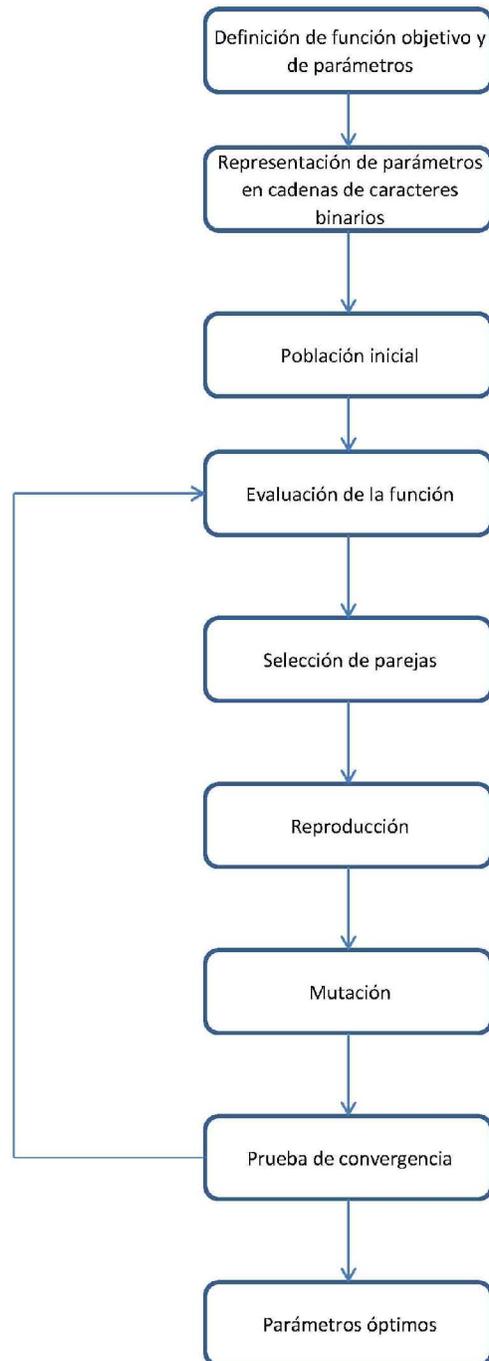


Figura 7.1: Diagrama de flujo del algoritmo genético

7 Anexo

Este algoritmo genético funciona con parámetros con espacio finito, si un parámetro es continuo entonces debe de ser cuantificado y después transformado a código binario.

Ahora los cromosomas están representados por:

$$cromosoma = [gen_1 gen_2 \dots gen_{N_{par}}] \quad (7.2)$$

En donde gen_1 representa la versión binaria de p_1 .

Al principio se tiene una **población inicial** generada de manera aleatoria. La población inicial es un gran conjunto de cromosomas y es representada por una matriz. A continuación se muestra a manera de ejemplo una población inicial compuesta por 8 cromosomas de 6 bits.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

La población inicial es reducida por medio de selección natural, cada uno de estos cromosomas son evaluados por la función objetivo f y se descartan los que arrojen los valores mayores. Después se clasificarán los cromosomas en "malos" y "buenos", también por su evaluación con f . Los buenos cromosomas son los que se reproducirán, mientras los malos se descartarán

para hacerle espacio a la nueva generación. La nueva generación consistirá en los cromosomas buenos de la generación anterior y los resultantes por la reproducción, de esta manera el número de miembros en la población resulta constante. Un ejemplo usando la población inicial (7.3) podría ser el siguiente, siendo las primeras dos filas de "buenos" cromosomas:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.4)$$

A continuación los cromosomas buenos deben de ser **emparejados**, existen varias maneras de emparejarlos: de manera aleatoria, el primero con el último, por torneo, etc. En el ejemplo solamente se tienen dos cromosomas buenos por lo que son los que deben de ser emparejados.

En la **reproducción** se crean nuevos miembros en la población, los miembros de la generación anterior pasan su código binario a la siguiente generación. Por ejemplo de la matriz (7.4) los cromosomas buenos aportan cada uno la mitad de su código binario para crear los dos nuevos cromosomas siguientes:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

Y la siguiente generación contaría con los siguientes miembros:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.6)$$

A esta nueva población se le debe de evaluar con la función objetivo y clarificarlos en "buenos" y "malos", de aquí en adelante el proceso es iterativo.

Otra manera con la que el algoritmo genético explora la superficie de la función objetivo es la **mutación**. Mutaciones aleatorias alteran un pequeño porcentaje de bits en los cromosomas, se cambia un 0 por 1 o viceversa. Típicamente se opta por mutar alrededor del 1% al 5% de bits en cada generación y no se alteran los bits de los cromosomas "buenos".

La **convergencia** es alcanzada cuando al evaluar los cromosomas se tiene una solución aceptable o cuando un número de iteraciones fijado es alcanzado. También en algún momento todos los cromosomas de la población serán prácticamente los mismos si no fuera por las mutaciones, en ese momento el algoritmo debe de detenerse.

7.2. Rigidez

Al momento de resolver un sistema de ecuaciones diferenciales ciertos métodos numéricos presentan inestabilidad. Esto es debido a que pequeñas variaciones de ciertas variables cambian mucho la solución final, por lo que el tamaño de paso para estos métodos numéricos debe de ser extremada-

7 Anexo

mente pequeño. Una forma de saber si el sistema de ecuaciones presenta dicho problema es con ayuda del coeficiente de rigidez.

Dado el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y)$$

En donde $f(x, y)$ y $g(x, y)$ son funciones no lineales. Sea el punto (x_0, y_0) un punto de equilibrio, $f(x_0, y_0) = 0$ y $g(x_0, y_0) = 0$. Se pueden realizar los cambios de variables siguiente:

$$u = x - x_0$$

$$v = y - y_0$$

Y el sistema de ecuaciones se puede representar de esta forma:

$$\frac{du}{dt} = \frac{d}{dt}(x - x_0) = \frac{dx}{dt} = f(x, y) = f(x_0 + u, y_0 + v)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}(y - y_0) = \frac{dy}{dt} = g(x, y) = g(x_0 + u, y_0 + v)$$

Se realiza una aproximación lineal por series de Taylor del sistema anterior:

$$f(x_0 + u, y_0 + v) = f(x_0, y_0) + u \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{(x_0, y_0)} + v \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)}$$

$$g(x_0 + u, y_0 + v) = g(x_0, y_0) + u \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{(x_0, y_0)} + v \left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)}$$

Arreglando de forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \frac{du}{dt} \\ \frac{dv}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{(x_0, y_0)} & \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \\ \left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{(x_0, y_0)} & \left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

Que se puede expresar como:

$$\underline{U}' = \underline{J}|_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{U} \quad (7.7)$$

7 Anexo

Se propone la solución siguiente:

$$\underline{U} = e^{\lambda t} \underline{X} \quad (7.8)$$

Sustituyendo (7.8) en la ecuación (7.7):

$$\underline{U}' = e^{\lambda t} \underline{J}|_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{X} \quad (7.9)$$

$\underline{J}|_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{X}$ se puede expresar como un problema de valores y vectores propios, siendo λ el valor propio y \underline{X} el vector característico. El problema de valores y vectores propios es el siguiente:

$$\underline{J}|_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{X} = \lambda \underline{X} \quad (7.10)$$

Y se resuelve, descartando la solución trivial:

$$\det \left(\underline{J}|_{(x_0, y_0)} - \lambda \underline{I} \right) = 0 \quad (7.11)$$

Sustituyendo (7.10) en (7.9):

$$\underline{U}' = \lambda e^{\lambda t} \underline{X} \quad (7.12)$$

La ecuación (7.12) es la derivada de la solución propuesta (7.8), por lo tanto la solución propuesta es una solución al sistema de ecuaciones. La solución al sistema es:

$$\underline{U} = \sum_{n=1}^n C_n e^{\lambda_n t} \underline{X}_n \quad (7.13)$$

El coeficiente de rigidez es la relación entre el valor propio máximo λ_{\max} y el valor propio mínimo λ_{\min} .

$$k = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}$$

Si el coeficiente tiene un valor mayor o igual a 10^3 el sistema de ecuaciones presentará un problema de rigidez.

7.3. Simbología empleada

Cuadro 7.1: Simbología parte 1

Símbolo	Descripción	Unidades
M_e	Concentración del monómero en la alimentación	kmol m^{-3}
M	Concentración del monómero en el reactor	kmol m^{-3}
S_e	Concentración del disolvente en la alimentación	kmol m^{-3}
S	Concentración del disolvente en el reactor	kmol m^{-3}
I_e	Concentración de iniciador en la alimentación	kmol m^{-3}
I	Concentración de iniciador en el reactor	kmol m^{-3}
λ_0	Concentración de momento vivo 0	kmol m^{-3}
λ_1	Concentración de momento vivo 1	kmol m^{-3}
λ_2	Concentración de momento vivo 2	kmol m^{-3}
μ_0	Concentración de momento muerto 0	kmol m^{-3}
μ_1	Concentración de momento muerto 1	kmol m^{-3}
μ_2	Concentración de momento muerto 2	kmol m^{-3}
f	Eficiencia del iniciador	

Cuadro 7.2: Simbología parte 2

Símbolo	Descripción	Unidades
Q_e	Flujo volumétrico en la alimentación	$\text{m}^3 \text{min}^{-1}$
Q	Flujo volumétrico en la salida del reactor	$\text{m}^3 \text{min}^{-1}$
T	Temperatura en el reactor	K
T_e	Temperatura en la alimentación	K
T_j	Temperatura del aceite térmico en la chaqueta	K
T_{ej}	Temperatura del aceite térmico en la alimentación	K
V	Volumen en el reactor	m^3
D_e	Diámetro externo del reactor PFR	m
A	Área del reactor	m^2
v	Velocidad del fluido	m min^{-1}
t	Tiempo	min
z	Distancia	m
k_d	Constante de disociación del iniciador	s^{-1}
k_p	Constante de propagación	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_t	Constante de terminación	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{td}	Constante de terminación controlada por difusión	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{tc}	Constante de terminación controlada por activación química	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{trm}	Constante de terminación por transferencia al monómero	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{trs}	Constante de terminación por transferencia al disolvente	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
M_{WM}	Peso Molecular del Monómero	kg kmol^{-1}
M_{WS}	Peso Molecular del disolvente	kg kmol^{-1}
M_w	Peso Molecular Promedio en peso del polímero	kg kmol^{-1}
ΔH_r	Calor de reacción	cal mol^{-1}
ρ_{mix}	Densidad de la mezcla	g L^{-1}
$C_{p_{mix}}$	Calor específico de la mezcla	$\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1}$

7.4. Propiedades físicas

Cuadro 7.3: Propiedades físicas

Propiedad	Unidades	Valor	Referencia
M_{WM}	g mol^{-1}	100.12	[1]
M_{WS}	g mol^{-1}	92.138	
ρ_m	g L^{-1}	$965.4 - 1.09(T - 273.15) - 9.7 \times 10^{-4}(T - 273.15)^2$	[1]
ρ_s	g L^{-1}	$1180.6 - 1.064T$	
ρ_p	g L^{-1}	$1180 - (T - 273.15)$	[1]
T_{gm}	K	167.15	[1]
T_{gs}	K	181.15	
T_{gp}	K	387.15	[1]
α_m	K^{-1}	1×10^{-3}	[1]
α_s	K^{-1}	0.00108	[]
α_p	K^{-1}	4.8×10^{-4}	[1]
C_{pm}	$\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1}$	0.4	[9]
C_{ps}	$\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1}$	0.40157	[]
C_{pp}	$\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$0.339 + 9.55 \times 10^{-4}(T - 273.15 - 25)$	[9]
C_{pmix}	$\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1}$	$\rho_m C_{pm} \phi_m + \rho_s C_{ps} \phi_s + \rho_p C_{pp} \phi_p$	
ΔH_r	cal mol^{-1}	-13800	[9]
C_P	g cm^{-3}	$M_{WM} M_0 \frac{X}{1000}$	

7 Anexo

Cuadro 7.4: Viscosidades aproximadas de productos comunes a 21°C

Material	Viscosidad [cP]
Aire	0.01
Metanol	0.5
Agua	1
Leche	3
Etilenglicol	15
Vino	25
Ae 10 Aceite de motor	85-140
Ae 20 Aceite de motor	140-420
Ae 30 Aceite de motor	420-650
Ae 40 Aceite de motor	650-900
Aceite Castrol	1×10^3
Miel Karo	5×10^3
Miel	10×10^3
Chocolate	25×10^3
Salsa de tomate	50×10^3
Mostaza	70×10^3
Crema	100×10^3
Manteca de cacahuete	250×10^3
Compuestos de asfalto	500×10^3
Polímeros fundidos	1×10^6
Masillas	2×10^6
Compuestos de caucho	5×10^6

7.5. Constantes cinéticas

Cuadro 7.5: Constantes de rapidez para la polimerización de PMMA

Constante	Unidades	Valor	Referencia
k_d	s^{-1}	$1.52 \times 10^{14} e^{\frac{115.47}{RT}}$	[1]
k_p^0	$L mol^{-1} s^{-1}$	$2.94 \times 10^6 e^{\frac{-5656}{RT}}$	[1]
k_t^0	$L mol^{-1} s^{-1}$	$5.20 \times 10^8 e^{\frac{-1394}{RT}}$	[1]
$\frac{k_{trm}}{k_p}$		$9.32 \times 10^4 e^{\frac{-13971}{RT}}$	[1]
$\frac{k_{trs}}{k_p}$		$8.79 \times 10^{-5} e^{\frac{-42.6}{RT}}$	[1]
$\frac{k_{tc}}{k_{td}}$		$3.956 \times 10^{-4} e^{\frac{4090}{RT}}$	[11]

7.6. Dimensiones de la planta piloto

Cuadro 7.6: Reactor CSTR

Dimensión	Unidades	Valor
A	m^2	9.477×10^{-2}
V	m^3	2.265×10^{-3}
V_j	m^3	4.712×10^{-4}

Cuadro 7.7: Reactor PFR

Dimensión	Unidades	Valor
A	m^2	7.9046×10^{-2}
V	m^3	3.7646×10^{-4}
V_j	m^3	9.62×10^{-4}
D_j	m	3.5452×10^{-3}