

00579

5

24.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**MODELAMIENTO DE REACTORES DE COPOLIMERIZACION
POR RADICALES LIBRES APLICADO A UN REACTOR DE
ESTIRENO-ACRILONITRILLO.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :

**MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
(INGENIERIA DE PROCESOS)**

PRESENTA:

MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALVAN

MEXICO, D.F.

257407

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

ING. LEPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

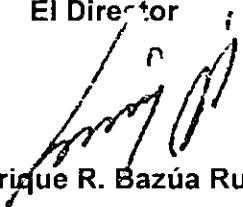
Me es grato informarle que el alumno **ING. MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALVÁN** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Leonardo Ríos Guerrero
Primer Vocal	Dr. Javier Revilla Vázquez
Secretario:	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Suplente:	M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado
Segundo Suplente:	Dra. Susana Gómez Gómez (IIMASS)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 5 de noviembre de 1997.

El Director


Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

*MODELAMIENTO DE REACTORES DE COPOLIMERIZACION POR RADICALES
LIBRES APLICADOS A UN REACTOR DE ESTIRENO-ACRILONITRILO*

Resumen

La producción de especies útiles de alto peso molecular no está restringida a la unión de un solo tipo de monómero como es en el caso de la homopolimerización. De hecho, la polimerización simultánea de dos o más monómeros es un importante proceso comercial y poderoso para la creación de polímeros con propiedades hechas a la medida de las necesidades.

Se han propuesto diversos modelos para explicar y representar el efecto gel en copolímeros que se producen por radicales libres, unos mejores que otros en el sentido de su capacidad de representación de datos experimentales reales. Los modelos escogidos para este trabajo son adecuados en el sentido de que son fenomenológicos y de su adecuada reproducción de datos experimentales en los sistemas estudiados.

Esta tesis reporta el estudio de los modelos de copolimerización por radicales libres a altas conversiones y su aplicación a la polimerización del sistema estireno-acrilonitrilo (SAN) en un reactor de suspensión.

Los modelos fueron enriquecidos incluyendo condiciones de proceso reales tales como: el balance de energía, proceso no isotérmico y la presencia de iniciación térmica en el caso del estireno; se observó que los 2 modelos muestran resultados razonables con los datos de planta que se obtuvieron a partir de las mediciones de un reactor industrial. Se encontró que los dos modelos enriquecidos representan adecuadamente la historia de conversión y los pesos moleculares de la polimerización de SAN en suspensión. Las simulaciones realizadas al variar las condiciones de operación muestran tendencias adecuadas. Por lo que finalmente se cuenta con las herramientas necesarias para poder probar otros iniciadores, proponer políticas de acción de monómeros y modificar el perfil de temperatura.

J U R A D O

Presidente: Dr. Leonardo Ríos Guerrero
Primer Vocal: Dr. Javier Revilla Vázquez
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer suplente: M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado
Segundo Suplente: Dra. Susana Gómez Gómez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química (UNAM)
GIRSA(PLANTA LECHERIA)

Sustentante:



I. Q. Miguel Angel Hernández Galván

Asesor:



Dr. Enrique Saldivar Guerra

México, D.F., a 28 de Noviembre de 1997

LIC. ANTONIO FRANCISCO DIAZ GARCIA

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Coordinación General de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria

PRESENTE

Estimado Lic. Díaz:

Por medio de la presente me permito informarle que he concluido satisfactoriamente la revisión de la Tesis Titulada **"MODELAMIENTO DE REACTORES DE COPOLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES APLICADO A UN REACTOR DE ESTIRENO - ACRILONITRILO"**, por lo que otorgo mi voto aprobatorio para que el alumno MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALVAN proceda con los trámites correspondientes a la presentación del examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos).

Sin más por el momento me despido de usted no sin antes agradecerle de antemano la atención que se sirva prestar a la presente.

ATENTAMENTE

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Javier Revilla", is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.

DR. JAVIER REVILLA VAZQUEZ

México, D.F., a 28 de Noviembre de 1997

LIC. ANTONIO FRANCISCO DIAZ GARCIA

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Coordinación General de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria

PRESENTE

Estimado Lic. Díaz:

Por medio de la presente me permito informarle que he concluido satisfactoriamente la revisión de la Tesis Titulada **"MODELAMIENTO DE REACTORES DE COPOLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES APLICADO A UN REACTOR DE ESTIRENO - ACRILONITRILO"**, por lo que otorgo mi voto aprobatorio para que el alumno **MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALVAN** proceda con los trámites correspondientes a la presentación del examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos).

Sin más por el momento me despido de usted no sin antes agradecerle de antemano la atención que se sirva prestar a la presente.

ATENTAMENTE


DR. LEONARDO RÍOS GUERRERO

México, D.F., a 28 de Noviembre de 1997

LIC. ANTONIO FRANCISCO DIAZ GARCIA

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Coordinación General de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria

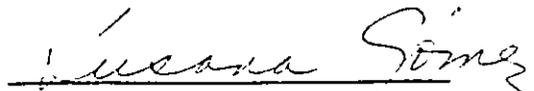
PRESENTE

Estimado Lic. Díaz:

Por medio de la presente me permito informarle que he concluido satisfactoriamente la revisión de la Tesis Titulada **"MODELAMIENTO DE REACTORES DE COPOLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES APLICADO A UN REACTOR DE ESTIRENO - ACRILONITRILO"**, por lo que otorgo mi voto aprobatorio para que el alumno MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALVAN proceda con los trámites correspondientes a la presentación del examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos).

Sin más por el momento me despido de usted no sin antes agradecerle de antemano la atención que se sirva prestar a la presente.

ATENTAMENTE



DRA. SUSANA GOMEZ GOMEZ

México, D.F., a 28 de Noviembre de 1997

LIC. ANTONIO FRANCISCO DIAZ GARCIA

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Coordinación General de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria

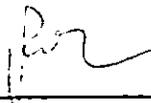
PRESENTE

Estimado Lic. Díaz:

Por medio de la presente me permito informarle que he concluido satisfactoriamente la revisión de la Tesis Titulada "**MODELAMIENTO DE REACTORES DE COPOLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES APLICADO A UN REACTOR DE ESTIRENO - ACRILONITRILO**", por lo que otorgo mi voto aprobatorio para que el alumno MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALVAN proceda con los trámites correspondientes a la presentación del examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos).

Sin más por el momento me despido de usted no sin antes agradecerle de antemano la atención que se sirva prestar a la presente.

ATENTAMENTE



DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

México, D.F., a 28 de Noviembre de 1997

LIC ANTONIO FRANCISCO DIAZ GARCIA

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Coordinación General de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria

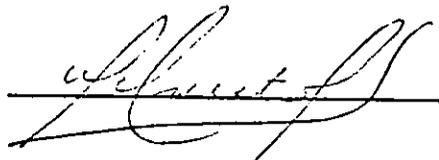
PRESENTE

Estimado Lic. Díaz:

Por medio de la presente me permito informarle que he concluido satisfactoriamente la revisión de la Tesis Titulada **"MODELAMIENTO DE REACTORES DE COPOLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES APLICADO A UN REACTOR DE ESTIRENO - ACRILONITRILO"**, por lo que otorgo mi voto aprobatorio para que el alumno **MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALVAN** proceda con los trámites correspondientes a la presentación del examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos).

Sin más por el momento me despido de usted no sin antes agradecerle de antemano la atención que se sirva prestar a la presente.

ATENTAMENTE



M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

RECONOCIMIENTOS

Doy mi más sincero agradecimiento al Dr. Enrique Saldívar Guerra por su valiosa ayuda, sus consejos y amistad brindada durante el desarrollo del presente trabajo, tan importante para mí.

El presente trabajo fue desarrollado gracias a la beca de Maestría en Ing. Química otorgada por Industrias Resistol dentro del convenio IRSA-UNIVERSIDAD por lo que deseo expresar mi reconocimiento a esta empresa.

Al Dr. Leonardo Ríos Guerrero quien siempre me brindó su apoyo y me otorgó las facilidades para la realización de la Tesis dentro de la Empresa GIRSA, primeramente en la planta de Lechería y posteriormente en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Lerma (Toluca).

Finalmente, dedico esta Tesis a Carla e Ivan por el tiempo que les robe y a Paulina por su amor, críticas y por tu apoyo constante en todo momento.

INDICE

Página

INTRODUCCION

CAPITULO 1

LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.

1.1 FENOMENO FISICO.	1-2
1.2 TERMINACION CONTROLADA POR DIFUSION.	1-4
1.3 PROPAGACION CONTROLADA POR DIFUSION.	1-6
1.4 CONSIDERACIONES QUE SE DEBEN TOMAR EN CUENTA PARA LA SELECCION DE UN MODELO.	1-7
1.5 MODELOS QUE MUESTRAN LA CAIDA DE K_t EN LA AUTOACELERACION EN HOMOPOLIMEROS.	1-8
A).- MODELO DE CARDENAS Y O'DRISCOLL.	1-8
B).- MODELO DE MARTEN-Y HAMIELEC.	1-10
C).- MODELO DE SOH-SUNDBERG	1-13
D).- MODELO DE TULIG Y TIRREL.	1-14
E).- MODELO DE CHIU, CARRAT Y SOONG (CCS).	1-15
F).- MODELO DE ACHILIAS Y KIPARISSIDES.	1-18

CAPITULO 2

MODELAMIENTO EN COPOLIMERIZACION

2.1 CINETICA	2-2
2.2 MODELO DEL VOLUMEN LIBRE DE LORD Y HAMIELEC.	2-5

2.3 CALCULO DEL PESO MOLECULAR DEL COPOLIMERO DEL MODELO DE LORD Y HAMIELEC.	2-10
2.4 MODELO DE SHARMA Y SOANE.	2-12

CAPITULO 3

MODELAMIENTO CINETICO EN UN REACTOR DE COPOLIMERIZACION

3.1 MODELAMIENTO Y SIMULACION DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION DEL ESTIRENO ACRILONITRILO.	3-1
3.2 IMPORTANTES MODIFICACIONES REALIZADAS A LOS MODELOS PARA SU APLICACION EN EL REACTOR.	3-3
1).- INICIACION TERMICA	3-3
2).- TEMPERATURA DEL REACTOR.	3-5
3).-CONSTANTES DE VELOCIDAD EN EL MODELO DE SHARMA Y SOANE.	3-6
4).-INTERPOLACION POR EL METODO DE SPLINES CUBICO A LA TEMPERATURA DE LA CHAQUETA.	3-7
3.2 PROCESO DE PRODUCCION DE ESTIRENO- ACRILONITRILO.	3-8
3.4 ESTRUCTURA DEL PROGRAMA DE COPOLIMERIZACION.	3-11

CAPITULO 4
VALIDACION DE LOS MODELOS

4.1 MODELO DE LORD Y HAMIELEC.	4-1
4.2 MODELO DE SHARMA Y SOANE.	4-3
4.3 APLICACION DE LOS MODELOS A UN REACTOR DE POLIMERIZACION DE SAN CON DATOS DE PLANTA DE GIRSA.	4-6
4.4 VARIACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y ALIMENTACION EN EL REACTOR DE SAN.	4-10

CONCLUSIONES.

APENDICE A.- METODO DE INTERPOLACION POR SPLINES CUBICOS.	A-1
APENDICE B.- SUPOSICION DEL ESTADO ESTACIONARIO EN EL MODELO DETALLADO	B-1
APENDICE C.- LISTA DE FIGURAS,	C-1
LISTA DE TABLAS	C-5
Y NOMENCLATURA	C-6
APENDICE D.- REFERENCIAS	D-1

INTRODUCCION

Las dos fuentes de problemas encontrados en los procesos de polimerización industrial en fase líquida, son el calor liberado por las reacciones altamente exotérmicas y el gran incremento de la viscosidad del medio reaccionante durante el curso de la polimerización. El calor liberado, así como la baja difusividad térmica de la mezcla reaccionante, pueden provocar "disparos" de temperatura, por lo que el proceso es difícil de controlar.

El incremento de temperatura disminuye generalmente el grado de polimerización, por tanto, si se tienen grandes variaciones de temperatura durante el curso de la reacción, se tendrá una distribución de pesos moleculares muy abierta, es decir con una alta desviación estándar, lo cual puede afectar de manera negativa, dependiendo de qué es lo que se desee, las propiedades mecánicas del polímero.

Por otro lado el incremento de la viscosidad provoca una disminución de la rapidez de terminación; este fenómeno, conocido como Efecto Trommsdorff o "Efecto Gel", es causa frecuente de reacciones incontrolables debido al aumento excesivo de temperatura, conversión, así como el taponamiento del equipo. Este incremento de viscosidad se presenta debido al carácter creciente de las cadenas de polímero "vivo" (radicales poliméricos), produciendo un fenómeno de disminución de la constante de terminación debido al dominio de la resistencia por difusión de las cadenas largas; es decir, que la difusión de cadenas de polímero "vivo" determina la rapidez de la reacción de terminación a altas conversiones (Chiu (1983)).

Se han propuesto diversos modelos para explicar y representar este fenómeno, unos mejores que otros en el sentido de su capacidad de representación de datos experimentales reales. Los modelos escogidos para este trabajo son

adecuados en el sentido de que son fenomenológicos y de su adecuada reproducción de datos experimentales en los sistemas estudiados.

Esta tesis reporta el estudio de los modelos de copolimerización por radicales libres a altas conversiones y su aplicación a la polimerización del sistema estireno-acrilonitrilo (SAN) en un reactor de suspensión.

El modelamiento de la cinética de polimerización en suspensión se trató de igual forma que la polimerización en masa, al considerar las gotas de monómero-polímero como pequeños reactores intermitentes con enfriamiento, donde la cinética de reacción no es afectada por el tamaño de la perla ni por el agente de suspensión, por lo que no se considerará un sistema heterogéneo. Tanto la conversión como el peso molecular se calcularán considerando la gota de monómero-polímero como un reactor de polimerización en masa y lo que ocurra en esta gota es lo que se presenta en las demás. Esto ya ha sido utilizado con buenos resultados en otros trabajos (polimerización en suspensión de homopolímeros como es con estireno Vivaldo (1989)).

Los objetivos que se pretenden alcanzar con el desarrollo de este trabajo son los siguientes:

1. Simular la historia de conversión y pesos moleculares promedio para el proceso de polimerización estireno-acrilonitrilo en suspensión.
2. Comparar los modelos cinéticos en radicales libres existentes en la literatura para copolímeros, en particular aquellos que tomen en cuenta el efecto gel.
3. Enriquecer los modelos al utilizarlos en condiciones de proceso reales: en condiciones no isotérmicas, tomando en cuenta el balance de energía en el reactor y tomando en cuenta la iniciación térmica presente en el estireno a altas temperaturas; de manera que se puedan utilizar para optimización y control de reactores de SAN.

4. Comparar los perfiles simulados con los de datos a escala industrial y simular el efecto de las variables de proceso más importantes en las historias de conversión y pesos moleculares.
5. Desarrollar un programa en computadora fácil de usar y que cuente con una representación gráfica de las principales variables del proceso conforme se lleva a cabo la solución del modelo, para ser utilizado por los operadores del reactor u otras personas interesadas.

En términos generales, se puede decir que se alcanzaron todos los objetivos.

Se encontró que los dos modelos enriquecidos el de Lord & Hamielec y Sharma & Scane representan adecuadamente la historia de conversión y los pesos moleculares de la polimerización de SAN en suspensión. Las simulaciones realizadas al variar las condiciones de operación como temperatura o al variar la cantidad de los reactivos (concentración del iniciador y relación de monómeros) muestran tendencias adecuadas. Por lo que finalmente se cuenta con las herramientas necesarias para poder probar otro tipo de iniciador, políticas de adición de monómeros y proponer otro perfil de temperatura.

CAPITULO 1

LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

Se sabe que durante la polimerización en masa, solución o emulsión se presentan cambios físicos que no se pueden explicar por la cinética de reacción a baja conversión. Estos cambios físicos son consecuencia del aumento en la concentración del polímero que implica un incremento en la viscosidad y que provoca que el paso de terminación sea controlado por difusión. La propagación también puede llegar a ser controlada por difusión como consecuencia de tener una temperatura de polimerización menor a la temperatura de transición de vítrea (T_g) del polímero formado.

Varios investigadores han estudiado los dramáticos cambios físicos que ocurren durante el curso de reacciones de polimerización. Aunque existen modelos mecanicistas (Cárdenas et. al. (1976);(1977a) y (1977b)) para la cinética de polimerización por radicales libres a altas concentraciones de polímero (altas conversiones), existen un mayor número de modelos que utilizan aproximaciones empíricas y semiempíricas (Marten et. al. (1978), Soh et. al. (1982), Chiu et. al. (1983)) para el modelamiento de la polimerización controlada por difusión.

1.1.-FENÓMENO FÍSICO

El modelamiento de los sistemas de polimerización con vinilos es complicado por la presencia de cambios físicos en el sistema de reacción que de alguna forma afecta los parámetros cinéticos que controlan la polimerización. Como resultado de los cambios físicos presentes, durante el curso de la polimerización, el modelo clásico de la cinética de radicales libres a baja conversión no es aplicable en la historia de conversión completa de estos sistemas de polímeros. Uno de estos fenómenos físicos es el llamado efecto Gel o Trommsdorff en el cual las cadenas se anudan "entanglements" y se incrementa la viscosidad de la mezcla de monómero con polímero y por tanto la movilidad de las cadenas largas de radicales se ve limitada severamente, disminuyéndose apreciablemente la terminación de los radicales.

Ejemplo de lo que ocurre durante la polimerización es lo que se muestra en la figura 1.1, que es una curva característica del avance de reacción para el metilmetacrilato. En esta gráfica encontramos tres fases importantes del cambio en la velocidad de polimerización. Cada fase es caracterizada por los factores cinéticos que controlan la velocidad de reacción y las propiedades del polímero. Un breve resumen de las características del efecto gel en estos sistemas de polímeros se indica abajo.

En la fase 1, la polimerización sigue la cinética de reacción clásica de baja conversión. Los pesos moleculares acumulativos no cambian apreciablemente y es caracterizada por una distribución de Schultz-Flory. Esta es la región en la que las reacciones de polimerización se dice que son controladas químicamente y el modelamiento de la cinética puede ser hecho exitosamente usando constantes de velocidad estándar.

La fase 2 (efecto gel) es caracterizada por una autoaceleración en la velocidad de polimerización (R_p). Este incremento en la velocidad de reacción es

un resultado del incremento en la viscosidad del sistema reaccionante a un nivel en donde la movilidad de los radicales de cadena larga es impedida, como resultado la reacción de terminación llega a ser controlada por difusión y no puede seguir siendo modelada por la cinética convencional de radicales libres.

La autoaceleración en la velocidad de polimerización se debe a la disminución en la velocidad de terminación y puede ser interpretada como una disminución en la constante de velocidad de terminación (k_t). Conforme la velocidad de reacción de terminación disminuye, la velocidad de polimerización se incrementa (O'Shaughnesy (1994a) y (1994b)).

La fase 3 es caracterizada por una significativa disminución en la velocidad de polimerización. En particular, cuando la polimerización se lleva a cabo a una temperatura menor a la Tg del polímero, se obtiene una conversión límite, a menudo muy por debajo del 100% de conversión. Por tanto la conversión límite es función de la Tg del polímero y de la temperatura de polimerización. La conversión límite es el resultado de que la "velocidad de la reacción de propagación", que involucran moléculas de monómero, también se ve disminuida, debido a un decremento en la movilidad de éstas, por lo que se dice que existe un control por difusión.

La velocidad de polimerización disminuye rápidamente en esta región del estado vítreo y efectivamente cae a cero. Similarmente a la constante de terminación esta disminución puede ser interpretada como una disminución en la constante de velocidad de propagación (k_p).

En la figura 1.2 se muestra que para el metilmetacrilato a partir de 0.1 de conversión en la velocidad de polimerización se empieza a producir un aumento apreciable a pesar de que la velocidad de propagación no ha aumentado, pero esto se debe a la caída brusca de la velocidad de terminación y al incremento en la población de radicales libres.

En la figura 1.3 se muestra los valores que toman las constantes de velocidad propagación y de terminación para el metilmetacrilato a 50 C y $[I]=0.05$ calculadas al aplicar el modelo de Hamielec (Sección 1.5.2).

1.2.- TERMINACIÓN CONTROLADA POR DIFUSIÓN

Para tener un mejor entendimiento del efecto gel, se requiere de una revisión cuidadosa de los procesos moleculares involucrados en la terminación de la cadena.

La figura 1.4 presenta esquemáticamente la idea que más prevalece para el proceso que constituye la etapa de terminación en una polimerización vía radicales libres.

Inicialmente, los radicales polimericos individuales están en promedio, localizados a una distancia uno del otro de más de un diámetro molecular. La difusión translacional en la mezcla viscosa monómero-polímero lleva los radicales cerca uno de otro, mientras que la difusión en segmentos orienta las cadenas para facilitar la colisión de los radicales.

Así, una vez, que las moléculas migran hasta encontrarse dentro de un diámetro molecular, la reacción de terminación procede, pero solo después que los radicales están orientados adecuadamente sobre arreglos conformacionales.

Esta descripción de la terminación de cadena es una buena aproximación cuando la solución es diluida y se pueden identificar cadenas individuales.

Sin embargo conforme la conversión aumenta, las cadenas muertas y las cadenas de radicales comienzan a formar anudamientos "entanglements", y tanto la difusión translacional como la difusión de los segmentos comienzan a ser retardadas

significativamente. Si los radicales no cambiaran de tamaño en la mayor parte del tiempo en el que ocurre la terminación, los conceptos bien establecidos de escalamiento en física de polímeros podrían predecir la dependencia de la difusión con la concentración y el peso molecular. Esto no es válido, debido a que la longitud de los radicales se incrementa con el tiempo en la etapa de propagación, y como consecuencia durante la vida de un radical no existe un peso molecular que puede representarlo, haciendo difícil aplicar los conceptos de escalamiento.

También, la difusión de los radicales primarios es complementada no solo a través de difusión (o reptación para el caso concentrado) sino también por medio de propagación, la cual aumenta la cadena de los radicales y mueve efectivamente al radical final en posición espacial. Por lo tanto la migración de los radicales finales es lograda por la acción combinada de difusión del radical completo (cuya longitud cambia con el tiempo) y por la reacción de propagación de la parte "viva" del radical.

Dado que la probabilidad de que el extremo final de un radical encuentre un monómero es más grande cuando se propaga hacia afuera que hacia adentro del ovillo, la migración debida a propagación puede ser un factor significativo en los cambios de posición del radical con el tiempo.

La segunda dificultad con la aproximación de los modelos convencionales está asociada con la introducción artificial de una repentina llegada "onset" a un punto donde se presenta la influencia de la difusión sobre la constante de terminación.

En otras palabras, la constante de terminación permanece constante hasta que la concentración o la combinación de concentración y peso molecular (del polímero muerto) alcanza un valor crítico, donde esto crea un parámetro ajustable para determinar cuándo iniciar el cálculo del efecto gel.

Sin embargo como se ha explicado desde un principio la difusión es parte integral del proceso desde el inicio de la polimerización. Su efecto sobre la velocidad global de la terminación aumenta gradualmente con la conversión y se hace dominante alrededor del punto tradicionalmente llamado "onset point" del efecto gel.

Dentro de esta discusión existe información que trata de explicar el efecto gel desde un punto de vista más fundamental; donde se han propuesto teorías para calcular k_t que parten del conocimiento de como va cambiando la concentración del polímero en el medio y de la longitud de cadena de los pares de macroradicales, obteniendo hasta el momento resultados parciales en el aplicación a sistemas que presentan efecto gel (O'Shaughnessy (1994a) y (1994b)).

En la discusión del modelo de Chiu, Carrat y Soong (secc. 1.5.5) tratará más acerca del proceso de terminación.

1.3.- PROPAGACIÓN CONTROLADA POR DIFUSIÓN

Cuando se polimeriza por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero que se va formando, en el sistema de reacción se producen cambios físicos dramáticos a altas conversiones, como la considerable disminución en el volumen libre y una disminución en la movilidad del monómero que actúa como plastificante en el polímero formado.

El resultado es que aún en las reacciones que involucran pequeñas moléculas, de monómero, la propagación llega a ser controlada por difusión y por lo tanto la constante de velocidad de propagación comienza a disminuir. Conforme la difusión del monómero se ve cada vez más restringida, la velocidad de propagación disminuye hasta casi cero. Conforme la temperatura de transición vítrea (T_g) de la

mezcla monómero-polímero alcanza la temperatura de polimerización se ve que la difusión del monómero disminuye. Ya que la temperatura de transición vítrea se incrementa al aumentar la concentración del polímero, alcanza el valor más alto cuando se alcanzan conversiones altas.

1.4.-CONSIDERACIONES QUE SE DEBE TOMAR EN CUENTA PARA LA SELECCIÓN DE UN MODELO.

Con lo expuesto anteriormente ya sabemos qué hay que tomar en cuenta para el modelamiento:

Primero.- las constantes de terminación y propagación deben estar en función de la conversión o del tiempo.

Segundo.- hay que tener en cuenta si la temperatura de polimerización es menor a la T_g del polímero formado.

Los modelos convencionales introducen el efecto de difusión en k_t de manera artificial a una cierta conversión, en lo que se denomina "arranque" del efecto gel. Esto introduce un parámetro ajustable para determinar el momento en que debe "conectarse" el cálculo del efecto gel. Este es el caso del modelo de Hamielec (secc. 1.5.2).

Otro modelo es el de Chiu-Carrat-Soong (secc. 1.5.5) donde propone un modelo para el efecto gel en el que la limitación por difusión se contempla como una parte integral del proceso de terminación de cadenas, desde el inicio de la polimerización. Para lograrlo, hace un análisis físico del proceso de terminación. En dicho análisis, el balance de masa de radicales conduce a igualar las expresiones de rapidez de difusión y de terminación de los radicales. Posteriormente se darán las

ecuaciones de la velocidad de propagación y de terminación para estos modelos.

A continuación se presentan los modelos que prevalecen para el modelamiento de la polimerización por radicales libres considerando el efecto gel, solo dos modelos de los descritos han sido ampliados para copolímeros y son el modelo Marten et. al. y el de Chiu et. al.; estos modelos ampliados son los que se utilizaron en la cinética de copolimerización del SAN.

1.5.-MODELOS QUE MUESTRAN LA CAÍDA DE k_t EN LA AUTOACELERACIÓN EN HOMOPOLÍMEROS.

El modelamiento en la polimerización vía radicales libres, presenta el problema de determinar el efecto gel. Al respecto, se han realizado varios estudios encaminados a determinar porqué, cómo y cuánto disminuye el valor aparente en la constante de terminación durante la aceleración.

Los principales modelos para determinar este fenómeno, son los realizados por:

1.5.1.- MODELO DE CÁRDENAS Y O'DRISCOLL.

Cardenas y O'Driscoll (1976) propuso un modelo cinético basado en la idea del anudamiento con la suposición que existen dos poblaciones de radicales de polímero en un sistema de polimerización a altas conversiones: aquellas cadenas en las que la longitud N son suficiente mayores que una longitud crítica N_c para anudarse con las moléculas vecinas $[R]_e$, y aquellas mas cortas las cuales la movilidad no es fuertemente afectada por el efecto gel $[R]_f$. La velocidad de consumo de monómero es dx/dt y la ecuación para los momentos de la distribución de los pesos moleculares, $\lambda_m = \sum N^m [P_N]$ esta dado por

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_p(1-x)([R']_f + [R']_e) \\ &= k_p(1-x) \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \left\{ 1 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \exp\left(-\frac{N_c}{\nu}\right) \right\} \end{aligned} \quad (1.5.1)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d[I] \quad (1.5.2)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_p[M]([R']_f + [R']_e) \quad (1.5.3)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_p[M]([R']_f + [R']_e) + 2k_p[M] \sum_{N=1}^{\infty} N[R_N] \quad (1.5.4)$$

donde x es la conversión del monómero, α es la relación de las constantes de velocidad de terminación de los radicales anudados con los no anudados, ν es la longitud de cadena cinética, y $[P_n]$, $[R_n]$ son las concentraciones de los polímeros muertos y los radicales de polímero con N unidades de monómero respectivamente.

El parámetro α mide la reducción de la movilidad de la cadena debido al anudamiento, y está dado por

$$\alpha = \left(\frac{k_{te}}{k_t} \right)^{1/2} = \alpha_0 \left(\frac{k_c}{CN^\beta} \right)^{1/2} \quad (1.5.5)$$

considerando a la constante de velocidad de terminación entre los radicales anudados, k_{te} , inversamente proporcional a la densidad de anudamiento. Donde α_0 es el factor de proporcionalidad, k_c es la constante correspondiente a la formación de anudamiento crítico y C la concentración del polímero.

El exponente β es 0.5 o 1 dependiendo de la teoría particular de anudamiento involucrada, k_t es la constante de velocidad de terminación, en solución diluida. La media geométrica de k_t y k_{te} se usó para la terminación entre los radicales anudados en la derivación de la ecuación 1.4.1 a 1.4.4.

1.5.2.-MODELO DE MARTEN-HAMIELEC (MH).

Marten y Hamielec (1979) presentaron una interpretación de la dependencia de k_t con la concentración y peso molecular del polímero en términos de la teoría del volumen libre. Esta fué bastante acertada en afirmar que k_t es proporcional al coeficiente de difusión, que a la vez depende de la viscosidad del medio. Y como la viscosidad se ha encontrado dependiente del peso molecular promedio M_w , k_t tiene la siguiente forma

$$k_t \propto M_w^{-\gamma} \exp\left(-\frac{A}{V_f}\right) \tag{1.5.6}$$

donde γ es un parámetro arbitrario escogido en 1.75, y A es una constante. La dependencia de la concentración de k_t entra en el término exponencial a través de la dependencia del volumen libre V_f con la concentración.

A continuación se presenta el modelo del volumen libre (Marten (1979), (1982)) con las ecuaciones para k_p y k_t para el homopolímero.

$$k_t = k_{t_0} \left(\frac{\bar{M}_{w_{cr1}}}{\bar{M}_w} \right)^n \exp\left\{ -A \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{cr}}} \right) \right\} \tag{1.5.7}$$

$$k_p = k_{p_0} \exp \left\{ -B \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}} \right) \right\} \quad (1.5.8)$$

donde:

$$V_f = (0.025 + \alpha_p(T - T_{sp})) \frac{V_p}{V_i} + (0.025 + \alpha_m(T - T_{sm})) \frac{V_m}{V_i} + (0.025 + \alpha_s(T - T_{ss})) \frac{V_s}{V_i} \quad (1.5.9)$$

A = parámetro que determina la velocidad a la cual k_t disminuye al disminuir el volumen libre.

B = parámetro que determina la velocidad a la cual la k_p cae con la disminución del volumen libre.

\bar{M}_w = Peso molecular acumulativo promedio a un determinado volumen libre ($V_f > V_{cr}$) que corresponde a conversiones por encima del inicio del control por difusión.

M_{wcr} = Peso molecular acumulado promedio del polímero a un V_{fcr} .

V_{fcr} = fracción del volumen libre crítico del polímero a partir del cual inicia el control por difusión.

V_{fcr1} = fracción del volumen libre crítico del polímero a partir del cual la propagación inicia el control por difusión.

α = diferencia del coeficiente de expansión térmica por encima y debajo de la temperatura de transición vítrea.

El exponente n determina el avance de la dependencia de k_t sobre el peso molecular del polímero. La teoría predice un amplio intervalo de valores posibles para este exponente.

Debido al hecho de que k_t es una función no solo de la conversión y la temperatura sino también del peso molecular, uno tiene que obtener simultáneamente el peso molecular y la conversión. La ecuación que da el peso molecular promedio cuando la terminación se supone que es solo por combinación es:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \tau + \frac{\beta}{2} \quad (1.5.10)$$

$$\bar{X}_w = \frac{2 \left[\tau + 3 \left(\frac{\beta}{2} \right) \right]}{(\tau + \beta)^2} \quad (1.5.11)$$

donde:

$$\tau = C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_i \frac{[I]}{[M]} + C_t \frac{[T]}{[M]} \quad (1.5.12)$$

$$\beta = \frac{2(fk_d[I])^{1/2}}{\left(\frac{k_p^2}{k_t} \right)^{1/2} [M]} \quad (1.5.13)$$

Los pesos moleculares acumulados están dados por :

$$\text{cum } \bar{M}_n = \frac{M_0}{\int_0^x [\tau + (\beta/2)] dx} \quad (1.5.14)$$

$$\text{cum } \bar{M}_w = \frac{2}{x} M_0 \int_0^x \frac{2 \left[\tau + 3(\beta/2) \right]}{(\tau + \beta)^2} dx \quad (1.5.15)$$

Las figuras 1.5 a 1.8 muestran los resultados obtenidos al aplicar el modelo MH, que consta de las ecuaciones de la 1.5.7 a 1.5.15, al sistema estireno a dos temperaturas y diferentes concentraciones de iniciador. Los resultados se comparan con datos disponibles de Nishimura (1966) mostrando una excelente reproducibilidad; los valores de los parámetros utilizados para el cálculo de las constantes de terminación y propagación, aparecen reportados en el artículo de Marten y Hamielec (1982).

Lo que se puede apreciar es que el modelo MH reproduce con bastante exactitud las curvas de conversión contra tiempo a las diferentes concentraciones de iniciador y de temperatura. Cabe mencionar que estos resultados requieren del ajuste de tres parámetros (A , B , V_{fr}), y ha sido utilizado con bastante éxito al metilmetacrilato por Stickler (1984) a diferentes temperaturas, concentraciones de iniciador y utilizando diferentes iniciadores, mostrando los parámetros anteriormente mencionados muy poca variación en su valor al variar las condiciones de operación, lo que nos permite concluir que no solo es un simple ajuste empírico.

1.5.3.- MODELO DE SOH-SUNDBERG.

Soh y Sundberg (1982) combinaron la idea de anudamiento con la teoría del volumen libre y propusieron una nueva forma de la dependencia de la longitud de cadena con $k_{t,ij}$ entre los radicales de polímero con N_i y N_j unidades de monómero como

$$\begin{aligned} k_{t,ij} &= k_{t,vf} [f(N_i) + f(N_j)] / 2 \\ &= k_t^* \exp(-A/V_f) \{f(N_i) + f(N_j)\} / 2 \end{aligned} \quad (1.5.16)$$

los valores que toma $f(N)$ son:

$$\begin{aligned} f(N) &= 1.0 & N < N_c \\ f(N) &= \left(\frac{N}{N_c}\right)^{-2/4} & N > N_c \end{aligned}$$

donde k_t , V_f es un factor independiente de la longitud de cadena relacionada al volumen libre V_f , y $f(N)$ es un factor de acoplamiento de anudamiento determinado experimentalmente. También presentan un método general para determinar la velocidad de polimerización y la distribución de pesos moleculares para

cualquier función de distribución $f(N)$ que caracteriza la dependencia de la longitud de cadena de la constante de velocidad de terminación.

1.5.4.- MODELO DE TULIG Y TIRREL.

Recientes avances en la teoría de difusión con el uso de conceptos de escalamiento y la idea de reptación han proveído una posibilidad para el fundamento de un modelo molecular para el efecto gel. El régimen del comportamiento dinámico de un sistema solvente-polímero dependiente de la concentración del polímero C^* y el peso molecular M_w es mostrada en la figura 1.9. Conforme la concentración del polímero aumenta del régimen diluido, una concentración C^* se alcanza, por encima de la cual las espirales de polímero se interpenetran hasta alcanzar una concentración uniforme de segmentos a través del medio. Por encima de C^* el régimen es semidiluido. En este régimen la fricción monómero-polímero es todavía despreciable; sin embargo, debido a la densidad constante de los segmentos de monómero, el volumen intramolecular excluido y las interacciones hidrodinámicas son cubiertas en longitudes de escalas mayores a la longitud de correlación ξ .

Conforme la concentración sigue aumentando, una segunda transición ocurre a C^{**} . Aquí el comportamiento reptante llega a ser dominante debido a las restricciones impuestas sobre las cadenas de polímero por los vecinos que presentan movimientos lentos. Finalmente, una tercera transición ocurre a C^{***} , donde las fricciones polímero-polímero llegan a ser importantes en el régimen concentrado.

Tulig y Tirrel (1981) propusieron una expresión de k_t en el régimen semidiluido de anudamiento:

$$k_t \propto D_{rp} \propto N^{-2} C^{-1.75} \quad (1.5.17)$$

$$k_t = k_t^{**} \left(\frac{N^{**}}{N} \right) \left(\frac{C^{**}}{C} \right)^{1.75} + k_{tmin} \quad C > C^{**} \quad (1.5.18)$$

donde N es la longitud de un radical en crecimiento, k_t^{**} y N^{**} son los valores a $C=C^{**}$, y k_{tmin} representa una contribución de radicales con una longitud de cadena muy pequeña. C^{**} fue definida como $C^{**} = k_c / N^{0.5}$. En el régimen diluido usaron una función creciente de k_t con C de acuerdo a datos publicados (North (1961)) y la descripción teórica de Mahabady (1977). Esta dependencia de la concentración de k_t con $C < C^{**}$ y la ecuación 1.5.17 para $C > C^{**}$ han sido experimentalmente confirmado por Mita et al. (1981). El rango de aplicación de su modelo fue extendido por la introducción del efecto de fricción polímero- polímero en el régimen concentrado, usando una constante de velocidad de terminación que depende más fuertemente de la concentración del polímero,

$$k_t \propto \frac{1}{(NC)^2} \quad C > C^{**} \quad (1.5.19)$$

1.5.5.-MODELO DE CHIU-CARRAT-SOONG (CCS).

Chiu et. al. (1988) consideraron que se debe tener una forma matemática deseable donde se incorporen tanto las limitaciones de difusión como las de reacción, desde el inicio de la reacción eliminando las arbitrariedades asociadas con la introducción repentina del efecto difusional. Enfatiza que la relación adecuada de difusión y reacción puede conducir a obtener un reflejo físico real de la conversión. Las figuras 1-11 a 1-14 muestran los resultados al aplicar el modelo CCS al sistema metilmetacrilato, en donde se observa la excelente reproducibilidad del modelo.

Generalmente se asume que el paso de terminación entre dos macroradicales involucra un proceso de tres etapas. Inicialmente los dos macroradicales se difunden uno hacia al otro por la translación del centro de los macroradicales de tal forma que ciertos segmentos de la cadena se encuentran, este proceso es conocido como difusión de translación, y es seguido por la difusión de los segmentos y el reacomodo de los extremos de la cadena de radicales hasta que se presenta la colisión de los extremos de los radicales. Únicamente después de la orientación apropiada de los extremos de la cadena, la reacción de terminación puede ocurrir.

La aproximación adoptada en la derivación siguiente es similar a la usada en el monograma clásico de la teoría de la colisión de las reacciones químicas en líquidos de North.

De acuerdo al modelo de CCS, la región que se encuentra alrededor de un macroradical es dividida en tres zonas (figura 1.10) r_m denota la distancia mínima de separación para que exista una colisión biradical, y C_m es una concentración de radicales hipotética en la región definida por r_m , r_b define el radio en el cual la concentración de radicales es la del bulto, C_b . Siguiendo el análisis matemático de CCS la constante de velocidad de terminación aparente k_t se puede expresar como:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{r_m^2}{3} \frac{C_b}{D_{eff}} = \frac{1}{k_{t0}} + \theta_t \frac{\lambda_0}{C} \quad (1.5.20)$$

Una expresión análoga para la constante de velocidad de propagación, k_p , puede ser derivada para tomar en cuenta el efecto vítreo:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \frac{r_m'^2}{3} \frac{C_b}{D_{eff}'} = \frac{1}{k_{p0}} + \theta_p \frac{\lambda_0}{C} \quad (1.5.21)$$

k_{to} y k_{po} son los valores verdaderos de las constantes intrínsecas de velocidad de propagación y terminación, respectivamente. D_{eff} y D'_{eff} son los correspondientes coeficientes para las moléculas de los macrorradicales de polímero y de monómero. λ_0 es el momento cero de la distribución del polímero vivo, y esta es igual a la concentración total de los macrorradicales.

En el modelo CCS descrito, las constantes de velocidad de terminación y de propagación son expresadas por un término puramente de limitación por reacción y uno de limitación por difusión. Los términos k_{to} y k_{po} representan las verdaderas constantes de velocidad de reacción cinética para las cadenas de terminación y las cadenas de propagación, respectivamente, y exhiben una forma común a la ecuación de Arrhenius para la dependencia con la temperatura. La contribución del proceso de difusión de masa en las constantes globales de velocidad k_t y k_p se describen en términos de los coeficientes efectivos de difusión D_{eff} y D'_{eff} , respectivamente en el radio de reacción r_m y r'_m .

El término C en las ecuaciones 1.5.20 y 1.5.21 toma en cuenta la dependencia de la concentración de D_{eff} y D'_{eff} . CCS utilizaron la teoría de volumen libre de Fujita-Doolittle para expresar C como sigue:

$$C = \exp\left\{\frac{\phi_m}{[A(T) + B(T)\phi_m]}\right\} \quad (1.5.22)$$

donde $A(T)$ y $B(T)$ son tratados como parámetros en función de la temperatura. Para la polimerización del metilmetacrilato, CCS encontraron que los parámetros $A(T)$ y $B(T)$ pueden ser expresados como

$$\begin{aligned} A(T) &= C_1 + C_2(T - T_{gp})^2 \\ B(T) &= \text{constante} \end{aligned} \quad (1.5.23)$$

Los parámetros θ_p y θ_t tienen dimensiones de tiempo y pueden ser vistos como los tiempos característicos de difusión de los macroradicales y del monómero, respectivamente. Las siguientes expresiones son reportadas para los parámetros θ_p y θ_t en relación a la polimerización en masa del MMA:

$$\theta_t = C_3 I_0^\alpha \exp(E / RT) \quad (1.5.24)$$

$$\theta_p = C_4 \exp(E' / RT) \quad (1.5.25)$$

De esto se nota que las ecuaciones que describen los efectos de las constantes de velocidad de terminación y propagación contienen ocho parámetros ajustables, comúnmente, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , α , B , E y E' que deben ser estimados de mediciones experimentales de conversión y peso molecular promedio del sistema de polimerización bajo estudio. Además el significado físico de todos los parámetros del modelo no son obvios, y su aplicación a otros sistemas de polimerización y condiciones de operación del reactor no puede ser posible. Por ejemplo si se asume que el iniciador es continuamente añadido a un reactor batch, entonces la dependencia funcional de θ_t con la concentración I_0 ya no es cierta.

Observando problemas en éste modelo, Achilias et.al. introdujeron una aproximación fundamental al modelamiento de reacciones de polimerización controladas por difusión.

1.5.6.- MODELO DE ACHILIAS-KIPARISSIDES.

Basado en el análisis del modelo CCS (secc. 1.5.5), Achilias (1988) muestra que todos los parámetros que aparecen en el modelo original de CCS pueden ser calculados de principios fundamentales usando datos disponibles de las propiedades físicas y de transporte del sistema binario particular de monómero-polímero.

La teoría generalizada del volumen libre de Vrentas (1977a y 1977b) y la teoría de exceso de la movilidad de las cadenas finales son empleadas para el cálculo de los coeficientes efectivos de difusión y del radio de reacción, respectivamente. La aproximación seguida en el estudio de Achilias es general y necesita tan solo de la especificación de un parámetro no conocido con un claro significado físico. Todos los demás parámetros pueden ser fácilmente calculados de los datos disponibles.

En las etapas tempranas de la polimerización las constantes de velocidad de terminación están primeramente gobernadas por el término intrínseco k_{t0} . Conforme la reacción procede, se presenta una transición del régimen de limitación por reacción (limitación por los segmentos) a un régimen translacional controlado por difusión. Esto causa una disminución en la constante de velocidad de terminación. Varias investigaciones donde han modelado el efecto gel se ha observado la disminución de k_t y del coeficiente de difusión del polímero. Esto significa que el coeficiente efectivo de difusión D_{eff} en la ecuación 1.5.20 representa el coeficiente de difusión de los macrorradicales del polímero. Por analogía D'_{eff} en la ecuación 1.5.21 representará el coeficiente difusional de las moléculas de monómero.

Durante los últimos 20 años, la teoría del volumen libre originalmente desarrollada por Cohen y Turnbull (1959,1961) y posteriormente modificada por Fujita (1960,1961) ha sido extensivamente usada en el análisis difusional del comportamiento de soluciones concentradas de polímero. Recientemente una versión mas general de la teoría del volumen libre existe (Vrentas (1977a) y (1977b)) donde las ecuaciones para la determinación de los coeficientes de difusión del polímero y el solvente fueron desarrolladas. De acuerdo a la teoría generalizada del volumen libre de Vrentas-Duda, los coeficientes de difusión del polímero y monómero en un sistema binario monómero-polímero pueden ser calculadas con las siguientes ecuaciones

$$D_{eff} = N^* D_{po} \exp(-E / RT) \exp\left[-\gamma(w_m \hat{V}_m^* + w_p \hat{V}_p^* \xi) / (\hat{V}_f \xi)\right] \quad (1.5.26)$$

$$D'_{eff} = D_{mo} \exp(-E / RT) \exp\left[-\gamma(w_m \hat{V}_m^* + w_p \hat{V}_p^* \xi) / \hat{V}_f\right] \quad (1.5.27)$$

donde el volumen libre específico V_f de la solución esta dado por

$$V_f = w_m [k_{11}(k_{21} + T - T_{gm})] + w_p [k_{12}(k_{22} + T - T_{gp})] \quad (1.5.28)$$

$$\begin{aligned} w_m &= \phi_m / (\phi_m + \phi_p \hat{V}_m^o / \hat{V}_p^o) \\ w_p &= (\phi_p \hat{V}_m^o / \hat{V}_p^o) / (\phi_m + \phi_p \hat{V}_m^o / \hat{V}_p^o) \end{aligned} \quad (1.5.29)$$

todos los símbolos se definen en la nomenclatura.

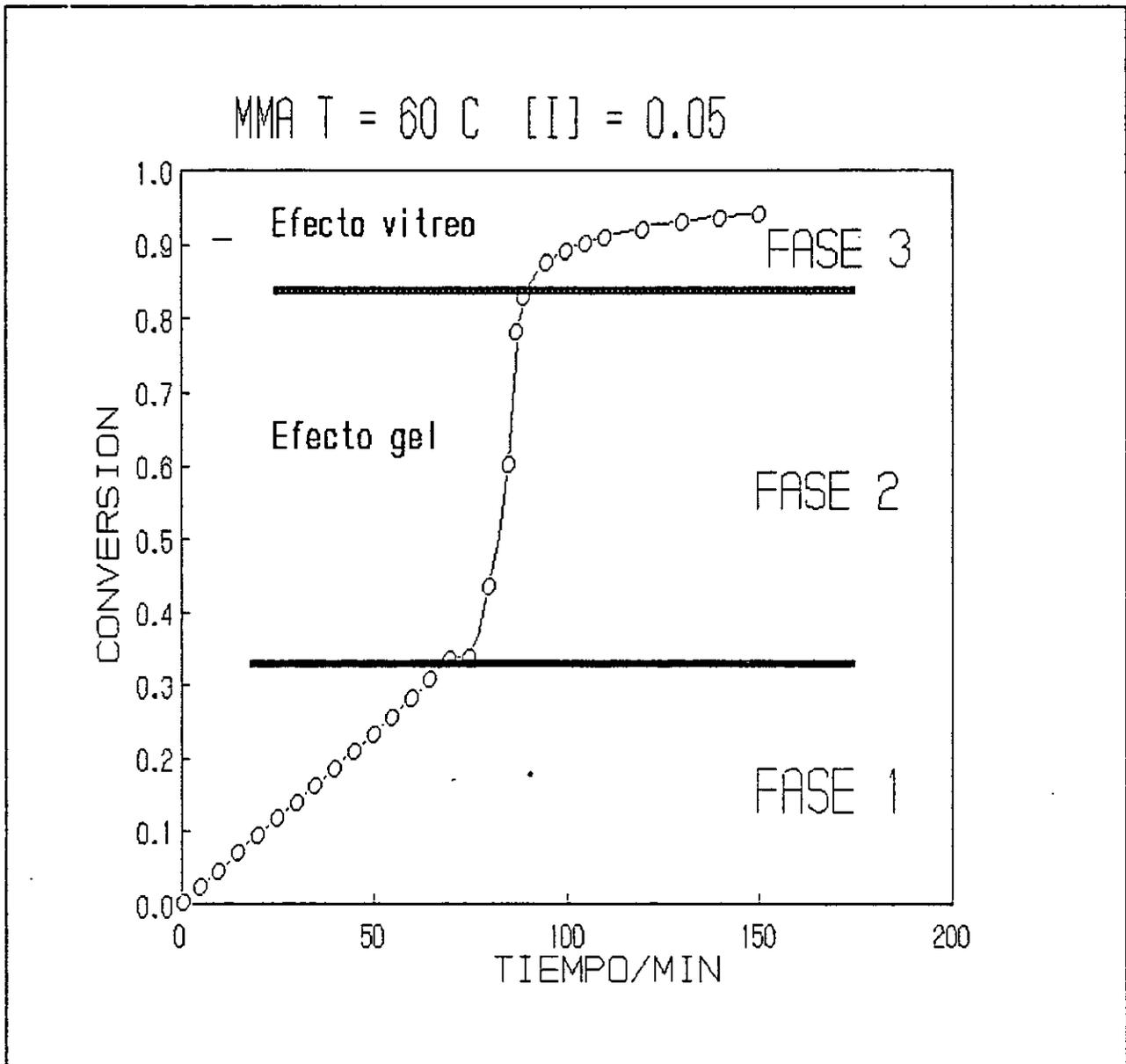


Figura 1.1 Curva característica de avance de reacción del metilmetacrilato

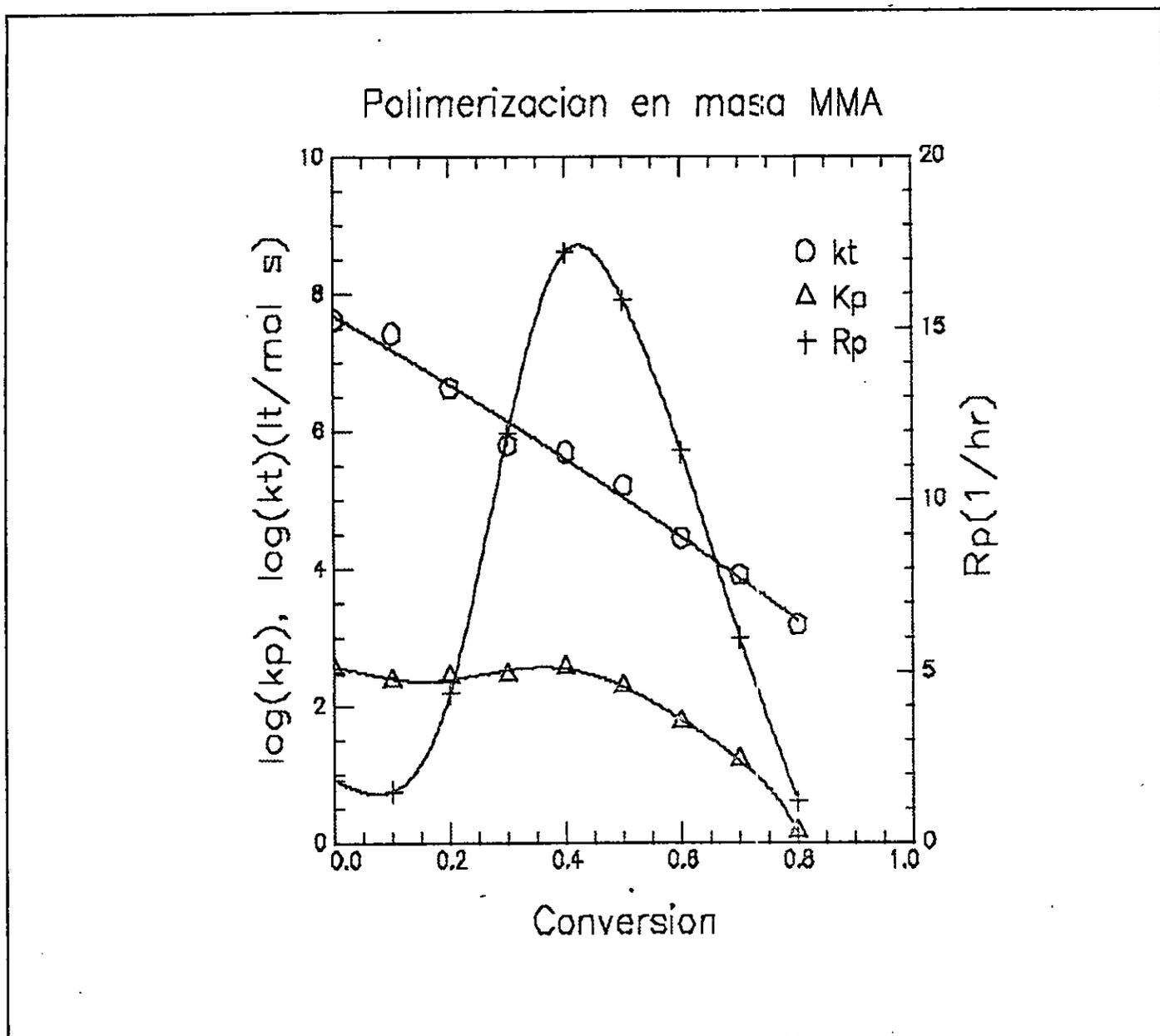


Figura 1.2 Curvas experimentales de la velocidad de polimerización y de las constantes de propagación y terminación (HAYDEN 1966).

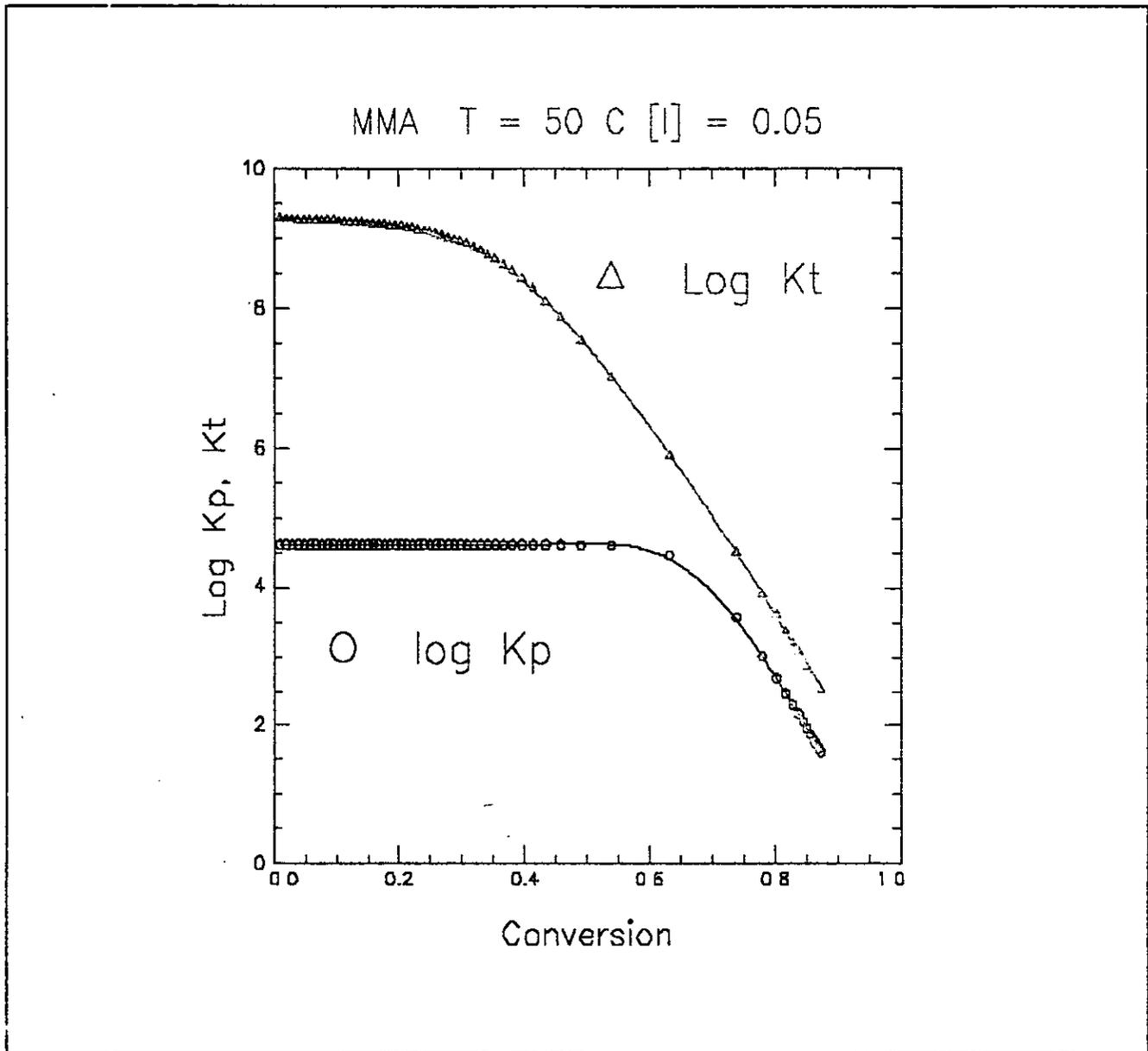


Figura 1.3 Valores de las constantes de propagación y terminación utilizando el modelo del volumen libre (Marten (1982)).

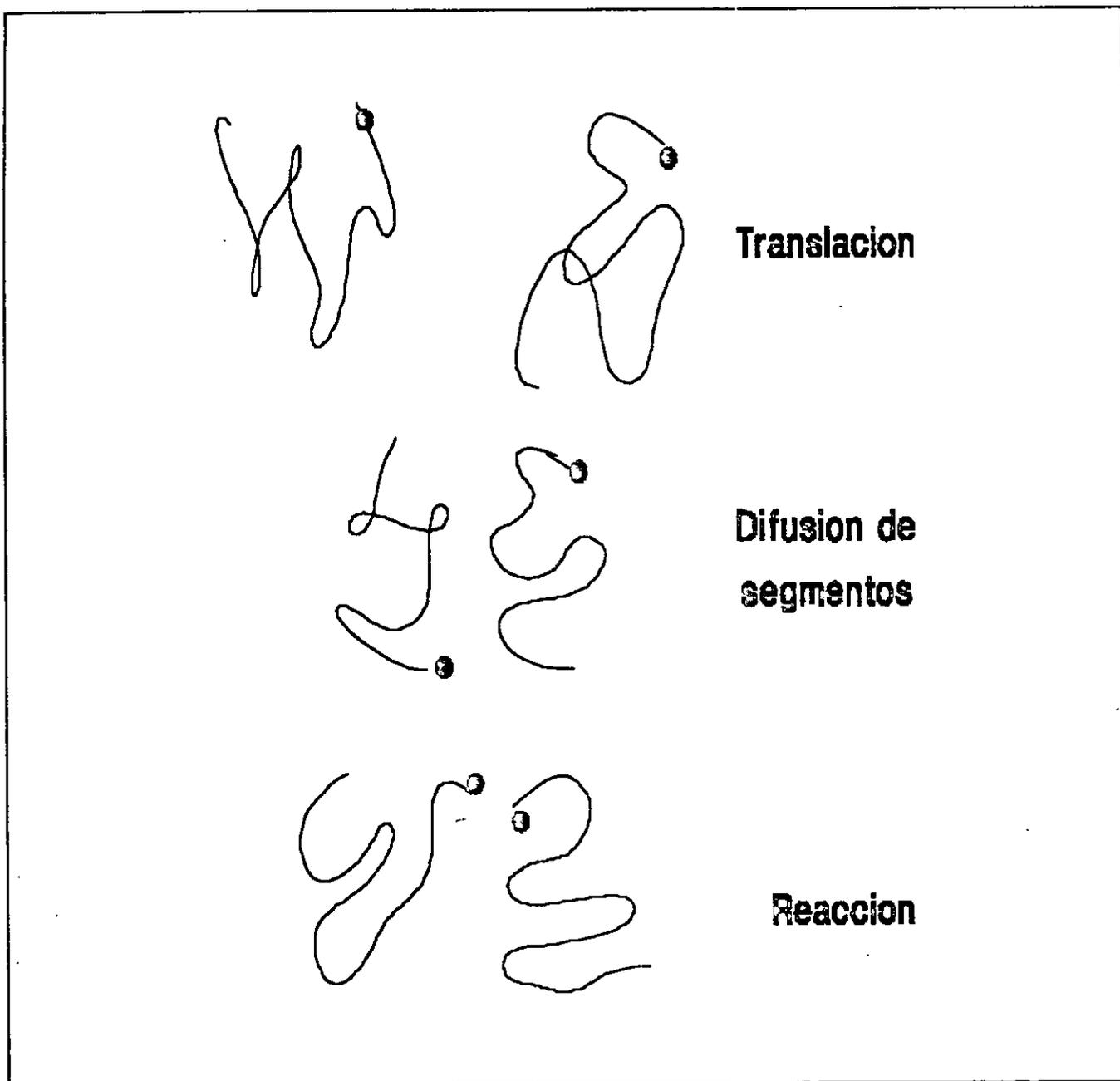


Figura 1.4 Proceso molecular involucrado en la etapa de terminación de la polimerización por radicales libres.

Polimerización em masa Estireno

T = 60 C Iniciador / AIBN

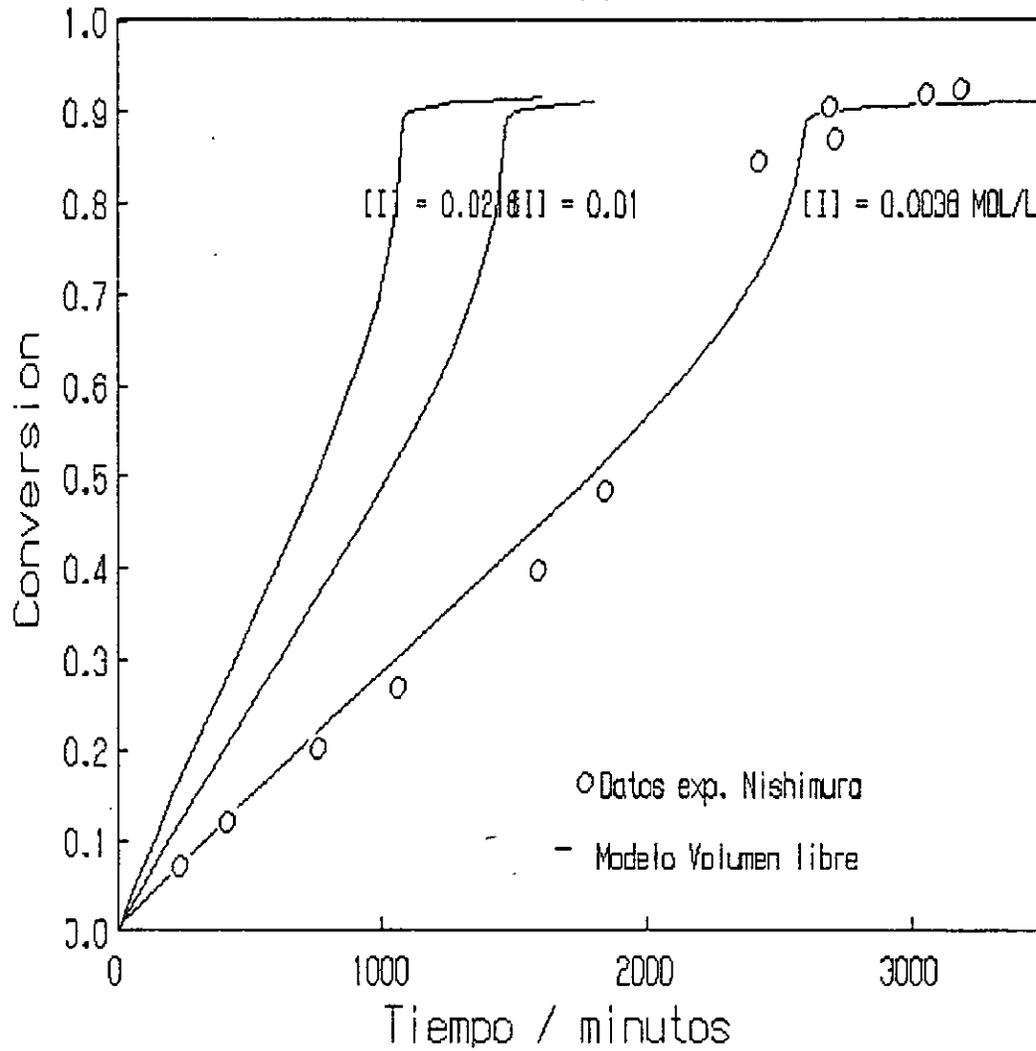


Figura 1.5 Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa de estireno a T= 60 C.

Polimerización en masa Estireno

T = 80 C Iniciador / AIBN

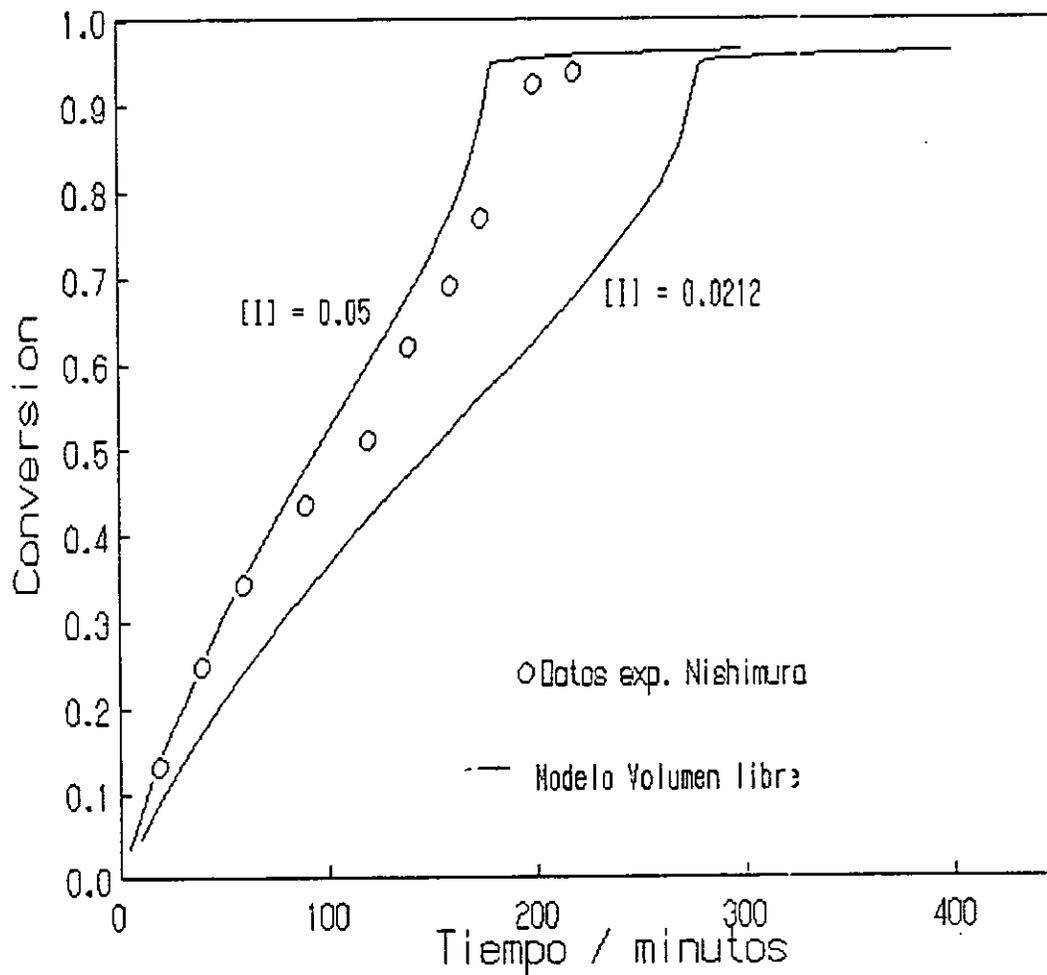


Figura 1.6 Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa de estireno a T= 80 C.

Pesos Moleculares Estireno T = 60

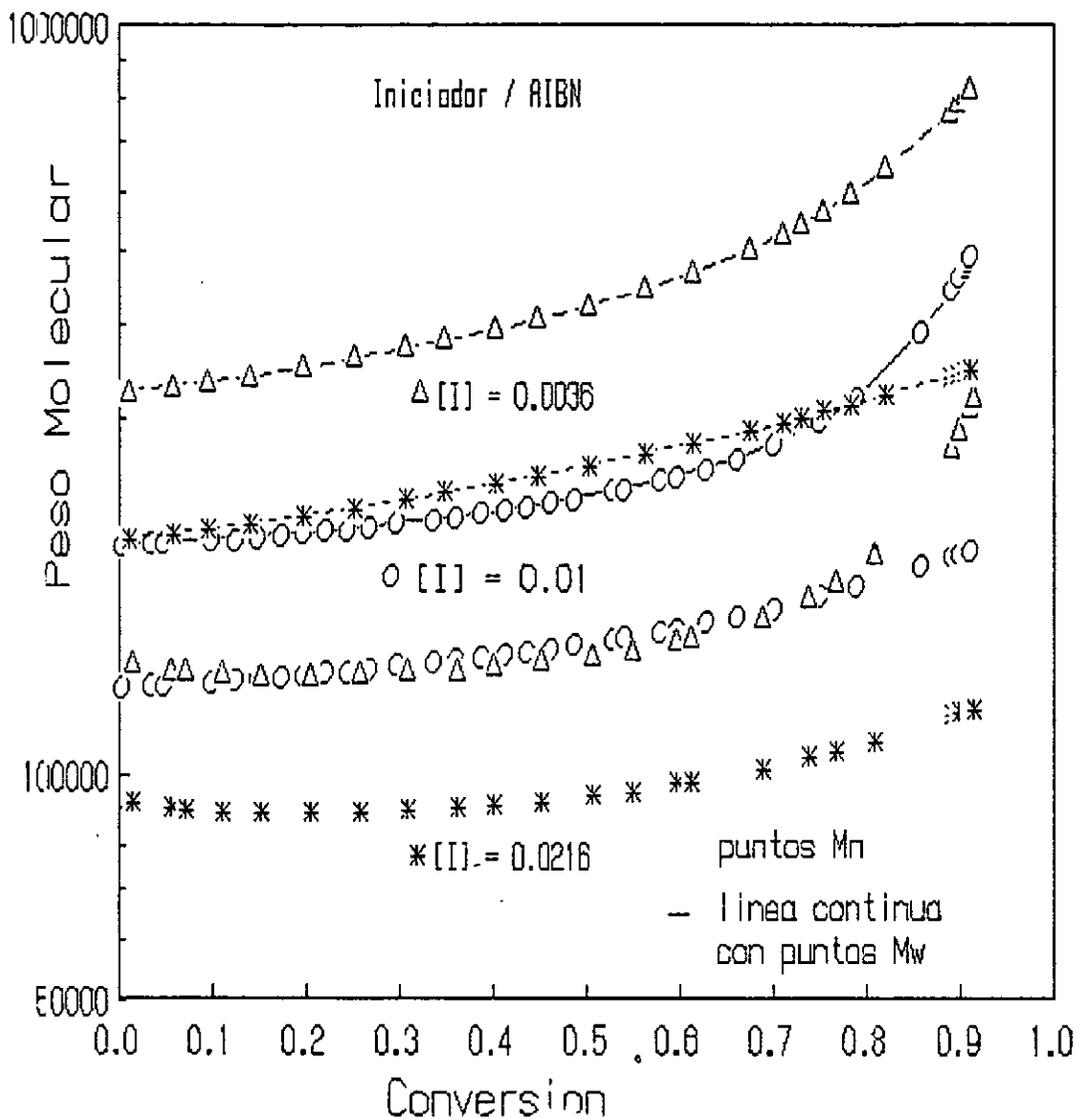


Figura 1.7 Curva de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa de estireno a T = 60 C.

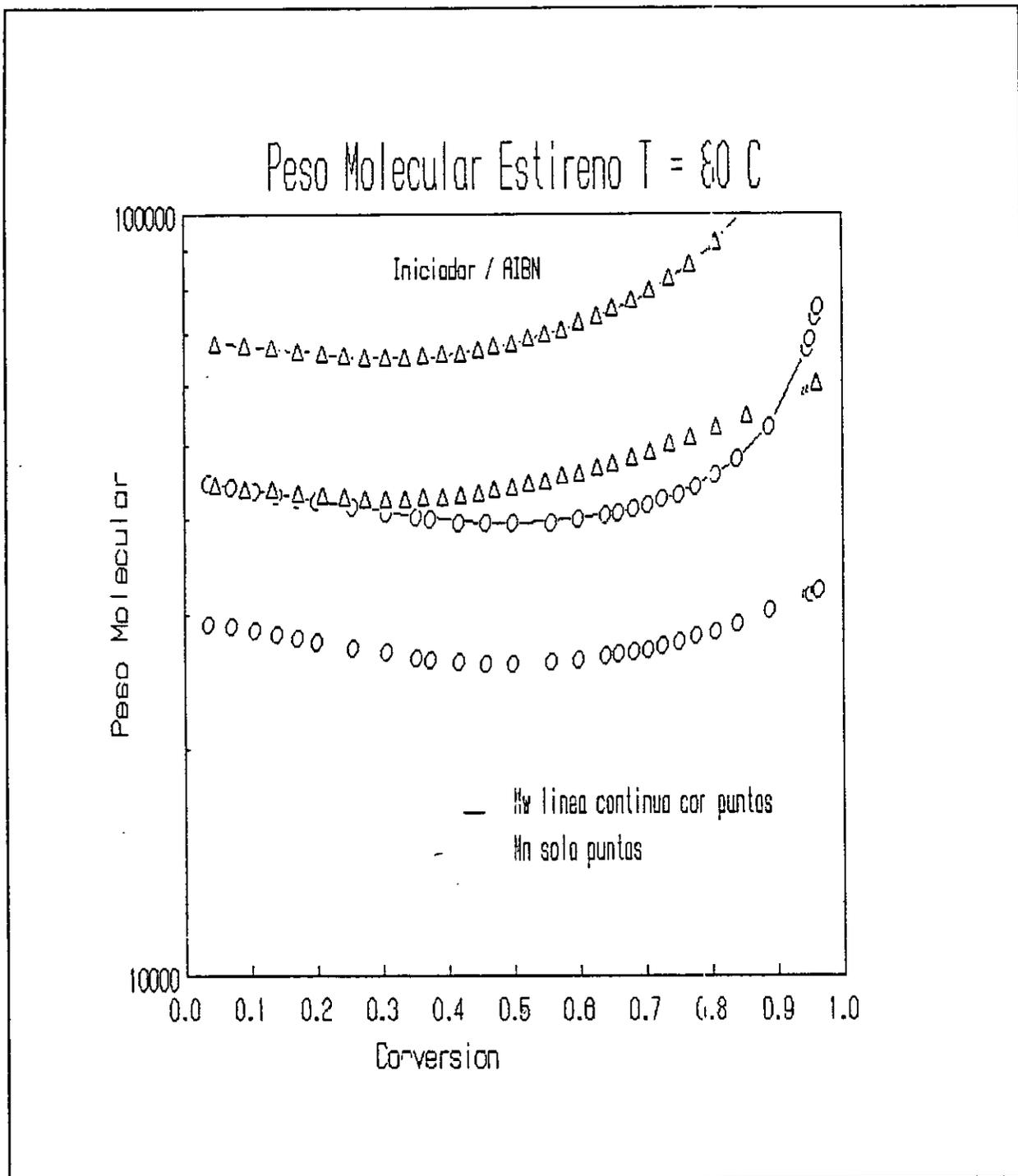


Figura 1.8 Curva de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa de estireno a T = 80 C.

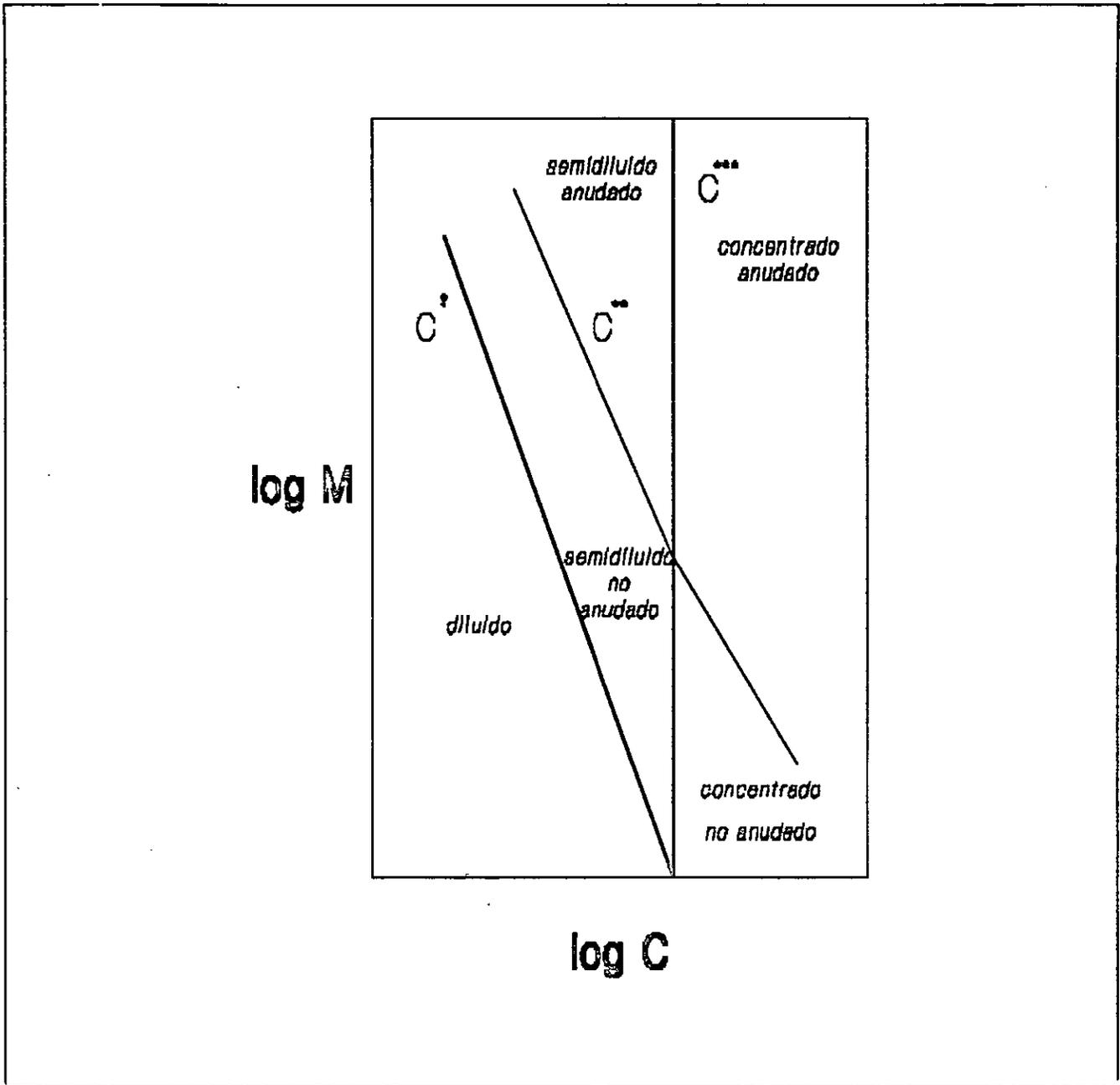


Figura 1.9 Diagrama del peso molecular -concentración que ilustra el régimen del comportamiento dinámico presente en un sistema polímero-solvente.

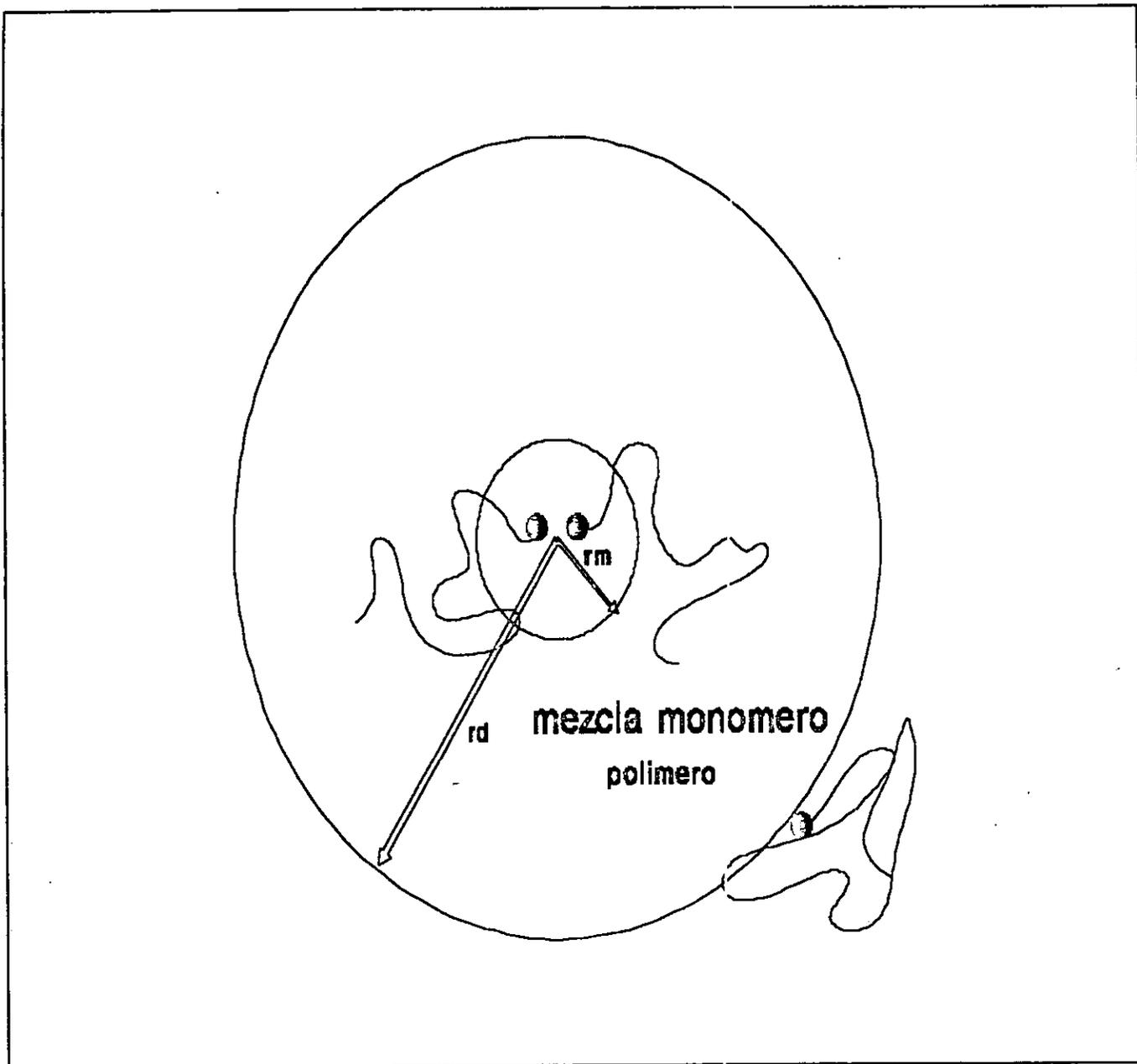


Figura 1.10 Diagrama esquemático que ilustra el sistema de coordenadas usado en la descripción del proceso de terminación de los radicales.

Polimerización Metilmetacrilato T = 50 C

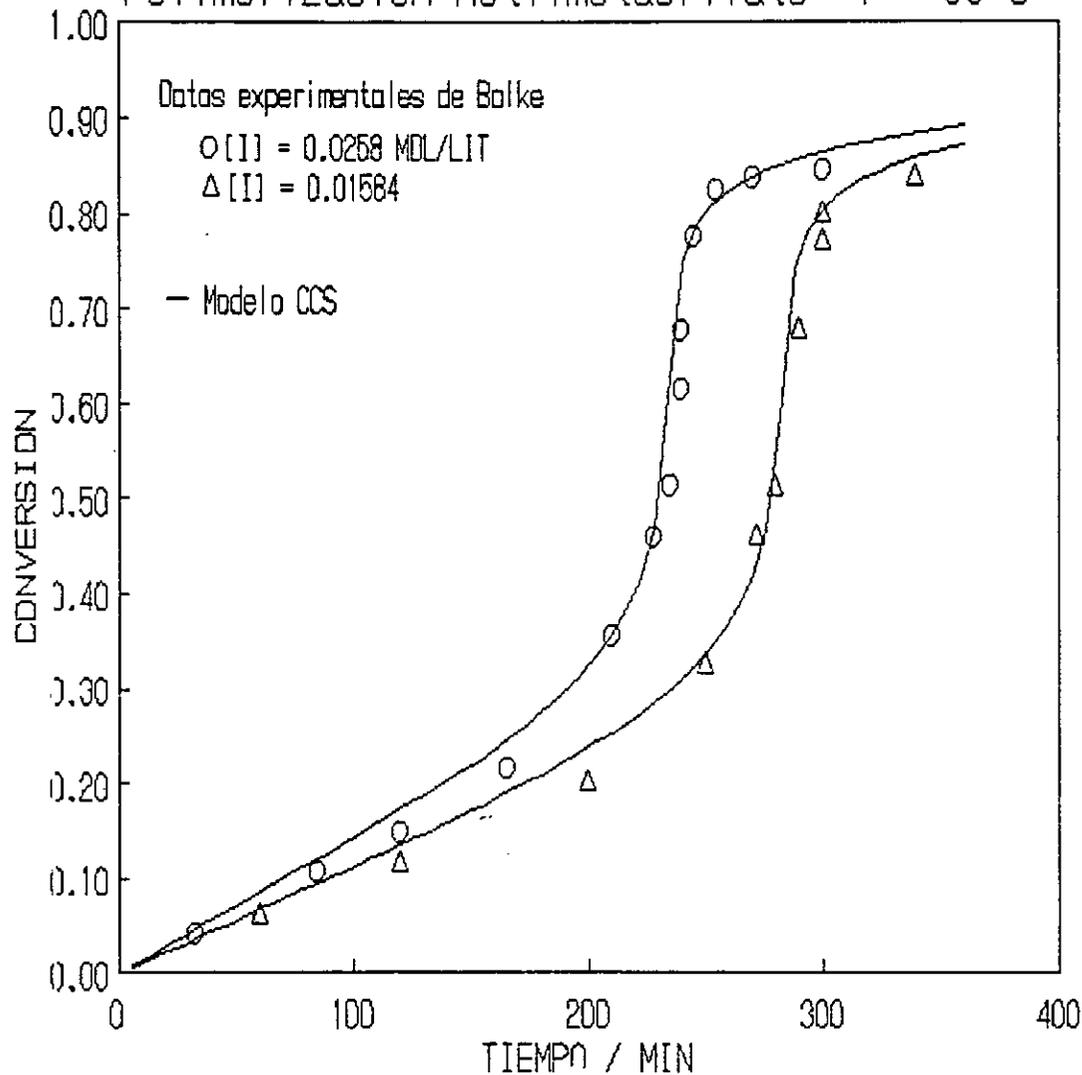


Figura 1.11 Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa del metil-metacrilato a T=50 C.

Polimerización Metilmetacrilato T = 70 C

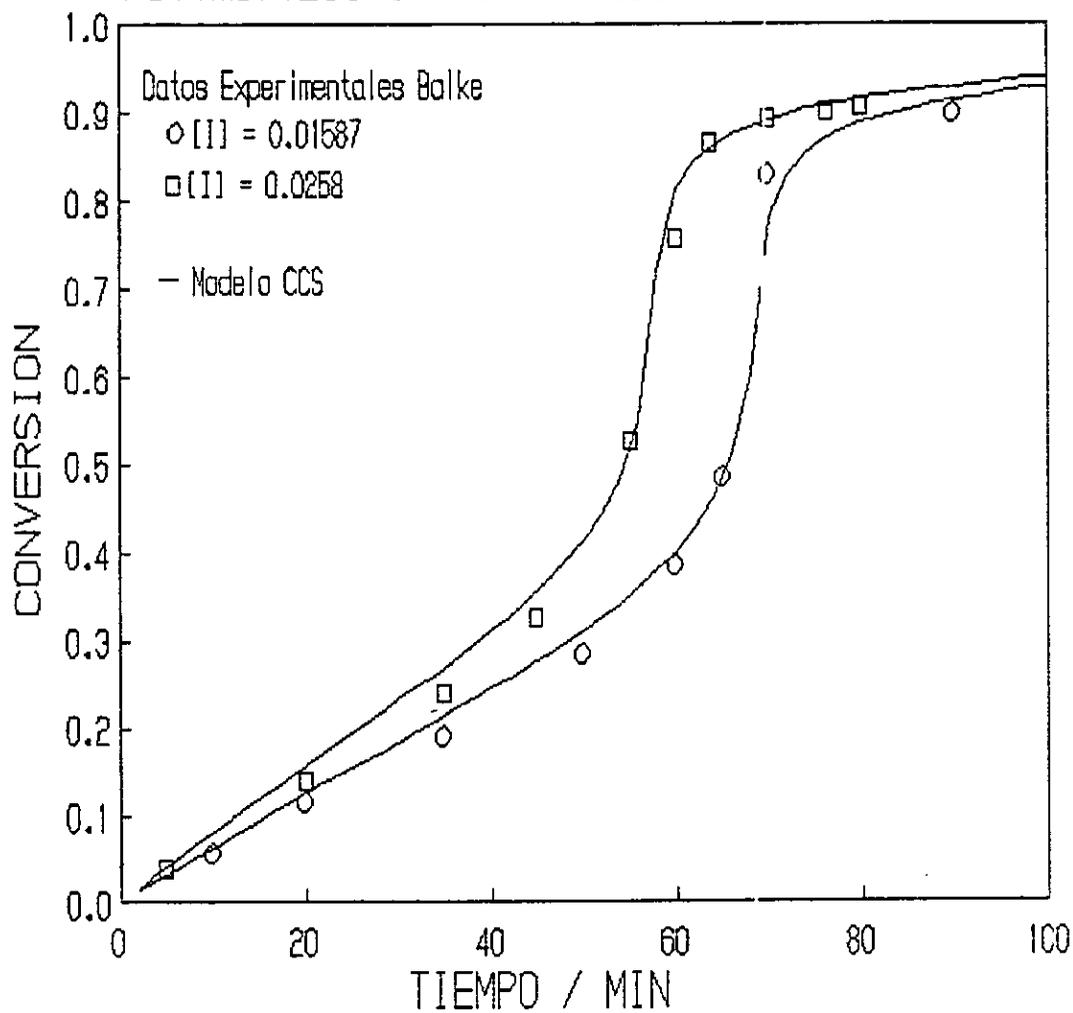


Figura 1.12 Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa del metil-metacrilato a T=70 C.

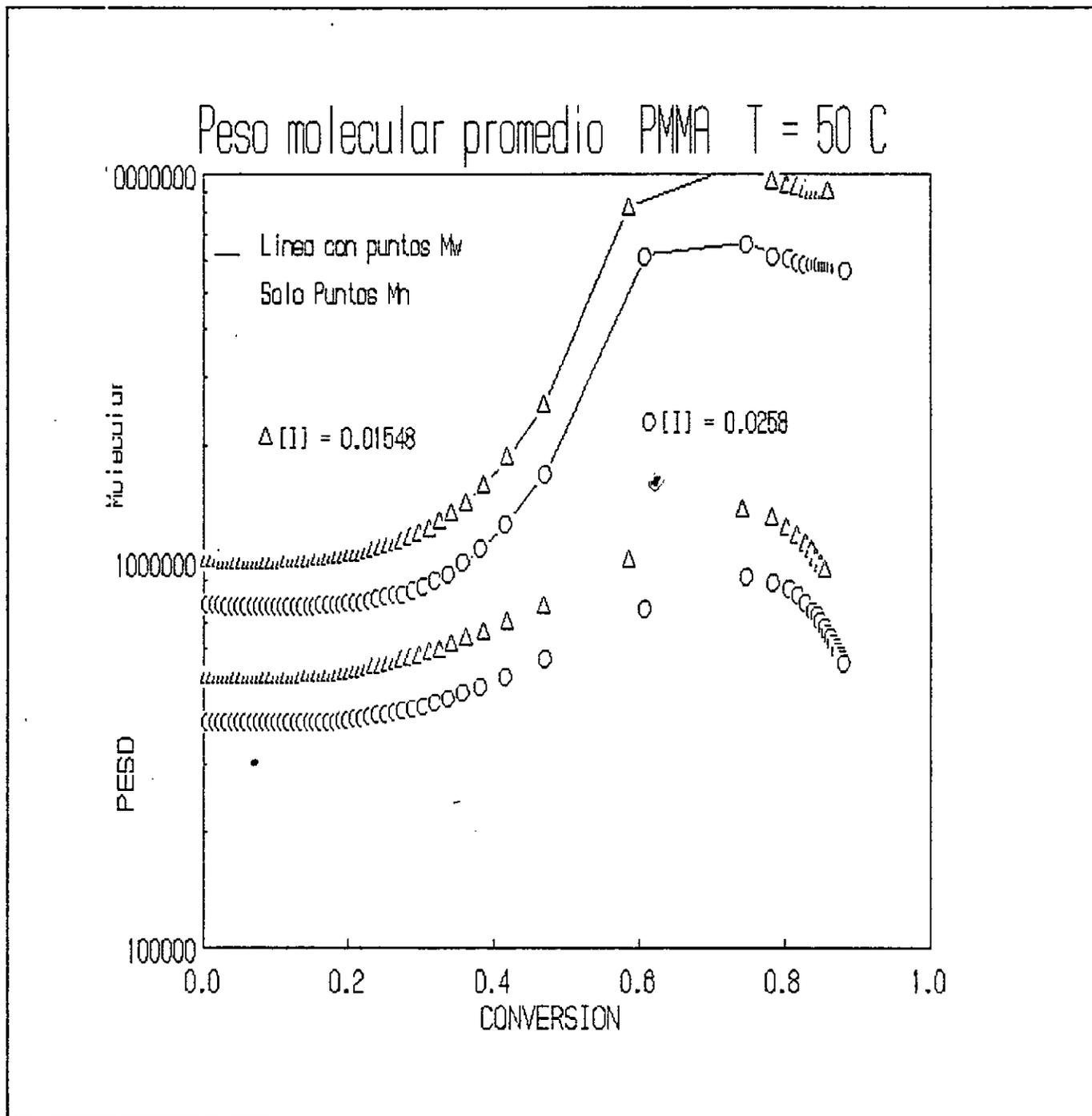


Figura 1.13 Curva de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa de metil-metacrilato a T = 50 C.

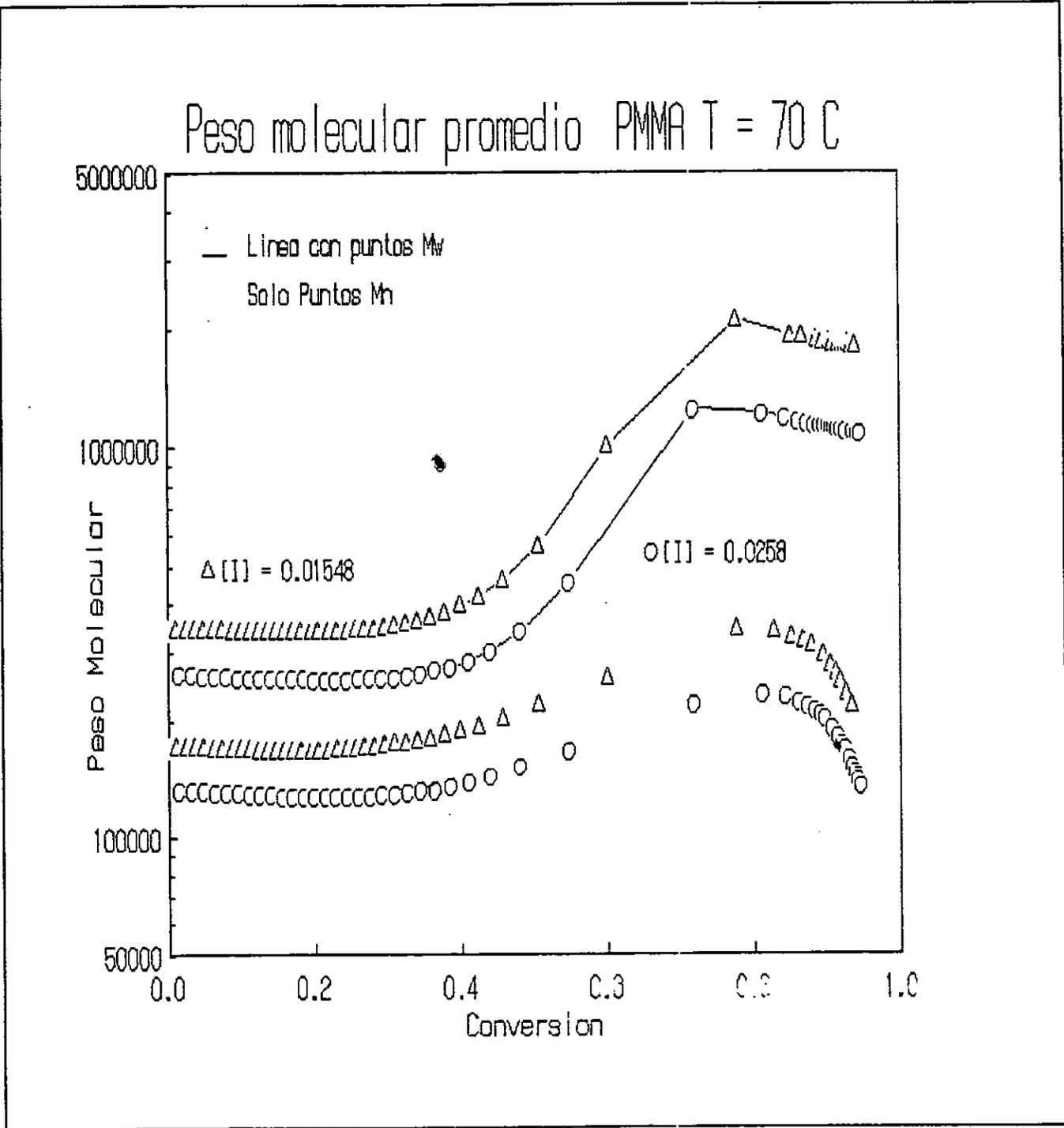


Figura 1.14 Curva de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa de metil-metacrilato a T = 70 C.

CAPITULO 2

MODELAMIENTO EN COPOLIMERIZACION

La producción de especies útiles de alto peso molecular no está restringida a la unión de un solo tipo de monómero como es en el caso de la homopolimerización. De hecho, la polimerización simultánea de dos o mas monómeros es un importante proceso comercial y poderoso para la creación de polímeros con propiedades hechas a la medida de las necesidades. Esto ofrece al químico nuevos caminos para la creación de la arquitectura macromolecular y para el ingeniero, que trata de producirlas a gran escala, difíciles retos no encontrados en el diseño de reactores de homopolimerización.

Como en las reacciones de homopolimerización, en las reacciones de copolimerización se obtienen productos con una distribución de pesos moleculares. Como se verá adelante las técnicas desarrolladas para los homopolímeros son usadas para calcular las distribuciones de peso molecular en los copolímeros. Donde las similitudes entre los homopolímeros y copolímeros desaparecen está en el hecho de que las propiedades de un copolímero dependen no sólo de la Distribución de Pesos Moleculares (DPM) sino de las propiedades distribuidas no existentes en los homopolímeros. Estas son la cantidad relativa de comonómeros que forman parte del copolímero (distribución de la composición del copolímero, DCC) y el ordenamiento de las diferentes unidades monoméricas a lo largo de la cadena (Distribución de secuencias, DS).

La DCC y DS son propiedades distribuidas y medidas muy importante de la calidad del producto a ser consideradas en el diseño o la estimación del funcionamiento de un reactor de copolimerización. Por ejemplo, los copolímeros de SAN deben ser producidos dentro de estrechas tolerancias de las

especificaciones de DCC y DS. El estar fuera de la especificación de DCC conduce a un material sólido no homogéneo en el producto final debido a la inmiscibilidad termodinámica entre las macromoléculas individuales de diferente composición, disminuyendo las propiedades mecánicas. El estar fuera de la especificación DS puede conducir a un producto con demasiadas unidades de acrilonitrilo adyacentes que pueden reaccionar intramolecularmente para impartir un color amarillento al producto.

2.1-CINÉTICA

La copolimerización por radicales libres involucra tres etapas fundamentales: iniciación, propagación y terminación. También, dependiendo del sistema particular, agentes de transferencia e inhibidores pueden ser introducidos en el reactor con sus respectivas reacciones.

Iniciación.- La polimerización por radicales libres se produce por la presencia de un iniciador susceptible de formar radicales, los cuales en presencia de un monómero nos producen un radical con una unidad monomérica.

Propagación.- Una vez que el radical reacciona con el monómero este radical puede seguir creciendo hasta un tamaño Mn.

Terminación.- La propagación se va a detener hasta que se encuentran dos radicales y se unen. Esta terminación puede realizarse por dos posibles mecanismos: por acoplamiento y por desproporción.

Estas etapas también se encuentran presentes en las reacciones de homopolimerización, sin embargo el desarrollo de las expresiones de velocidad que describen la copolimerización requiere la consideración de las reactividades relativas de los monómeros reactantes presentes.

Aunque hay trabajos que se desarrollan basados en la suposición de que los efectos penúltimos en los radicales reactantes de la cadena son importantes (Burke et. al. (1994) y (1996), Hill et. al. (1982)), la cinética de la copolimerización por radicales libres puede generalmente ser descrita, considerando sólo los efectos del último grupo en el esquema de reacción. Esto simplifica las expresiones de velocidad y limita el número de parámetros cinéticos necesarios que describan adecuadamente la secuencia de la reacción.

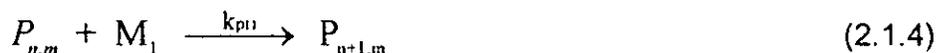
En el artículo de Burke (1996), realiza un estudio de la aplicación de modelos estadísticos para discriminar entre el modelo de copolimerización terminal o penúltimo, basado en los datos de composición. Se menciona que hasta el momento no se tiene un método que identifique claramente cual es el modelo que describa mejor los datos experimentales e identifique el mecanismo más plausible. Y que se requiere en este terreno una mayor investigación tanto en los métodos para discriminar como en información experimental de datos de composición de copolímeros.

Así, considerando que sólo los efectos del último grupo son importantes las siguientes reacciones y constantes de velocidad deben ser consideradas:

- Iniciación

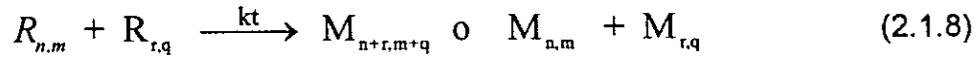


- Propagación

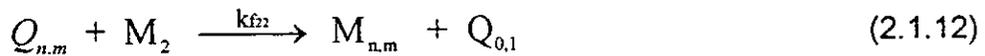
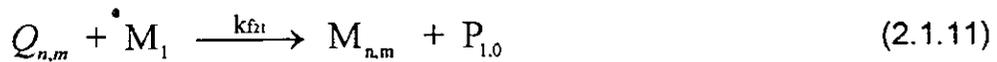
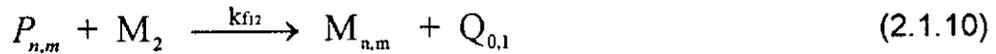
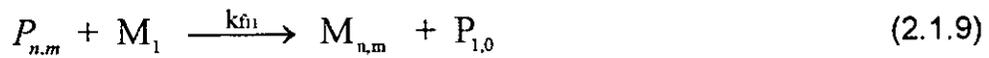




- Terminación (controlada por difusión)



- Transferencia al monómero



En la literatura aparecen disponibles modelos de copolimerización los cuales podemos decir que provienen de extensiones de los modelos de homopolimerización. Aunque existen modelos para sistemas multicomponentes, como el que hace uso del modelo libre elaborado por Hamielec, en donde se ilustran algunas aplicaciones prácticas para la manufactura de copolímeros con alta calidad (Dube et. al (1997)). De estos modelos existen algunos con una mayor complejidad y por tanto requiriendo un enorme tiempo de cómputo para realizar la simulación de la historia de conversión y de peso molecular, pero obteniendo una mayor exactitud en el cálculo y otros modelos con menor complejidad, con un menor número de parámetros y reduciendo considerablemente el tiempo de cómputo; tal vez sacrificando la precisión de los resultados.

La selección del modelo adecuado depende de las necesidades del usuario y

de los recursos de cómputo disponibles. Con la finalidad de obtener resultados precisos para la polimerización en un reactor de suspensión se procedió a hacer una evaluación de los modelos que probaran ser adecuados, confiables y que requirieran de una cantidad de tiempo de cómputo razonable para ser utilizado en una computadora personal.

Partiendo del estudio de los modelos de homopolimerización, resultó que los modelos de Marten et. al. y el de Chiu et. al. (secc. 1.5.2 y 1.5.5) resultaron ser los modelos más sencillos, con parámetros ajustables y con una gran precisión; también los únicos los cuales hasta el momento han sido extendidos a copolímeros, tal vez por la mencionado anteriormente. Tomando como base esto se procedió a emplear los modelos de copolimerización en la simulación de un reactor de polimerización semi-batch (capítulo 3) con un programa de temperatura que va a depender del polímero que se desee obtener para un uso específico.

2.2.-MODELO DEL VOLUMEN LIBRE DE LORD Y HAMIELEC (LH)

Lord y Hamielec postularon que cuando la terminación es controlada por difusión es suficiente con usar una sola constante de velocidad de terminación (i.e. los grupos terminales no necesitan ser considerados). Para desarrollar las expresiones de velocidad de copolimerización tres suposiciones fueron hechas además de que sólo los efectos de los grupos últimos son importantes. Estas suposiciones son:

1.- La hipótesis del estado estacionario para las especies de los radicales es válida.

2.- Todo el monómero consumido en otras reacciones diferentes a las de propagación es despreciable (la hipótesis de la cadena larga).

3.- La velocidad con la que desaparece el polímero vivo M_1^* , que ocurre cuando reacciona con el monómero M_2 y se produce un radical M_2^* , debe ser la misma con la que el polímero vivo M_2^* desaparece al reaccionar con el monómero M_1 y generar el nuevo radical M_1^* .

$$\text{i.e} \quad k_{p2} [M_1^*] [M_2] = k_{p1} [M_2^*] [M_1] \quad (2.2.1)$$

Aplicando la hipótesis de la cadena larga a la velocidad instantánea de polimerización del monómero A y B, ésta sería respectivamente:

$$R_{p1} = k_{p1} [M_1^*] [M_1] + k_{p21} [M_2^*] [M_1] \quad (2.2.2)$$

$$R_{p2} = k_{p22} [M_2^*] [M_2] + k_{p12} [M_1^*] [M_2] \quad (2.2.3)$$

Ya que la reacción de terminación puede ser modelada con una sola constante de terminación es posible determinar la concentración total de especies de radicales usando la hipótesis del estado estacionario. La concentración de las especies de radicales está dada por:

$$[M_1^*] + [M_2^*] = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.2.4)$$

Esta expresión puede entonces combinarse con la aproximación de la cadena larga y con manipulación algebraica estas relaciones pueden ser rearrregladas para obtener las siguientes expresiones para las velocidades de polimerización para cada monómero:

$$R_{p1} = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{k_{p1} k_{p22} (r_1 [M_1]^2 + [M_1] [M_2])}{k_{p1} r_2 [M_2] + k_{p22} r_1 [M_1]} \right) \quad (2.2.5)$$

$$R_{p_2} = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{k_{p_{11}} k_{p_{22}} (r_2 [M_2])^2 + [M_1] [M_2]}{k_{p_{11}} r_2 [M_2] + k_{p_{22}} r_1 [M_1]} \right) \quad (2.2.6)$$

donde :

$$r = \frac{k_{p_{11}}}{k_{p_{12}}} \quad r_2 = \frac{k_{p_{22}}}{k_{p_{21}}}$$

k_t = constante de velocidad de terminación

$$R_i = 2 f k_d [I]$$

El conjunto de expresiones que describen el progreso de la copolimerización con respecto al consumo de monómero y cambio de volumen en el reactor de polimerización se describe como sigue:

Balance molar del monómero

$$\frac{dN_1}{dt} = F_{1_{in}} - R_{p_1} * V - F_{1_{out}} \quad (2.2.7)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = F_{2_{in}} - R_{p_2} * V - F_{2_{out}} \quad (2.2.8)$$

Volumen del reactor:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{F_{1_{in}} * M_{w_1}}{\rho_1} + \frac{F_{2_{in}} * M_{w_2}}{\rho_2} - \left(R_{p_1} M_{w_1} \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_p} \right) + R_{p_2} M_{w_2} \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_p} \right) \right) V - \frac{F_{1_{out}} * M_{w_1}}{\rho_1} - \frac{F_{2_{out}} * M_{w_2}}{\rho_2} \quad (2.2.9)$$

- ρ = densidad
- F = variación de la alimentación del monómero con el tiempo
- M_w = Peso molecular del monómero
- $p, 1, 2$ = Subíndices de polímero y monómeros M_1 y M_2 .
- V = Volumen del reactor.

La obtención de los resultados se realiza resolviendo simultáneamente las ecuaciones 2.2.7 a 2.2.9, para lo cual se requiere de los valores de propiedades físicas disponibles en la literatura; la aplicación de este modelo se da en el capítulo 4. Los parámetros que aparecen en las ecuaciones de propagación y de terminación se describen a continuación y se indica la forma de calcularlos.

En el intervalo de conversión donde la terminación y la propagación son controladas por difusión, el modelo basado en la teoría del volumen libre para homopolímeros por M H (secc. 1.5.2), puede ser adaptado en el modelo de copolimerización. Esto fue realizado por Lord (1984) para la copolimerización de Estireno-Acrilonitrilo, donde la constante de terminación se define como

$$k_t = k_{t_0} \left(\frac{\bar{M}_{w_{cr}}}{\bar{M}_w} \right)^{1.75} \exp \left\{ -A \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{cr}}} \right) \right\} \quad (2.2.10)$$

De igual forma las constantes de propagación controladas por difusión están dadas por

$$k_{p_{ij}} = k_{p_{ij_0}} \exp \left\{ -B \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{cr_{ij}}}} \right) \right\} \quad (2.2.11)$$

Donde B es un parámetro que determina la velocidad a la que K_{pij} cae con la disminución del volumen libre. Se cree que el control por difusión ocurre primero en las especies que son químicamente más reactivas. Por ejemplo para el sistema estireno-acrilonitrilo, la reacción de propagación que involucra el radical de acrilonitrilo y el monómero de estireno es la reacción más rápida, seguida de la reacción entre el radical de acrilonitrilo y el monómero de acrilonitrilo. Por tanto el radical de acrilonitrilo

será el primero en sufrir el control por difusión. Para determinar a partir de que momento ocurre el control por difusión se utiliza el parámetro ajustable del volumen libre crítico. El volumen libre crítico para las reacciones anteriores son V_{fcr21} y V_{fcr22} .

El incremento en la concentración del polímero provoca un aumento en la viscosidad de la mezcla monómero-polímero, que gradualmente impide que el monómero se mueva con la misma facilidad, y la reacción de propagación empieza a ser controlada por difusión, principalmente por la difusión del monómero hacia la cadena de polímero vivo para que se de la reacción de propagación. Cuando la propagación es controlada por difusión las constantes de propagación que involucren la reacción con el mismo monómero son iguales, i.e. $K_{p22}=K_{p12}$ y $K_{p11}=K_{p21}$, debido a que las velocidades de propagación dependen solo del tipo de monómero y no del tipo de radical.

Por lo tanto V_{fcr12} puede ser obtenido del hecho de que $K_{p11} = K_{p21}$ cuando $V_f = V_{fcr12}$ y V_{fcr11} se obtiene cuando $K_{p11} = K_{p12}$ y $V_f = V_{fcr11}$, obteniendo las siguientes igualdades:

$$k_{p110} = k_{p210} \exp\left\{-B\left(\frac{1}{V_{fcr11}} - \frac{1}{V_{fcr21}}\right)\right\} \quad (2.2.12)$$

$$k_{p120} = k_{p220} \exp\left\{-B\left(\frac{1}{V_{fcr12}} - \frac{1}{V_{fcr22}}\right)\right\} \quad (2.2.13)$$

La ecuación para el volumen libre esta dada por:

$$V_f = (0.025 + \alpha_p(T - T_{sp}))\frac{V_p}{V_t} + (0.025 + \alpha_m(T - T_{sm}))\frac{V_m}{V_t} + (0.025 + \alpha_s(T - T_{st}))\frac{V_s}{V_t} \quad \dots\dots\dots (2.2.14)$$

α = diferencia del coeficiente de expansión térmica por encima y debajo de la temperatura de transición vítrea.

Los parámetros mencionados en el modelo del copolímero se definieron en el modelo del volumen libre del homopolímero (secc. 1.5.2). En las expresiones anteriores de propagación y terminación se requiere de los valores de los volúmenes libres críticos, los cuales nos indican el punto en donde comienza el efecto gel y el efecto vítreo, además de los parámetros A y B. Los valores obtenidos aparecen en la tabla 4.2 y en la sección 4-1 se indica la forma de calcularlos.

2.3.-CALCULO DEL PESO MOLECULAR DEL COPOLIMERO DEL MODELO DE LORD Y HAMIELEC.

El peso molecular del polímero que se esta formando es significativamente afectado por la terminación y la propagación que son controladas por difusión. Dependiendo del tipo de reacción que controla el desarrollo del peso molecular, la calidad del polímero puede ser dramáticamente alterada por las reacciones controladas por difusión.

Las ecuaciones del peso molecular que describen la homopolimerización pueden ser usadas para describir el desarrollo del peso molecular en el copolímero usando unas 'pseudo-constantes' de velocidad de reacción definidas apropiadamente para reemplazar las constantes de velocidad de los sistemas de homopolimerización. Estas velocidades análogas al caso del homopolímero son usadas para considerar los cambios en las cantidades relativas de cada especie de monómero presente en el sistema de copolimerización. La hipótesis fundamental para estos desarrollos es la hipótesis del estado estacionario donde se considera que la velocidad de desaparición y generación del radical M_1^* es igual a la velocidad de desaparición y generación del radical M_2^* . Matemáticamente esto puede ser expresado por:

$$\text{i.e.} \quad k_{p21} [M_1^*] [M_2] = k_{p22} [M_2^*] [M_1] \quad (2.3.1)$$

donde $[M_1^*]$ y $[M_2^*]$ representan la concentración de radicales terminados en una unidad M_1 y M_2 respectivamente. Por medio de manipulación algebraica es posible obtener la fracción mol de los radicales M_1 presentes:

$$\phi_1 = \frac{k_{p21}^* f_1}{k_{p21}^* f_1 + k_{p22}^* f_2} \quad (2.3.2)$$

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad ; \quad f_2 = 1 - f_1 \quad (2.3.3)$$

La definición de estas fracciones mol de los radicales permite la definición de las pseudo-constantes de velocidad de reacción en las expresiones moleculares como sigue:

$$k_p = \phi_1^* (k_{p11} f_1 + k_{p22} f_2) + \phi_2^* (k_{p21} f_1 + k_{p12} f_2) \quad (2.3.4)$$

$$k_f = \phi_1^* (k_{f11} f_1 + k_{f22} f_2) + \phi_2^* (k_{f21} f_1 + k_{f12} f_2) \quad (2.3.5)$$

Estas pseudo-constantes de velocidad de reacción son substituidas en las ecuaciones de homopolimerización del peso molecular. En la mayoría de los sistemas de copolímeros los pesos moleculares individuales de los monómeros difieren significativamente y por esto es necesario redefinir el peso molecular efectivo de una unidad de repetición en la cadena del copolímero. Usando la composición instantánea del copolímero:

$$F_1 = \frac{(r_1 - 1)f_1 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2)f_1 + 2(1 - r_2)f_1 + r_2} \quad (2.3.6)$$

que es la fracción mol instantánea de unidades de tipo M_1 (F_1) en la cadena del copolímero. Así el peso molecular efectivo de las unidades de repetición pueden ser dadas como un múltiplo en peso de la fracción mol de cada monómero presente en la cadena del copolímero. Esto esta dado por :

$$M_{m_{eff}} = M_{m_1} * F_1 + M_{m_2} * (1 - F_1) \quad (2.3.7)$$

donde M_{m1} y M_{m2} son los pesos moleculares del monómero M_1 y M_2 respectivamente. $M_{m_{eff}}$ representa el peso molecular efectivo y es usado en lugar del peso molecular en las ecuaciones del homopolímero. Hay que notar que este peso molecular efectivo cambia conforme la composición cambia a través del curso de la reacción. Esto define las ecuaciones que determinan el desarrollo del peso molecular de las cadenas de copolímero.

En el capítulo 4 se muestran los resultados del cálculo del peso molecular al variar la composición de la alimentación para el sistema estireno-acrilonitrilo.

2.4-MODELO DE SHARMA Y SOANE (SS)

Al igual que en el modelo LH se encuentra presente el mismo esquema cinético, solo que las ecuaciones se plantean de una forma distinta para el modelo SS, también el peso molecular se calcula con un método diferente en este caso con el método de los momentos.

En el siguiente desarrollo se incluye la transferencia al monómero, adición de monómero al modelo SS.

Para las reacciones en un tanque semi-batch bien agitado, el balance de masa para cada especie da el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

La desaparición del iniciador esta dada por:

$$-\frac{dI}{dt} = I k_{d_i} \quad (2.4.1)$$

Haciendo un balance para el monómero 1 y con las definiciones:

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{n,m} \quad (2.4.2)$$

$$\zeta_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} Q_{n,m} \quad (2.4.3)$$

Se tiene :

$$\frac{dM_1}{dt} = -I_1 - \left[(k_{p_{11}} + k_{f_{11}}) \lambda_0 + (k_{p_{21}} + k_{f_{21}}) \zeta_0 \right] M_1 + F_{1,ln} \quad (2.4.4)$$

De igual forma para el monómero 2 ;

$$\frac{dM_2}{dt} = -I_2 - \left[(k_{p_{12}} + k_{f_{12}}) \lambda_0 + (k_{p_{22}} + k_{f_{22}}) \zeta_0 \right] M_2 + F_{2,ln} \quad (2.4.5)$$

Haciendo un balance para el polímero vivo de tamaño $P_{1,0}$:

$$\frac{dP_{1,0}}{dt} = I_1 + \left[(k_{f_{11}} \lambda_0 + k_{f_{11}} \zeta_0) M_1 - \left((k_{p_{11}} + k_{f_{11}}) M_1 + (k_{p_{12}} + k_{f_{12}}) M_2 + (k_{p_{21}} + k_{f_{21}}) M_2 + k_{c_{11}} \lambda_0 + k_{c_{12}} \zeta_0 \right) \right] P_{1,0} \quad (2.4.6)$$

De igual forma, para el polímero de tamaño $Q_{0,1}$:

$$\frac{dQ_{0,1}}{dt} = I_2 + \left[(k_{f_{12}} \lambda_0 + k_{f_{12}} \zeta_0) M_2 - \left((k_{p_{12}} + k_{f_{12}}) M_1 + (k_{p_{22}} + k_{f_{22}}) M_2 + (k_{p_{21}} + k_{f_{21}}) M_2 + k_{c_{21}} \lambda_0 + k_{c_{22}} \zeta_0 \right) \right] Q_{0,1} \quad (2.4.7)$$

Haciendo el balance para el polímero vivo de tamaño $P_{n,m}$ ($n \geq 1$) excepto P :

$$\frac{dP_{n,m}}{dt} = \left(k_{p_{11}} P_{n-1,m} + k_{p_{21}} Q_{n-1,m} \right) M_1 - \left((k_{p_{11}} + k_{f_{11}}) M_1 + (k_{p_{12}} + k_{f_{12}}) M_2 + k_{c_{11}} \lambda_0 + k_{c_{12}} \zeta_0 \right) P_{n,m} \quad (2.4.8)$$

De manera análoga, el balance para el polímero vivo de tamaño Q (m ≥ 1) excepto :

$$\frac{dQ_{n,m}}{dt} = (k_{p12} P_{n,m-1} + k_{p22} Q_{n,m-1}) M_2 - ((k_{p21} + k_{f21}) M_1 + (k_{p22} + k_{f22}) M_2 + k_{c12} \lambda_0 + k_{c22} \zeta_0) Q_{n,m} \quad (2.4.9)$$

Definiendo a la conversión como:

$$X = \frac{M_0 V_0 - MV}{M_0 V_0} \quad (2.4.10)$$

donde M₀ y V₀ son la concentración total del monómero y el volumen total del sistema respectivamente a la conversión cero.

Se considera una relación lineal a la contracción volumétrica del sistema:

$$V = V_0(1 + \varepsilon X) \quad (2.4.11)$$

donde ε es el factor de contracción y es igual a $\varepsilon = \frac{d_m - d_p}{d_p}$ donde d_m y d_p son los

valores promedios de la densidad del monómero y polímero respectivamente.

Para obtener el peso molecular promedio de los radicales en crecimiento y del polímero muerto, se utilizó el método de los momentos sugerido por Ray. Los momentos se definen como:

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{n,m} \quad (2.4.12)$$

$$\lambda_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (nw_1 + mw_2) P_{n,m} \quad (2.4.13)$$

$$\lambda_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (nw_1 + mw_2)^2 P_{n,m} \quad (2.4.14)$$

donde λ₀, λ₁, λ₂ son el momento cero, primero y segundo de los radicales en crecimiento con grupo terminal M₁ y w₁ y w₂ son los pesos moleculares del monómero 1 y 2.

Similarmente

$$\zeta_0 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} Q_{n,m} \quad (2.4.15)$$

$$\zeta_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (nw_1 + mw_2) Q_{n,m} \quad (2.4.16)$$

$$\zeta_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (nw_1 + mw_2)^2 Q_{n,m} \quad (2.4.17)$$

Finalmente

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (nw_1 + mw_2)^k M_{n,m} \quad (2.4.18)$$

donde μ_0 , μ_1 y μ_2 son el momento cero, primero y segundo del polímero

Con las definiciones anteriores de los momentos y utilizando el método indicado en el artículo de Sharma y Soane (1988) para generar el modelo final, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$K = M_1(k_{p11}\lambda_0 + k_{p21}\zeta_0) + M_2(k_{p12}\lambda_0 + k_{p22}\zeta_0) + \varepsilon_1 k_{p11} M_1 R + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R$$

$$\frac{dl}{dt} = -k_d I - \frac{\varepsilon I}{M_0} K$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(1 + \varepsilon x)}{M_0} (M_1(k_{p11}\lambda_0 + k_{p21}\zeta_0) + M_2(k_{p12}\lambda_0 + k_{p22}\zeta_0) + \varepsilon_1 k_{p11} M_1 R + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R)$$

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_d I - R(\varepsilon_1 k_{p11} M_1 R + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = -M_1(k_{p11}\lambda_0 + k_{p21}\zeta_0) - \frac{\varepsilon M_1}{M_0}[K] - \varepsilon_1 k_{p11} M_1 R$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -M_2(k_{p12}\lambda_0 + k_{p22}\zeta_0) - \frac{\varepsilon M_2}{M_0}[K] - \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} = & -\frac{\varepsilon\lambda_0}{M_0}[K] - \lambda_0[(k_{c11} + k_{d11})\lambda_0 + (k_{c12} + k_{d12})\zeta_0] \\ & - k_{p12} M_2 \lambda_0 + k_{p21} M_1 \zeta_0 + \varepsilon_1 k_{p11} M_1 R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & -\frac{\varepsilon\lambda_1}{M_0}[K] - \lambda_1[k_{p11} M_1 + k_{p12} M_2 + (k_{c11} + k_{d11})\lambda_0 + (k_{c12} + k_{d12})\zeta_0] \\ & + M_1(k_{p11}\lambda_1 + k_{p21}\zeta_1) + M_1 w_1(k_{p11}\lambda_0 + k_{p21}\zeta_0) + \varepsilon_1 k_{p11} M_1 w_1 R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & -\frac{\varepsilon\lambda_2}{M_0}[K] - (\lambda_2 - \lambda_1)[k_{p11} M_1 + k_{p12} M_2 + (k_{c11} + k_{d11})\lambda_0 + (k_{c12} + k_{d12})\zeta_0] \\ & + M_1 w_1 (w_1 - 1)(k_{p11}\lambda_0 + k_{p21}\zeta_0) + M_1 [k_{p11}(\lambda_2 + \lambda_1(2w_1 - 1)) + k_{p21}(\zeta_2 + \zeta_1(2w_1 - 1))] \\ & + \varepsilon_1 k_{p11} M_1 (w_1 - 2)R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_0}{dt} = & -\frac{\varepsilon\zeta_0}{M_0}[K] - \zeta_0[(k_{c12} + k_{d12})\lambda_0 + (k_{c22} + k_{d22})\zeta_0] \\ & + k_{p12} M_2 \lambda_0 - k_{p21} M_1 \zeta_0 + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_1}{dt} = & -\frac{\varepsilon\zeta_1}{M_0}[K] - \zeta_1[k_{p21} M_1 + k_{p22} M_2 + (k_{c12} + k_{d12})\lambda_0 + (k_{c22} + k_{d22})\zeta_0] \\ & + M_2(k_{p12}\lambda_1 + k_{p22}\zeta_1) + M_2 w_2(k_{p12}\lambda_0 + k_{p22}\zeta_0) + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 w_2 R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_2}{dt} = & -\frac{\varepsilon\zeta_2}{M_0}[K] - (\zeta_2 - \zeta_1)[k_{p21} M_1 + k_{p22} M_2 + (k_{c12} + k_{d12})\lambda_0 + (k_{c22} + k_{d22})\zeta_0] \\ & + M_2 w_2 (w_2 - 1)(k_{p22}\zeta_0 + k_{p12}\lambda_0) + M_2 [k_{p12}(\lambda_2 + \lambda_1(2w_2 - 1)) + k_{p22}(\zeta_2 + \zeta_1(2w_2 - 1))] \\ & + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 w_2 (w_2 - 2)R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_0}{dt} &= -\frac{\varepsilon\mu_0}{M_0}[K] + (\frac{1}{2}k_{c_{11}} + k_{d_{11}})\lambda_0^2 + (k_{c_{12}} + 2k_{d_{12}})\lambda_0\zeta_0 \\
&\quad + (\frac{1}{2}k_{c_{22}} + k_{d_{22}})\zeta_0^2 \\
\frac{d\mu_1}{dt} &= -\frac{\varepsilon\mu_1}{M_0}[K] + (k_{c_{11}} + k_{d_{11}})\lambda_0\lambda_1 + (k_{c_{12}} + k_{d_{12}})(\lambda_0\zeta_1 + \lambda_1\zeta_0) \\
&\quad + (k_{c_{22}} + k_{d_{22}})\zeta_0\zeta_1 \\
\frac{d\mu_2}{dt} &= -\frac{\varepsilon\mu_2}{M_0}[K] + (k_{c_{11}} + k_{d_{11}})\lambda_0\lambda_2 + k_{c_{11}}\lambda_1^2 + (k_{c_{12}} + k_{d_{12}})(\lambda_2\zeta_0 + \lambda_0\zeta_2) \\
&\quad + 2k_{c_{12}}\lambda_1\zeta_1 + (k_{c_{22}} + k_{d_{22}})\zeta_0\zeta_2 + k_{c_{22}}\zeta_1^2
\end{aligned}
\tag{2.4.19}$$

La hipótesis de la cadena larga y la suposición del estado quasi-estacionario no son invocados en la derivación de las ecuaciones anteriores. Pero debido al enorme tiempo de cálculo requerido para la evaluación del modelo al trabajar en una computadora personal, aun utilizando una subrutina para ecuaciones diferenciales con paso de integración variable (DGEAR de la Biblioteca IMSL), no fue posible prácticamente resolver las ecuaciones en esa forma. Por lo que en el apéndice B se describe paso a paso las simplificaciones a realizar como lo es el uso de la suposición del estado quasi-estacionario.

$$R = \frac{2fk_d I}{(\varepsilon_1 k_{p_{11}} M_1 + \varepsilon_2 k_{p_{22}} M_2)} \tag{2.4.20}$$

Achilias & Kiparissides (1994) concluyen que la aplicación del estado quasi-estacionario al aplicarlo al sistema estireno-metilmecrilato en solución, no afecta significativamente los valores calculados de conversión y peso molecular, lo que también comprobé al aplicar el modelo detallado SS al mismo sistema (secc. 4.2). Tanto el modelo detallado SS como el modelo que utiliza Achilias et. al. son similares hacen uso del método de los momentos para el cálculo del peso molecular.

Al aplicar la suposición del estado quasi-estacionario se obtiene un conjunto de siete ecuaciones diferenciales, un conjunto de ecuaciones no lineales y cinco ecuaciones algebraicas, donde se muestran sus expresiones en el apéndice B. Una vez simplificado el modelo detallado, utilizando las expresiones que aparecen al final del apéndice B se procedió a implementarlo en la computadora, obteniendo tiempos de ejecución de 2 a 3 minutos en una PC 486 con coprocesador matemático, comparado con tiempos de 1 a 2 días de cómputo.

El cálculo del peso molecular promedio se realizó conociendo los diferentes momentos, con las siguientes expresiones:

$$\bar{M}_n = \frac{(\mu_1 + \lambda_1 + \zeta_1)}{(\mu_0 + \lambda_0 + \zeta_0)} \quad (2.4.21)$$

$$\bar{M}_w = \frac{(\mu_2 + \lambda_2 + \zeta_2)}{(\mu_1 + \lambda_1 + \zeta_1)} \quad (2.4.22)$$

El índice de polidispersidad se calculó con la relación de los dos pesos moleculares promedios como sigue:

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{(\mu_2 + \lambda_2 + \zeta_2)(\mu_0 + \lambda_0 + \zeta_0)}{(\mu_1 + \lambda_1 + \zeta_1)^2} \quad (2.4.23)$$

Las constantes cinéticas del modelo de SS al igual que el modelo de CCS dependen de la temperatura del sistema, de la movilidad de la cadena (difusión), del peso molecular de los radicales en crecimiento, la composición del copolímero y de las propiedades del medio. De la misma forma que en el modelo de CCS, Sharma & Soane proponen ecuaciones de las constantes de velocidad de terminación y de propagación. Lo único que las distingue es la manera en la cual se calcula la

concentración del radical en el bulto, C_b . Las ecuaciones propuesta por SS tienen la siguiente forma

$$\frac{1}{k_{t,i,j}} = \frac{1}{k_{t,i,j}^0} + \theta_{t,i,j} \left(\frac{\frac{P_i^2}{\sum_{i=1}^n P_i}}{\text{Exp} \left[\frac{\phi_m}{A_m + B_m(T) * \phi_m} \right]} \right) \quad (2.4.24)$$

$$\frac{1}{k_{p,i,j}} = \frac{1}{k_{p,i,j}^0} + \theta_{p,i,j} \left(\frac{P_i}{\text{Exp} \left[\frac{\phi_m}{A_j + B_j(T) * \phi_m} \right]} \right) \quad (2.4.25)$$

todos los términos que aparecen se encuentran descritos en el modelo de homopolimerización de CCS, excepto P_i que es la concentración de radicales de tipo 1 o 2 (unidad activa de monómero 1 o 2) y a partir de estas ecuaciones podemos llegar a las ecuaciones del homopolímero si hacemos $i = j$ y sustituyendo a P_i por λ_0 .

En el modelo SS existen dificultades que hay que tomar en cuenta para el cálculo de los parámetros de las constantes de terminación y propagación como son el tener un gran número de parámetros, una fuerte dependencia de la concentración del iniciador y también del tipo de iniciador que se esté utilizando. Debido a esto no fue posible utilizar las constantes propuestas por SS.

En el siguiente capítulo se describen las constantes que se utilizaron para considerar el efecto gel y el efecto vítreo en el modelo detallado presentado por SS.

Es importante aclarar que lo presentado en este capítulo se aplica sólo para el caso de un reactor batch isotérmico y lo que se pretende es simular un reactor semi-

batch con un programa de temperatura, con la adición de monómero y de agente de transferencia en periodos diferentes de tiempo; por lo que se tuvo que hacer las modificaciones pertinentes para la aplicación adecuada del modelo al reactor de SAN. Las modificaciones necesarias para aplicar los modelos al reactor de SAN se explicaran detalladamente en el siguiente capítulo.

CAPITULO 3

MODELAMIENTO CINÉTICO EN UN REACTOR DE COPOLIMERIZACION

El propósito de este capítulo es describir brevemente las aportaciones y resultados obtenidos por diversos autores en el modelamiento y simulación del mecanismo de copolimerización por radicales libres a altas conversiones e indicar las modificaciones necesarias a los modelos anteriores, para su utilización en un reactor de polimerización en suspensión; específicamente para el sistema estireno-acrilonitrilo. Se selecciono el copolímero SAN por mostrar ser un sistema de importancia industrial.

Pero, el que no se haya seleccionado otro sistema no implica que no pueda aplicarse, sino por el contrario, permite establecer las bondades de los modelos y determinar la confianza de los mismos; para que con las modificaciones pertinentes aplicarlos requiriendo solamente el conocimiento de los parámetros de los modelos.

3.1.- MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSIÓN DEL ESTIRENO-ACRILONITRILO.

En el modelamiento de la copolimerización a altas conversiones, es decir el modelo cinético del mecanismo de polimerización por radicales libres, se han propuesto dos importantes modelos de copolimerización que tratan de explicar y simular el efecto gel, estos son el modelo de Sharma & Soane (1988) y el de Lord & Hamielec (1987), los cuales han proporcionado una excelente reproducción de datos experimentales, en un caso con el copolímero Estireno-Metilmacrilato y en el otro con el Estireno-Acrilonitrilo, los resultados de las simulaciones se muestran en el capítulo 4. Estos dos modelos son extensiones de los modelos de

homopolimerización del modelo de Chiu et. al. (1983) y de Marten & Hamielec (1982) respectivamente, que también han resultado ser modelos satisfactorios en la predicción y reproducción de datos experimentales. En el capítulo uno se dio un amplio desarrollo de los modelos de homopolimerización y los resultados obtenidos con estos modelos.

La excelente reproducibilidad de los modelos de copolimerización los hacen adecuados para su utilización en la copolimerización del Estireno-Acrilonitrilo en suspensión.

Diversos estudios cinéticos han indicado que la polimerización en suspensión consiste normalmente de polimerizaciones en masa enfriadas con agua en cada gota de monómero, como si se tratara de pequeños reactores intermitentes, con enfriamiento; en general la cinética de reacción parece no ser afectada por el tamaño de perla ni por el agente de suspensión utilizado. Esto ha sido utilizado con gran éxito en la cinética de polimerización en suspensión del estireno (Vivaldo 1989). Considerando esto se ha procedido a realizar el modelamiento de la cinética de polimerización en suspensión de igual forma que la cinética de polimerización en masa sin modelar la distribución de tamaño de partículas. Cabe mencionar que el efecto de iniciadores y reguladores coincide para las polimerizaciones en masa y suspensión, siempre y cuando estos sean solubles en el monómero (Munzer y Trommsdorff, 1977).

En este trabajo es importante señalar que no se incluye la distribución de tamaño de partículas y de que se trata de modelar un reactor de polimerización en suspensión de SAN que actualmente opera a nivel de planta, con el fin de calcular la historia de la conversión, del peso molecular y del cambio de composición del copolímero. Para ello se han realizado modificaciones a los modelos anteriormente mencionados que nos permitan predecir el comportamiento del reactor.

Los modelos originales mencionados anteriormente carecen de términos que es necesario añadir para su aplicación a el reactor de planta que opera a condiciones no isotérmicas, la explicación de las modificaciones a los modelos parte se encuentra en el capítulo 2 y en la siguiente sección.

3.2.- MODIFICACIONES A LOS MODELOS DE COPOLIMERIZACION PARA LA APLICACION A UN REACTOR DE POLIMERIZACION DE SAN.

Con base en los modelos presentados en el anterior capítulo procederemos a incluir las ecuaciones o términos que no han sido considerados para poder llevar a cabo la simulación del reactor de polimerización en suspensión del SAN.

3.2.1.- INICIACION TERMICA.

Es importante hacer notar que el reactor trabaja a temperaturas mayores a 100 °C y por tanto que el estireno no sólo polimeriza en presencia de iniciador, sino que también se produce una polimerización térmica espontánea, y por supuesto a medida que aumenta la temperatura es más importante este fenómeno.

El estireno sin inhibidor polimeriza aún a temperatura ambiente y es uno de los pocos monómeros de vinilo que produce una rápida polimerización térmica. La polimerización térmica en masa del estireno es un método común para la producción industrial de poliestireno. Los procesos industriales involucran la polimerización del monómero a altas conversiones y temperaturas de 100 a 200 °C; Hui y Hamielec (1972) reportan un estudio de la cinética de polimerización a altas conversiones en el intervalo de temperatura antes mencionado. Mayo (1968a y 1968b), por otra parte,

observó que la velocidad de iniciación es de tercer orden en estireno, y sugirió que la generación de radicales involucra la formación de un dímero Diels-Alder (a) que subsecuentemente reacciona con el estireno:

Una evidencia que confirma la certeza de la proposición de Mayo ha sido reportada (Chong et. al. (1983), basada en análisis de ^1H RMN de oligómeros de estireno compuestos de 6 a 14 unidades, preparados mediante la polimerización térmica en presencia de Cloruro Férrico como retardador ideal. El análisis estructural de los oligómeros confirma que los radicales (b) y (c) son responsables de la iniciación.

En los modelos se considera la polimerización térmica del estireno con la ecuación de velocidad de iniciación propuesta por Mayo:

$$R_i = k_{im} [M]^3 \quad (3.3.1)$$

donde k_{im} es la constante de velocidad de formación de radicales libres y $[M]$ la concentración del monómero. La expresión de k_{im} como función de la temperatura es como sigue:

$$k = A e^{-E/RT} \quad A = 2.19 \times 10^5 \quad E = 115.2 \text{ Kj/mol}$$

Estos valores fueron reportados por Hui y Hamielec (1972).

3.2.2.-TEMPERATURA DEL REACTOR.

Del balance de energía del reactor de polimerización donde están presentes los dos monómeros se obtiene la siguiente ecuación de temperatura:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho C_p} * (\Delta H_1 * M_1 * k_{p11} * P + \Delta H_{21} * M_1 * k_{p21} * Q + \Delta H_{12} * M_2 * k_{p12} * P + \Delta H_2 * M_2 * k_{p22} * Q) + \frac{U * Area}{\rho * V * C_p} [T_{ch} - T]$$

.....(3.3.2)

C_p = Capacidad calorífica

ρ = Densidad

$p,1,2$ = Subíndices de polímero, monómero 1 y 2 respectivamente

ΔH = Entalpía de reacción

Área = Área del reactor

V = Volumen del reactor

T_{ch} = Temperatura de la chaqueta

U = Coeficiente de transferencia de calor

Las cantidades P y Q representan las concentraciones totales de los radicales libres en crecimiento con grupo terminal M_1 y M_2 respectivamente. Están relacionadas por

$$P = \frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2} Q \quad (3.3.3)$$

$$Q = \left\{ \frac{2fk_d I}{k_{t11} \left(\frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2} \right)^2 + 2k_{t12} \left(\frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2} \right) + k_{t22}} \right\} \quad (3.3.4)$$

En el caso del modelo de Lord sí se utilizan estas ecuaciones de P y Q, y en el caso del modelo de Sharma y Soane estos valores corresponden a λ_0 y ζ_0 respectivamente, por lo que no se utilizan estas ecuaciones.

3.2.3.-CONSTANTES DE VELOCIDAD EN EL MODELO DE SHARMA & SOANE.

Las ecuaciones propuestas para las constantes de velocidad en función de la conversión son las siguientes:

$$k_{p_{ii}} = k_{p_{ii}^0} * \exp\left(-\Theta_p * \left(\frac{X_{-limite}}{X} - 1.0\right)\right) \quad (3.3.5)$$

$$k_{t_{ii}} = k_{t_{ii}^0} * \exp\left(-\Theta_t * \left(\frac{X_{-limite}}{X} - 1.0\right)\right) \quad (3.3.6)$$

Θ_{ii} y Θ_{pii} = parámetros que determinan la razón a la cual k_p y k_t decrecen al aumentar la conversión.

X_{limite} = conversión límite (menor a 1)

3.2.4-INTERPOLACIÓN POR EL MÉTODO DE SPLINE CUBICO DE LA TEMPERATURA DE LA CHAQUETA.

Es importante aclarar que la temperatura de la chaqueta del reactor proviene del registrador de temperatura, por lo cual para conocer los valores de la temperatura de la chaqueta de una manera precisa en todo el intervalo se leyeron gráficamente 35 valores de la gráfica los cuales aparecen en la figura 4.8.

Para el cálculo de la temperatura del reactor es necesario integrar la temperatura de la chaqueta junto con las ecuaciones de los modelos cinéticos presentados en el capítulo anterior, y como se mencionó en la sección 3.3.2 es necesario conocer la temperatura de la chaqueta para cada paso de integración, para lo cual fue necesario realizar la interpolación por el método de los splines cúbicos de los datos de la temperatura de la chaqueta.

La curva obtenida de la interpolación se muestra en la misma figura 3.3 y está representada por la línea continua que pasa a través de todos los círculos que son los valores de la temperatura de la chaqueta. En esta gráfica se demuestra la excelente reproducibilidad y la gran confiabilidad de los valores generados por este método de interpolación para ser utilizados en el cálculo de la temperatura del reactor. En el apéndice A se discute mas ampliamente acerca de esta técnica de interpolación y se da un listado del programa de interpolación.

A continuación se da una breve descripción del proceso de producción del copolímero estireno-acrilonitrilo en un reactor en suspensión.

3.3.- PROCESO DE PRODUCCION DE ESTIRENO-ACRILONITRILO

A causa de la dificultad de procesar el poliacrilonitrilo, el monómero es comúnmente copolimerizado para alcanzar un balance deseable de flujo y propiedades físicas. Los comonómeros típicos en las fibras acrílicas son el acetato de vinilo, el acrilato de metilo y el cloruro de vinilo. Para otras aplicaciones termoplásticas, el mayor volumen es el comonómero de estireno. Los copolímeros de Estireno-Acrilonitrilo son designados por SAN.

Los copolímeros de SAN son manufacturados principalmente por tres procesos; emulsión, suspensión y masa continua. Durante la reacción de polimerización se libera calor; es muy importante que este calor sea eliminado o controlado, ya que el incremento de temperatura puede ocasionar un "disparo" de la reacción y un producto de baja calidad, si es que se completa la polimerización (Bishop, 1971).

Como se mencionó anteriormente la polimerización en suspensión es un medio excelente de disipar y controlar el calor de polimerización, gracias al agua que suspende a las gotas de monómero-polímero; estas se comportan como pequeños reactores esféricos, en las que la reacción se puede completar sin dispararse. Cuando la reacción termina, las perlas se pueden secar fácilmente obteniéndose un producto de excelente calidad. Las principales ventajas de la polimerización en suspensión son las siguientes:

1. Buen control de temperatura
2. Buena distribución de pesos moleculares debida al rango pequeño de temperatura de polimerización.
3. Facilidad de control del porcentaje de monómero residual, debido al uso de iniciadores y etapas de polimerización a distintas temperaturas.
4. Diversidad de tipos de producción y facilidad para hacer modificaciones,

debido a que el proceso es intermitente (reactor "batch"). Excepto la suspensión continua que presenta grandes dificultades (Zhang (1996)).

5. Conversiones altas.
6. Fácil arranque y tiempos muertos cortos.

Por otro lado se tienen las siguientes desventajas:

1. Calentamiento de agua, lo cual representa un desperdicio energético.
2. Eliminación de agua durante el secado de las perlas, lo cual constituye un desperdicio tanto de agua como de energía.
3. Eliminación del agente de suspensión, en el caso de usar agentes de suspensión inorgánicos, lo cual representa un desperdicio de materias primas.
4. Uso de equipo adicional. Tal es el caso del secador, la centrífuga y el tanque disolvente.
5. Necesidad de extrusión y recalentamiento de las perlas, debido a su forma esférica, la cual dificulta el moldeo.
6. Servicios auxiliares y reactivos costosos.
7. Desventajas inherentes al uso de reactores "batch", como son: existencia de "tiempos muertos", problemas de incrustación, etc.

En los siguiente párrafos se describe un proceso típico de producción de SAN vía suspensión (Mark et. al. (1988)). El medio de suspensión contiene en su mayoría agua, monómeros, pequeñas cantidades de regulador de peso molecular y agente de suspensión.

La figura 3.1 muestra la sección del reactor en el proceso de suspensión del copolímero SAN. El procedimiento para la producción del SAN es como sigue: todos los ingredientes son cargados al reactor (tabla 3.1), se purga con nitrógeno para eliminar el oxígeno; la temperatura se mantiene a 128 °C durante 3 horas y luego a 150 °C por 2 horas. Una vez finalizada la reacción, los monómeros son separados por destilación y la pasta es transferida a una centrifuga para lavado y eliminación de agua. Finalmente las perlas se secan y se empacan.

A diferencia del acrilonitrilo en el que el polímero no es soluble en su monómero, el copolímero SAN si lo es en un valor de composición mayor de 0.4 en fracción mol de estireno. Para la producción de SAN una relación de alimentación común de monómeros es de 70 partes de estireno y 30 partes de acrilonitrilo que generalmente se cargan en el reactor. Los copolímeros de SAN pueden ser incompatibles cuando sus composiciones varían ampliamente, la incompatibilidad puede conducir a la pérdida de propiedades ópticas y mecánicas. Por lo que se debe de tratar de obtener un copolímero de composición constante y una distribución de peso molecular estrecha.

En particular la relación de alimentación de monómeros anterior está cerca de la composición azeotrópica que es de aproximadamente 58 partes por lo que la relación de monómeros no cambia mucho hasta que la conversión ha excedido un valor del 60 %. Si se desea, el exceso de acrilonitrilo puede eliminarse usando el condensador y el tanque de destilado debido a que el acrilonitrilo tiene una presión de vapor menor que la del estireno. Los monómeros son recuperados del reactor por destilación; las perlas son finas, tienen una superficie pequeña de agua y son fáciles de secar.

Los copolímeros de SAN que son preparados en suspensión son usados en aplicaciones de moldeo y de soplado. Una receta de SAN para este uso es como sigue:

**TABLA 3.1 FORMULACION DE LA POLIMERIZACION EN
SUSPENSION DEL SAN**

Mark et. al.(1985).

INGREDIENTES	CANTIDAD/PARTES
Estireno	70
Acrilonitrilo	30
Dipenteno	1.2
Peróxido de di-terbutilo	0.03
Acido acrílico-acrilato de 2 etilhexilo	0.03
agua	100

El agente de suspensión es un copolímero derivado del ácido acrílico. Aunque la polimerización en emulsión usa surfactantes a un nivel del 1-5% del peso de monómero, en suspensión se usa surfactantes a un nivel mucho menor que va de 0.01 a 0.05% del peso de monómero.

3.4.-ESTRUCTURA DEL PROGRAMA.

A continuación se da una descripción de las características del programa que se utilizó para realizar las simulaciones. Para la elaboración del programa de simulación se considero cuatro aspectos fundamentales:

- 1).- Requerir un tiempo de cómputo razonable.
- 2).- Facilidad de uso del programa.
- 3).- Graficación de resultados.
- 4).- Almacenamiento de resultados en archivos.

De los puntos anteriores el primero fue primordial para poder realizarlo en una computadora personal y utilizar las capacidades de este tipo de herramientas, además de considerar su accesibilidad. Los dos modelos desarrollados para el reactor de polimerización en suspensión del SAN se ejecutan en un tiempo menor de 2 minutos..

Para visualizar como se incluyeron los otros tres puntos, a continuación se describe la estructura del programa utilizando para ello el diagrama "Top-Down" de la figura 3.2 en donde se muestra el problema dividido en subproblemas donde cada subproblema es un módulo o subprograma. Los módulos o subprogramas pueden contener llamadas a otros subprogramas que realizan tareas mas pequeñas.

Los principales módulos en que se ha descompuesto el problema para cubrir los puntos 2, 3 y 4 mencionados anteriormente son:

- ⇒ - MODIFICACIÓN DE DATOS
- ⇒ - MODELOS
- ⇒ - GRAFICACION
- ⇒ - SALIDA Y COMANDOS DEL SISTEMA OPERATIVO

El orden en el que se van ir realizando los módulos es de izquierda a derecha, como se muestra en el diagrama.

Un punto muy importante en cualquier programa es la facilidad de uso del mismo, para realizar esto en necesario contar con un programa que sea fácil de usar y flexible en la entrada de datos de las variables del proceso antes de llevar a cabo la simulación, para lo cual se implementó el módulo MODIFICACION DE DATOS., que consta de una pantalla en donde se muestran los valores de las variables que se pueden modificar. Para esto se diseño una pantalla de entrada de datos en donde los valores de las variables involucradas son modificados con facilidad, y se diseño una serie de preguntas con comentarios que indican las características de las variables

conforme avanza en la ejecución del programa; esto con el fin de contar con un programa interactivo que permita utilizar los modelos como una herramienta en la que los operadores del reactor puedan saber lo que sucederá si se cambian las condiciones de operación, de alimentación, el programa de temperatura, etc.

Como se puede apreciar en la figura 3.2 el módulo MODIFICACION DE DATOS se descompone en dos módulos que son: i) el módulo 1 que lee la información almacenada en los archivos que contiene la temperatura del proceso en el reactor, la alimentación inicial de reactivos a añadir al reactor y ii) el módulo 2, que muestra los valores que controlan la forma en que se realiza la integración de las ecuaciones diferenciales empleadas en el modelo. Los módulos que se encuentran por debajo del módulo MODIFICACION DE DATOS no solo permiten visualizar los valores almacenados en los archivos de datos si no permite realizar la modificación deseada.

En el diagrama se observa que el módulo ALIMENTACIÓN contiene otros tres módulos que son:

- ALIMENTACIÓN INICIAL.- Contiene la alimentación inicial al reactor, como son el peso del agua, estireno, acrilonitrilo, agente de transferencia e iniciador.

- ADICION DE ESTIRENO.- Permite incluir la dosificación tardía de estireno, que esta representada por los datos: tiempo en el que se va agregando el estireno tardío y la velocidad de flujo.

- ADICION DE AGENTE DE TRANSFERENCIA.-Permite incluir la dosificación posterior del agente de transferencia para el control del peso molecular, está representada por los datos: tiempo en el que se va agregando el agente de transferencia y la velocidad de flujo.

El siguiente módulo cuyo nombre es MODELOS nos permite seleccionar entre los dos modelos utilizados en esta tesis que son:

⇒- MODELO LORD-HAMIELEC

⇒- MODELO SHARMA-SOANE

para visualizar los detalles de qué es lo que se realiza dentro de estos modelos recurriremos a las figuras 3.3 y 3.4. La primera figura presenta el diagrama de flujo simplificado de la integración y graficación de las ecuaciones de los modelos. La siguiente figura es un diagrama Top-Down del modelo de Lord y Hamielec que nos muestra los módulos de los que esta compuesto; el diagrama Top-Down del modelo de Sharma-Soane no se presenta por tener la misma estructura que el modelo de Lord y Hamielec.

El penúltimo módulo corresponde a la generación de gráficos (módulo graficar). Una forma de conocer los resultados generados por el programa y poder analizarlos es mediante el almacenamiento de las variables en los archivos de resultados. Pero al almacenar un conjunto de valores en un archivo es difícil de visualizar el comportamiento de las variables involucradas en el proceso, no así si se grafican los valores de estas variables en cada paso de integración. Tomando esto en cuenta se consideró importante la graficación de las variables más importantes en el proceso como son: la conversión, el peso molecular, temperatura del reactor, de la chaqueta y el volumen en el reactor. Para realizar la graficación de los valores almacenados en archivos se generó el módulo GRAFICAR que permite la lectura de los valores, la graficación de los mismos y el almacenamiento de las gráficas en un archivo para la visualización en el momento que se desee, así también para la impresión de las mismas: esto se realizó con los módulos que están por debajo del módulo GRAFICAR.

El último módulo denominado SALIDA Y COMANDOS DEL SISTEMA OPERATIVO permite dar por terminada la sesión o permite la ejecución de cualquier comando del sistema operativo en cualquier momento, así como ejecutar otro

programa externo pequeño como pudiera ser la edición de un archivo de datos sin necesidad de salir del programa y ejecutar el programa con el nuevo archivo de datos.

La codificación del programa que toma en cuenta todos los módulos anteriores fueron escritos en Pascal, por considerar que posee mayor facilidad para llevar a cabo la realización de las ideas presentadas, ser un lenguaje poderoso para la resolución de problemas prácticos, y proveer todas las características necesarias de estructura; al mismo tiempo, contener gran cantidad de funciones bien diseñadas. Además el compilador de Turbo Pascal provee un importante colección de rutinas básicas para generar gráficos de una relativa facilidad que se utilizaron para la generación de las gráficas.

Una vez concluido el diseño e implementación del programa en una computadora personal, se procedió a realizar las simulaciones necesarias a fin de determinar la reproducibilidad de los modelos. En el siguiente capítulo se indica la forma en que se llevo a cabo esto.

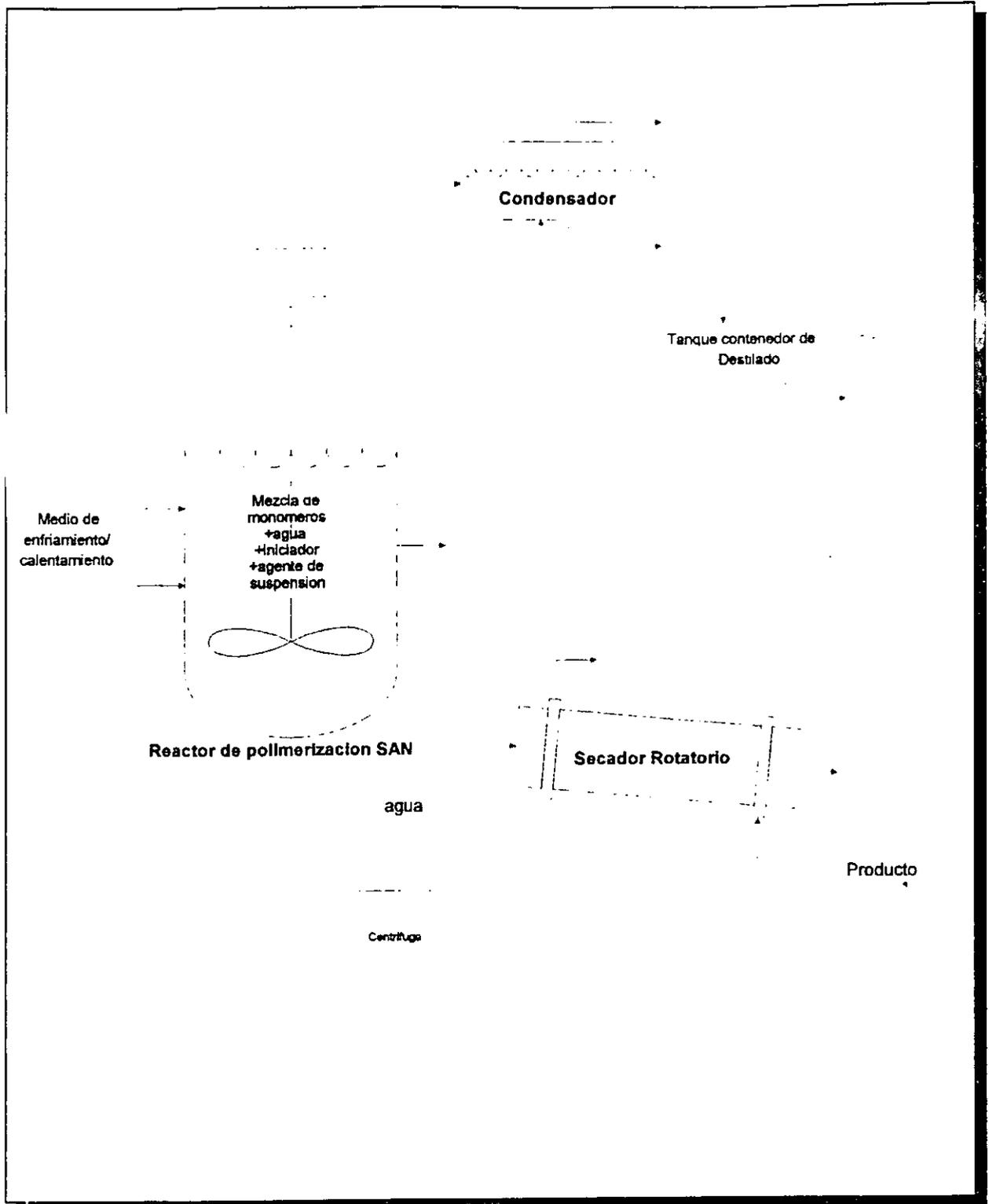


FIGURA 3.1 REACTOR DE POLIMERIZACION DEL SAN

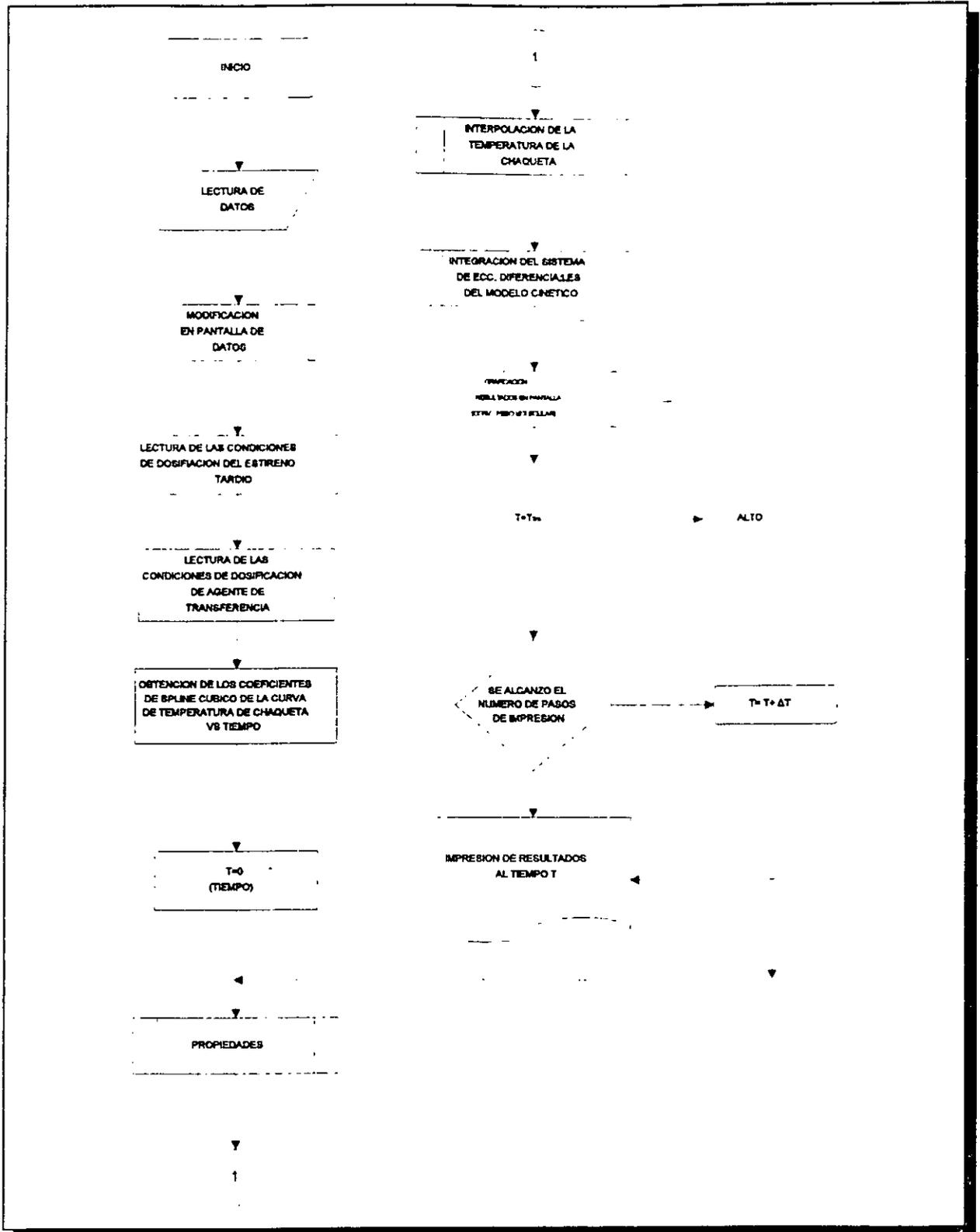


FIGURA 3.3
DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA IMPLEMENTADO EN
COMPUTADORA

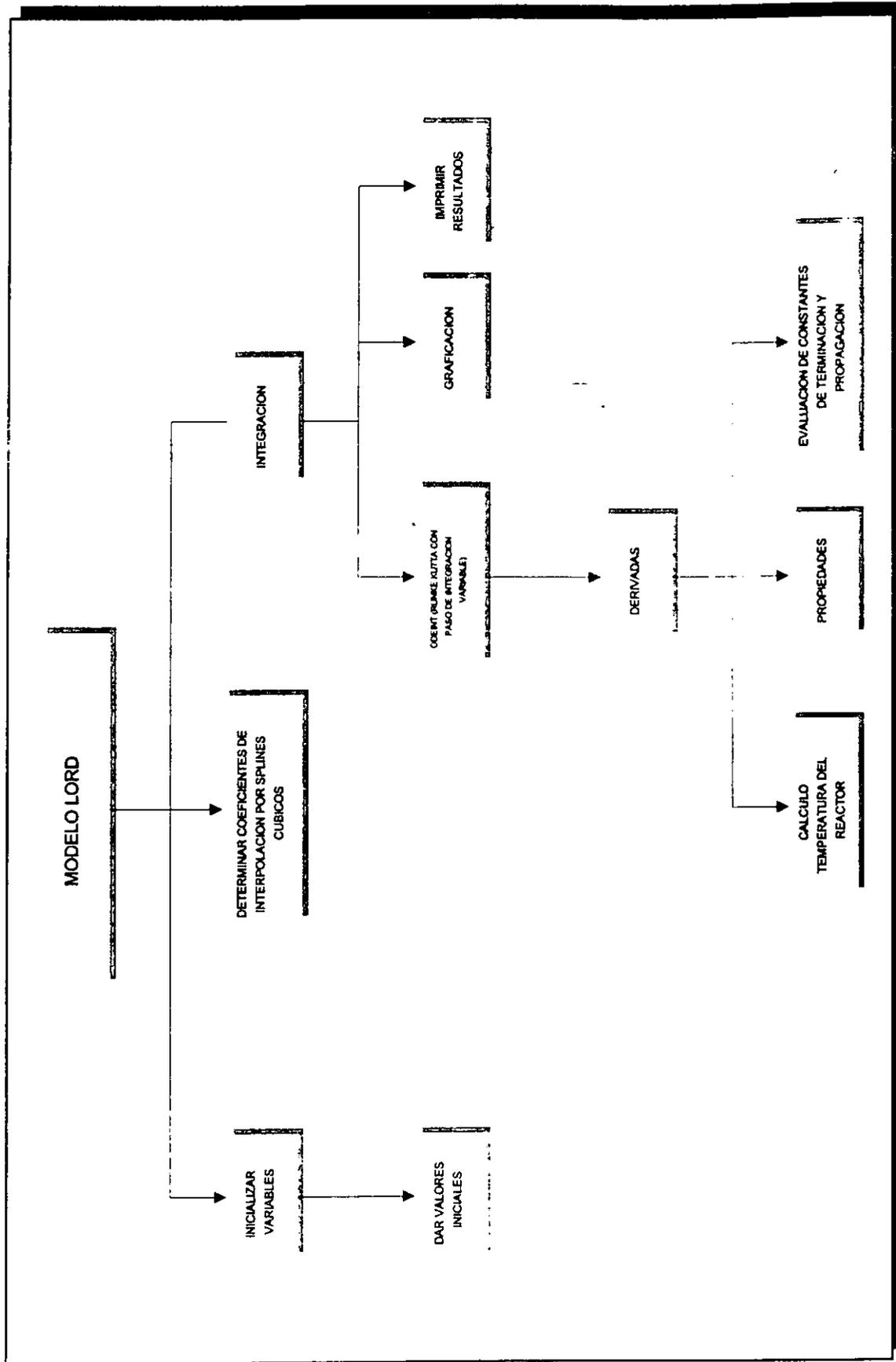


FIGURA 3.4 DIAGRAMA TOP DOWN DEL MODELO DE LORD

CAPITULO 4

VALIDACION DE LOS MODELOS

Este capítulo contiene los resultados obtenidos con los modelos escogidos, primero aplicando cada modelo a un sistema específico en un reactor batch isotérmico, donde se observa la calidad del ajuste del modelo. Posteriormente se aplican los dos modelos a un reactor de polimerización para el copolímero estireno-acrilonitrilo semi-batch y no isotérmico, donde las predicciones de los modelos son comparadas con datos de un reactor de planta de Industrias Resistol (GIRSA).

4.1.- MODELO DE LORD Y HAMIELEC (LH)

Para la obtención de los resultados de las figuras 4.1 a 4.6 se procedió a resolver simultáneamente las ecuaciones 2.2.7 a 2.2.9, éstas requieren de los valores de propiedades de los monómeros, polímeros, iniciador, agente de transferencia, etc. disponibles en la literatura (un resumen de los valores se dan en la tabla 4.1); además se requiere de algunos parámetros que aparecen en las ecuaciones de propagación y de terminación, los cuales aparecen en la tabla 4.2 que a continuación se describen y se indica la forma de calcularlos.

En las expresiones de propagación y terminación del modelo LH se requiere de los valores de los volúmenes libres críticos (V_{fc}), los cuales indican el punto en dónde inicia el efecto gel y el efecto vítreo, además se requiere el valor de los parámetros A y B.

Para la estimación de los parámetros A y B que aparecen en las constantes de velocidad de terminación y propagación, Lord utilizó datos experimentales de la cinética a altas conversiones de la polimerización del SAN, obtenidos por García-

Rubio (1980). Los datos experimentales de García-Rubio los obtuvo realizando corridas en ampollas bajo condiciones isotérmicas a 40 y 60 °C, sin la adición de monómero, como lo realizado en un reactor batch en masa, a dos diferentes concentraciones de iniciador (0.01 y 0.05 M de AIBN) y con composiciones que van de 0.5 a 0.9 en intervalos de 0.1 en fracción mol de estireno.

Los valores obtenidos de los parámetros ajustados por Lord para el modelo de LH, a partir de los datos experimentales de García Rubio aparecen en las tablas 4.2 y 4.3.

El modelo LH se utilizó para tomar en cuenta la terminación y propagación controladas por difusión; las gráficas 4.1 a 4.6 muestran los resultados obtenidos al resolver numéricamente las ecuaciones de 2.2.7 a 2.2.9, que están representados por la línea continua y los datos experimentales por los puntos. Al comparar las curvas con los datos experimentales se observa que el modelo es capaz de predecir exitosamente la conversión y la fracción mol residual del estireno en un amplio intervalo de condiciones, que como habíamos mencionado anteriormente, incluyen diferentes temperaturas, concentraciones de iniciador y fracciones mol de alimentación de monómeros en polimerizaciones llevadas a cabo en masa. En las gráficas también se aprecia que cuando la fracción mol de estireno se acerca al valor de uno (0.8 y 0.9), la concordancia de los datos experimentales con el modelo se aleja ligeramente a altas conversiones y con los valores de 0.5 a 0.7 los resultados del modelo se sobreponen a los puntos obtenidos de los datos experimentales.

La discrepancia en tener velocidades de polimerización mas lentas en altas conversiones podría ser atribuido a considerar en todo el intervalo de reacción un valor constante de la eficiencia del iniciador. Sin embargo este modelo simple de volumen libre explica bastante bien en todo el intervalo de temperaturas e intervalo de concentración de iniciador.

De lo anterior se confirma que el modelo es adecuado y que se puede aplicar a diferentes condiciones de reacción utilizando los mismos parámetros, obteniendo resultados confiables. Lo cual da una gran versatilidad y nos permite aplicarlo a un reactor semi-batch a diferentes temperaturas, que es lo que se pretende en este trabajo.

Es importante indicar que el tener los mismos parámetros, sin importar si se varía la temperatura, concentración de iniciador y composición del copolímero permite obtener resultados confiables, lo que lo hace que el modelo LH, un modelo de gran aplicación para el modelamiento de reactores, donde se requiere variar las condiciones de operación con el fin de mejorar el producto.

Las figuras 4.2 y 4.4 muestran cómo cambia la composición de los monómeros en el reactor, resultando que a una composición cercana a 0.6 se presenta el menor cambio de composición a lo largo de toda la reacción; esto como se había mencionado anteriormente, es muy importante para obtener un copolímero de composición constante.

En la gráfica 4.6 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el modelo LH en el cálculo del peso molecular al variar la composición de la alimentación y se observa que al aumentar el contenido de acrilonitrilo el peso molecular aumenta; esto está de acuerdo a lo obtenido en la tesis de García-Rubio.

4.2.- MODELO DE SHARMA Y SOANE (SS).

Este modelo también reproduce cercanamente los datos experimentales, en este caso del sistema estireno - metilmetacrilato (S-MMA) reportados por Dionisio y O'Driscoll (1979) donde se presenta un marcado efecto gel.

La figura 4.7 presenta la historia de la conversión para este sistema, donde la línea continua representa el ajuste del modelo obtenida a partir de las ecuaciones que

aparecen en el apéndice B que se basan en la suposición del estado quasi-estacionario, en donde 7 de las ecuaciones diferenciales del modelo original se transformaron en ecuaciones algebraicas (secc. 2.4, conjunto de ecuaciones 2.4.19). Y los círculos son los datos experimentales para el copolímero a 60 °C con una concentración de iniciador de 0.0083 mol/lit. Los valores de los parámetros usados en la obtención de esta predicción se listan en las tablas 4.4 a 4.6. Los resultados al reproducir este modelo dieron la misma curva que la obtenida en el artículo de Sharma y Soane (1988), por lo que se concluye la parte de validación de los modelos de copolimerización existentes, al haber obtenido una excelente reproducción de la historia de la curva de conversión contra tiempo.

En este modelo la característica mas importante y talvez mas interesante es que los parámetros del modelo de copolimerización requieren del conocimiento de los parámetros de homopolimerización y del usar una adecuada regla de mezclado para obtener la historia de la conversión apropiadamente. Es decir, si conocemos la historia de los homopolímeros a las mismas condiciones a las cuales deseamos calcular la historia del copolímero, podemos predecir ésta con sólo el conocimiento de los parámetros de los homopolímeros.

En el caso del sistema estireno-acrilonitrilo existen datos experimentales de los dos homopolímeros pero se presenta un problema, asociado con la termodinámica del AN y su polímero que dan lugar a una cinética heterogénea en la que se encuentran presentes dos fases, debido a que el polímero no es soluble en su monómero; en cambio, cuando se copolimeriza con el estireno a una composición mayor de 0.4 se observa que el polímero es completamente soluble en su monómero. Debido a esta diferencia en el mecanismo de polimerización no es posible obtener la historia del copolímero con esta información.

En el modelo SS existen dificultades que hay que tomar en cuenta para el cálculo de los parámetros de las constantes de terminación y propagación como son el tener un gran número de parámetros, una fuerte dependencia de la concentración

del iniciador, del tipo de iniciador que se esté utilizando y por supuesto de la temperatura.

Por ejemplo si se tienen datos del sistema SAN con iniciador AIBN y deseamos probar otro tipo de iniciador, los parámetros obtenidos con el AIBN no son útiles, ya que el término θ_t representa el tiempo característico de difusión de los macroradicales siendo diferente para cada iniciador; es decir θ_t indica el tiempo en el cual se presenta el efecto gel y es diferente para cada iniciador porque la producción de radicales no es la misma y por tanto el tiempo en el que se presenta el efecto gel es diferente. Este problema se presenta en este trabajo ya que se utiliza un iniciador diferente al iniciador AIBN utilizado en la polimerización del SAN por García-Rubio (1980), por lo que no es posible conocer los valores de los parámetros de las expresiones para otro iniciador, para las constantes de velocidad de terminación y propagación propuestas en el modelo original de Sharma & Soane..

Las ecuaciones 3.3.5 y 3.3.6 representan las expresiones de k_p y k_t propuestas para considerar el efecto gel y vítreo en el modelo detallado.

Los resultados de las simulaciones presentadas hasta la figura 4.7 de los dos modelos que se han presentado y que aparecen en la literatura, han sido utilizados hasta el momento solo para el caso de un reactor batch isotérmico. Lo que se desea es simular un reactor semi-batch con un determinado programa de temperatura, con adición de monómero y de agente de transferencia en tiempos definidos; por lo que se tuvieron que hacer las modificaciones pertinentes que aparecen en el capítulo 3 para la aplicación adecuada de los modelos a un reactor de SAN en suspensión a escala industrial.

4.3.-APLICACION DE LOS MODELOS A UN REACTOR DE POLIMERIZACION DE SAN CON DATOS DE PLANTA DE GIRSA.

Una vez que se verificó la validez de los modelos en un reactor batch isotérmico, se procedió a ampliar los modelos con el fin de aplicarlos al reactor de planta de GIRSA en el que se produce SAN en suspensión. Para comparar las predicciones de los modelos, se obtuvo la información disponible del reactor de planta, la cual se da a continuación:

1. Temperatura del reactor
2. Temperatura de la chaqueta
3. Presión del reactor
4. Alimentación inicial (monómeros, agua, agente de transferencia)
5. Adición de monómeros y agente de transferencia a diferentes tiempos.
6. Tiempos de adición de los monómeros y del agente de transferencia.

Para mostrar la predicción de los modelos se plantearon dos estrategias:

- A) A partir de la temperatura del reactor calcular la temperatura de la chaqueta.
- B) O viceversa dada la temperatura de la chaqueta calcular la temperatura del reactor.

De los términos que aparecen en la ecuación de la temperatura del reactor 3.3.2

todas las variables son conocidas, por lo que es posible la opción B, en donde se comparan las temperaturas; la del reactor predicha por el modelo con la temperatura del reactor obtenida en planta (T_{real}). En cambio para el cálculo de la temperatura de la chaqueta, si realizamos el balance de energía en la chaqueta se observa que es necesario conocer la temperatura del medio de calentamiento o de enfriamiento así como los flujos respectivos y el tipo de controlador utilizado, lo cual no se pudo obtener dicha información por no realizarse en planta la medición de los flujos de calentamiento y de enfriamiento en la chaqueta, por lo que la opción A queda descartada.

Con la información disponible se procedió a calcular la temperatura del reactor con los modelos, para lo cual se requirió de los valores de los calores de polimerización y las capacidades caloríficas de las sustancias que participan y que se dan en la tabla 4.7.

En la figura 4.8 se muestra la curva de temperatura real del proceso de polimerización en suspensión del SAN. En donde a partir de la figura 4.8 en adelante las figuras solo mostrarán valores relativos de las variables, no los valores reales del proceso por razones de confidencialidad. Los valores relativos se obtuvieron simplemente de dividir el valor real entre un valor escogido (t/t_0). Las variables a las que se aplicó este procedimiento son: la temperatura, el tiempo, la concentración de iniciador y la fracción peso de alimentación de estireno.

Los resultados de la temperatura del reactor predicha con el modelo LH se presentan en la figura 4.8, en la cual los triángulos son la temperatura real del reactor de SAN que se obtuvieron a partir de la lectura de la carta generada por el registrador de temperatura del reactor; y la línea con cruces es la curva generada por el modelo de LH al ejecutar el programa.

En esta figura se observa una diferencia entre la temperatura real y la temperatura predicha, en donde al inicio los valores de temperatura se sobreponen en la etapa de calentamiento, y cuando inicia la reacción de los monómeros se presenta una

considerable desviación, presentándose una desviación máxima de temperaturas del orden de 10 %.

El análisis de la diferencia obtenida se determina a partir de los factores que propician la presencia de esta diferencia. A continuación se enlistan las posibles factores :

1. Precisión y exactitud de los instrumentos de medición de temperatura, también del registrador de temperatura, que varía de 2 a 3 grados.
2. Error en la lectura de la gráfica generada por el registrador de temperatura del reactor y de la chaqueta. Se considera la variación de 1 a 2 grados.
3. Exactitud en los valores de los calores de polimerización obtenidos de la literatura a un temperatura diferente de la del proceso, también datos de capacidad calorífica, en donde el c_p sólo para algunos componentes se consideró como función de la temperatura, para la sustancia en donde se contaba con información del c_p como función de la temperatura.
4. Incertidumbre en el valor de las constantes cinéticas a las temperaturas del proceso, lo que se refleja en una desviación de la curva de conversión vs tiempo.
5. Valores no precisos de los parámetros del reactor (coeficiente de transferencia, volumen del reactor).
6. El haber considerado la capacidad calorífica de la mezcla del reactor como la suma de las contribuciones de las capacidades caloríficas en función del número de moles presentes de los elementos que participan (estireno, agua, acriloni-trilo, copolímero). Sin tomar en cuenta las desviaciones, como sería el calor de mezclado.

De las posibles fuentes de error el tercer factor es el que posiblemente nos proporciona la mayor desviación, El cuarto factor, el de las constantes cinéticas, resulta ser muy importante por tener una dependencia exponencial con la temperatura.

De los resultados que se obtienen, en la figura 4.8, se observa que la temperatura de la chaqueta permanece gran tiempo por debajo de 0.4 en la escala de temperatura relativa y es en donde se produce la mayor diferencia entre la curva de la temperatura del reactor real y la calculada; ya que al inicio las curvas se podría decir que se sobreponen. Lo que nos indica un posible error debido a los calores de polimerización ó un valor de conversión mayor predicha por los modelos, en cualquiera de los dos casos se produce una mayor generación de calor de reacción y por lo tanto se obtiene con los modelos un valor mayor de temperatura del reactor.

En el caso del modelo SS con las modificaciones dadas en el capítulo 3 los resultados obtenidos se dan en la figura 4.9 que al igual que en la figura 4.8, los triángulos son la temperatura real del reactor y la línea con cruces la generada por el modelo. Si se comparan las figuras 4.8 y 4.9 se observa que las curvas presentan un comportamiento similar, aunque los resultados obtenidos con el modelo SS son ligeramente mejores.

Es importante señalar que las curvas de conversión predichas con los dos modelos son adecuadas, ya que en el tiempo de reacción señalado en el proceso de producción del SAN se alcanza una conversión cercana al 100%, lo que nos indica que cualitativamente las predicciones son razonables por parte de los dos modelos.

Una explicación a la mejor reproducción del modelo SS se puede dar al comparar las curvas de conversión obtenidas con los dos modelos en la figura 4.10. En esta figura, la curva de conversión vs tiempo del modelo LH permanece todo el tiempo por encima de la curva generada por el modelo SS lo que implica una mayor velocidad de polimerización. Este resultado claramente explica porqué con el modelo LH se da la

mayor diferencia de temperaturas (figura 4.8) comparada con la de el modelo SS (figura 4.9); ya que como se mencionó anteriormente el que se obtenga una mayor velocidad de polimerización produce una mayor generación de calor por la exotermia de la reacción, lo que se traduce en un mayor incremento en la temperatura del reactor con el modelo LH.

En los dos casos la tendencia de las curvas generadas con los modelos, a los cambios de temperatura de la chaqueta en todo el proceso siguen cercanamente a la temperatura real. Se observa también que la temperatura de la chaqueta disminuye a mitad del proceso mientras la temperatura del reactor permanece muy por arriba; la explicación que se da en esta región es de que se produce la mayor conversión de los monómeros a polímero, que genera una gran cantidad de calor, por ser una reacción altamente exotérmica, por lo que la temperatura del reactor siempre este muy por arriba de la temperatura de la chaqueta.

Los resultados obtenidos indican que los modelos utilizados y las modificaciones realizadas van en la dirección correcta y que el programa que simula la polimerización del SAN que contiene los modelos, puede ser utilizado para simular cambios en las condiciones de operación y es posible obtener un polímero de composición constante y peso molecular deseado.

4.4.-VARIACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION Y ALIMENTACIÓN

Una vez que se observó una concordancia entre lo predicho con los modelos y los datos de planta se procedió a realizar simulaciones en donde se presentaran cambios en las condiciones de operación y de alimentación.

En esta sección se analizan los cambios cualitativos y cuantitativos al variar las condiciones de alimentación u operación en las propiedades del producto como son: composición, conversión y peso molecular. Las figuras 4.11 a 4.17 muestran el efecto en las propiedades al variar la concentración inicial de iniciador, la composición de alimentación y la temperatura con respecto a las condiciones reales del proceso.

Con los modelos enriquecidos se procedió a realizar las simulaciones. Para realizar esto, ahora la temperatura real del reactor está como función forzante (en terminología de control (Luyben, 1989)) y por tanto reemplaza a la ecuación 3.3.2; y la temperatura de la chaqueta no interviene.

Y para realizar la integración de las ecuaciones diferenciales de los modelos ahora se requiere conocer la temperatura del reactor real en cada paso de integración, la cual va a ser interpolada por el método de interpolación por splines cúbicos en el tiempo indicado.

Al variar la concentración de iniciador manteniendo el mismo perfil de temperatura y las demás condiciones de alimentación del proceso real; aparece en la figura 4.14 el efecto de la variación de la concentración inicial de iniciador. Como se puede apreciar, el comportamiento general de las reacciones indica que a medida que se incrementa la concentración de iniciador disminuye el tiempo de reacción, es decir se alcanza la conversión final mas rápidamente, que es lo que se presenta en la figura.

De la misma manera que en la escala de la temperatura aquí se reportan valores relativos de concentración de iniciador, que se obtuvieron dividiendo la concentración de iniciador entre la concentración del iniciador de la formulación con que se realizó la validación del modelo. Es conveniente señalar que el aumento en un factor de 7.5 en la concentración de iniciador no presenta un cambio muy significativo con el obtenido con un factor de 2.5, y que es poco significativo si se compara con la variación en la curva de conversión que se tiene al variar ligeramente la temperatura.

La figura 4.12 muestra el efecto del cambio en el programa de temperatura del reactor sobre la historia de la conversión. A diferencia del cambio producido por variaciones en la concentración de iniciador, aquí se produce una marcada diferencia entre los efectos correspondientes para los diferentes valores de temperatura. El efecto cualitativo es claro, a mayor temperatura la reacción se acelera y se alcanza la conversión final en menor tiempo.

La figura 4.16 muestra el efecto del cambio de alimentación de los monómeros sobre la historia de la conversión. La diferencia del cambio en la composición de alimentación produce una no tan marcada diferencia entre los diferentes valores de composiciones simulados. El efecto cualitativo es a mayor composición de acrilonitrilo la velocidad de polimerización es mayor, debido en este caso a una constante de velocidad de propagación de mayor magnitud a la del estireno, los mismos resultados se obtuvieron en el modelo LH para un reactor batch e isotérmico para este mismo sistema.

Las figuras anteriores solo dan la historia de la conversión del copolímero, los valores de los pesos moleculares también juegan un papel muy importante en las características del polímero deseado, por lo que se muestra la predicción de los pesos moleculares obtenidos con los dos modelos; los resultados aparecen en las figuras 4.13, 4.15 y 4.17. El comportamiento de los pesos moleculares da cualitativamente el mismo resultado con lo obtenido en el capítulo 3.

Lo anterior se puede verificar, a partir del conocimiento de la expresión del grado de polimerización promedio en número por radicales libres que viene dado por:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_i} \quad (4.4.1)$$

donde

$$R_p = \left(\frac{k_p^2}{k_t} \right)^{1/2} [M] (f * k_d [I])^{1/2} \quad (4.4.2)$$

$$R_i = 2 * f * k_d * [I] \quad (4.4.3)$$

sustituyendo

$$\bar{X}_n = \left(\frac{k_p^2}{k_t * k_d} \right)^{1/2} \frac{[M]}{2 * (f * [I])^{1/2}} \quad (4.4.4)$$

El X_n disminuye al aumentar la temperatura, como se observa en la figura 4.13, en donde de la ecuación 4.4.4 los únicos parámetros que dependen de la temperaturas son las constantes k_p , k_t , y k_d , en donde estas constantes se expresan comúnmente como una función de Arrhenius y la expresión final aparece en (Odian, 1992), y se muestra que el comportamiento normal de los sistemas es de que al aumentar la temperatura el grado de polimerización disminuye. También X_n disminuye conforme se incrementa la concentración del iniciador, en este caso se debe a un aumento en la velocidad de iniciación y de la ecuación 4.4.4 el grado de polimerización es inversamente proporcional de la concentración del iniciador a el exponente 0.5.

Finalmente al aumentar el peso de estireno el X_n disminuye, pero en este caso, se debe a una disminución en la velocidad de polimerización, ya que el acrilonitrilo reacciona a una mayor velocidad como se observa en las figuras 4.1 y 4.3. Entonces al añadir una mayor cantidad de estireno la velocidad de polimerización disminuye y al disminuir R_p , se observa de la ecuación 4.4.1 que X_n disminuye.

TABLA 4.1

García-Rubio et. al. (1985)

Valores de los parámetros de la literatura usados en el modelo de copolimerización controlada por difusión de SANI

$$T_{gm1} = -58.2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{gm2} = -82.77 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{gp} = 105.0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\alpha_1 = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_2 = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\alpha_1 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$k_{p11} = 1.051 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-3557}{T}\right) \quad \frac{\text{lt}}{\text{mol s}}$$

$$k_{p22} = 1.047 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-3663}{T}\right) \quad \frac{\text{lt}}{\text{mol s}}$$

$$r_1 = 0.36$$

$$r_2 = 0.078$$

$$k_{p11} = 1.051 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-3557}{T}\right) \quad \frac{\text{lt}}{\text{mol s}}$$

TABLA 4.2

García-Rubio et. al. (1985)

Parámetros estimados usando datos experimentales (SANI)

$$k_t = 6.78 \cdot 10^9 \text{ lt/mol s}$$

$$E_t = 6335$$

$$A = 0.30752$$

$$B = 1.7255$$

$$V_{fcr21} = 0.0316226$$

$$V_{fcr22} = 0.030214$$

TABLA 4.3

García-Rubio et. al. (1985)

Parámetros utilizados en el cálculo del peso molecular (SAN)	
$k_{f11} = 2.316 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-6337}{T}\right)$	$\frac{lt}{mol \cdot s}$
$k_{f12} = k_{p22} \cdot 7.7063 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-3222}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.16}\right)\right)$	$\frac{lt}{mol \cdot s}$
$k_{t12} = 6.67 \text{ lt/mol s}$	
$\gamma = 0.538$	

TABLA 4.4

Sharma et. al. (1988)

Constantes de propagación y terminación para el sistema estireno (1) - metilmetacrilato (2)	
$k_{p11} = 2.790 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-10600}{RT}\right)$	$k_{t11} = 4.893 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-8700}{RT}\right)$
$k_{p22} = 4.917 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-4353}{RT}\right)$	$k_{t12} = 9.800 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-701}{RT}\right)$
$k_{p12} = 2.095 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-7332}{RT}\right)$	$k_d = 6.982 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-29700}{RT}\right) \text{ 1/s}$
$k_{p21} = 0.453 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-5733}{RT}\right)$	

TABLA 4.5

Sharma et. al. (1988)

Parámetros y propiedades físicas para el sistema S-MMA	
$f = 0.58$	$\rho_1 = 0.924 - 0.000876 (T / ^\circ\text{C})$
$T_0 = 338 \text{ K}$	$\rho_2 = 0.973 - 0.0011164 (T / ^\circ\text{C})$
$\varepsilon = -0.2120$	$I_0 = 0.083 \text{ mol/lit}$
$\varepsilon_1 = 1.0$	$T = 60 ^\circ\text{C}$
$\varepsilon_2 = 1.0$	
$PM_1 = 104.14$	
$PM_2 = 100.11$	

TABLA 4.6

Sharma et. al. (1988)

Parámetros del modelo SS para el sistema estireno (1) - metilmetacrilato (2)						
$\theta_{p11} = 6.09 \cdot 10^{-4}$	$\theta_{p12} = 1.5 \cdot 10^{-4}$	$\theta_{p21} = 6.09 \cdot 10^{-4}$	$\theta_{p22} = 1.5 \cdot 10^{-4}$	$\theta_{t11} = 7.11 \cdot 10^{-4}$	$\theta_{t22} = 7.11 \cdot 10^{-4}$	$\theta_{t12} = 7.11 \cdot 10^{-4}$
$A_1 = 0.085$	$A_2 = 0.1036$	$B_1 = 0.025$	$B_2 = 0.025$			

TABLA 4.7

Capacidad calorífica y calores de reacción del sistema SAN

Perry (1975), Mark et. al. (1986).

Capacidad calorífica (Cp) $\left(\frac{J}{g^{\circ}C}\right)$	Calor latente de polimerización $(\Delta H_r \text{ (kJ/mol)})^*$
Cp poliestireno Cp = $1.55 + 2.54 \cdot T(^{\circ}C)$	ΔH Poliestireno = 70 @ 298.15 K
Cp Agua líquida = 1.0	ΔH Poliacrilonitrilo = 76.5 @ 347.65 K
Cp Poliacrilonitrilo Cp = $-0.0841 + 7.995e-3 \cdot T - 1.5311e-5 \cdot T^2$	ΔH copolimerización $1.02 \cdot [1 - (1 - 3.93 \cdot f_1 \cdot f_2)^{1/2}] + 16.003 \cdot f_1 + 16.71 \cdot f_2$
Cp Estireno = 0.4186	
Cp Acrilonitrilo = 0.4991	

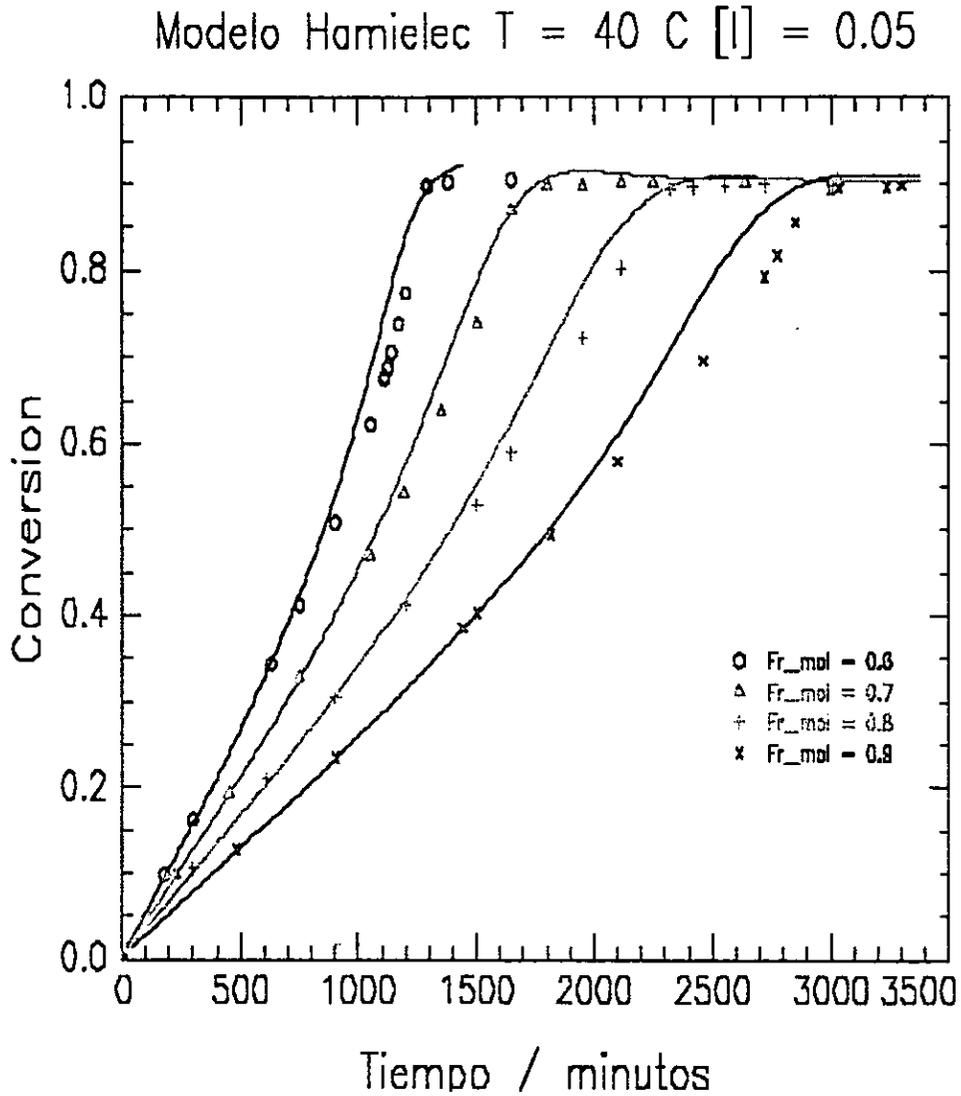


Figura 4.1 Curvas de conversión del SAN a $T=40\text{ C}$ y $[I]=0.05\text{ mol/l}$.
(línea continua obtenida con el modelo de Lord y Hamielec).

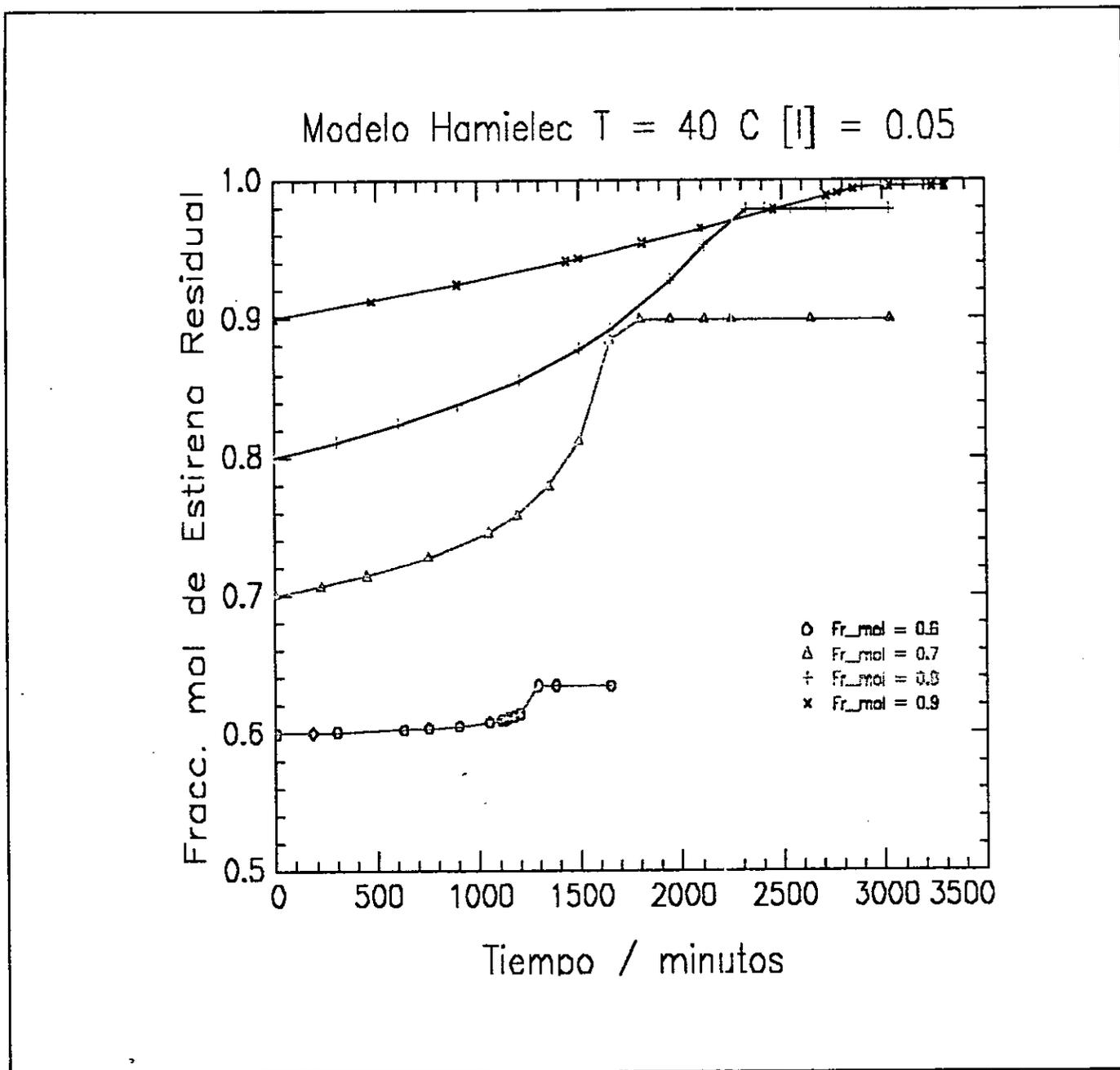


Figura 4.2 Curvas de la fracción mol del estireno residual a $T=40\text{ C}$ y $[I] = 0.05\text{ mol/l}$

Modelo Hamielec $T = 60\text{ C}$ $[I] = 0.05$

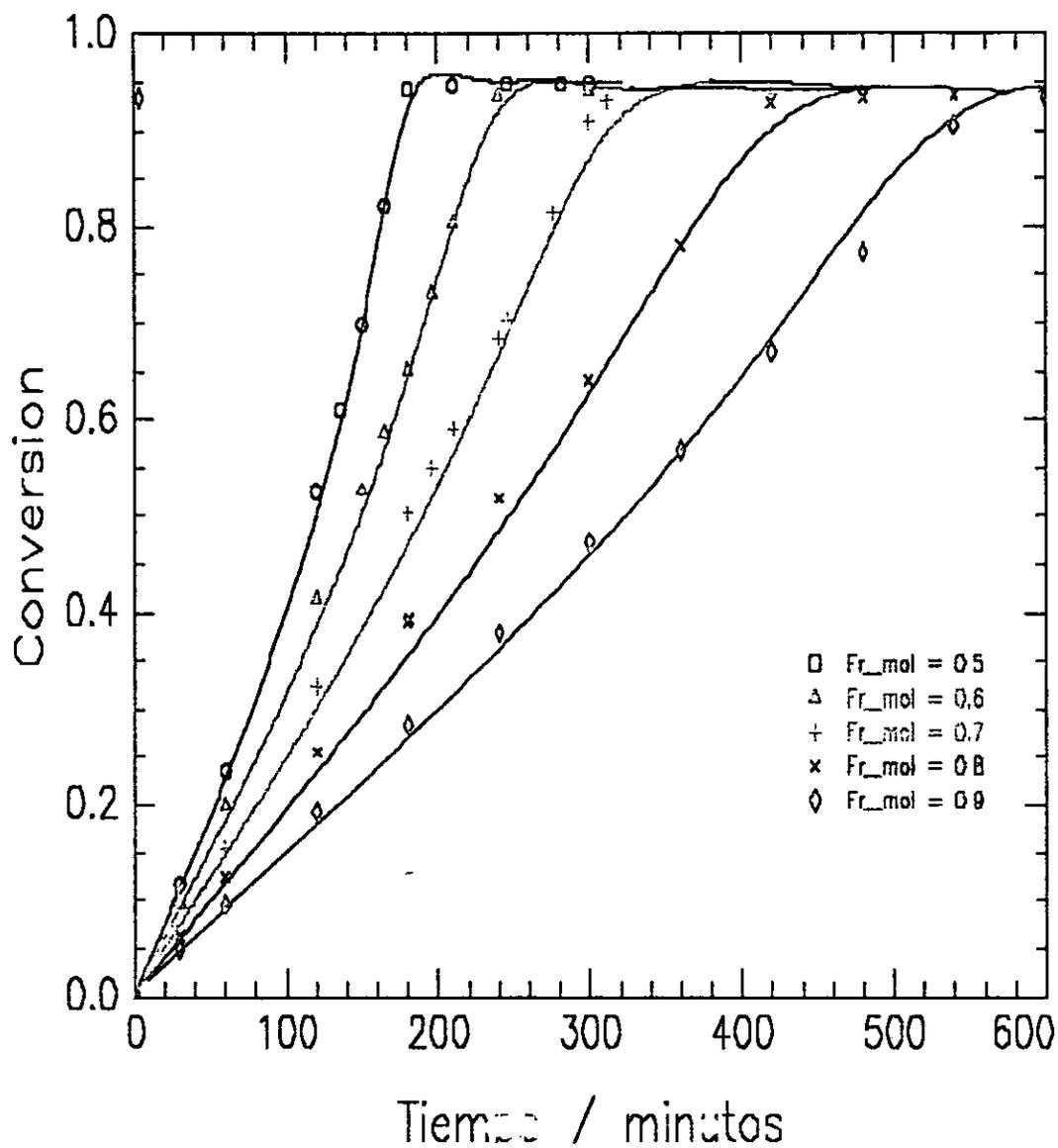


Figura 4.3 Curvas de conversión del SAN a $T=60\text{ C}$ y $[I]=0.05\text{ mol/l}$.
(línea continua obtenida con el modelo de Lord y Hamielec).

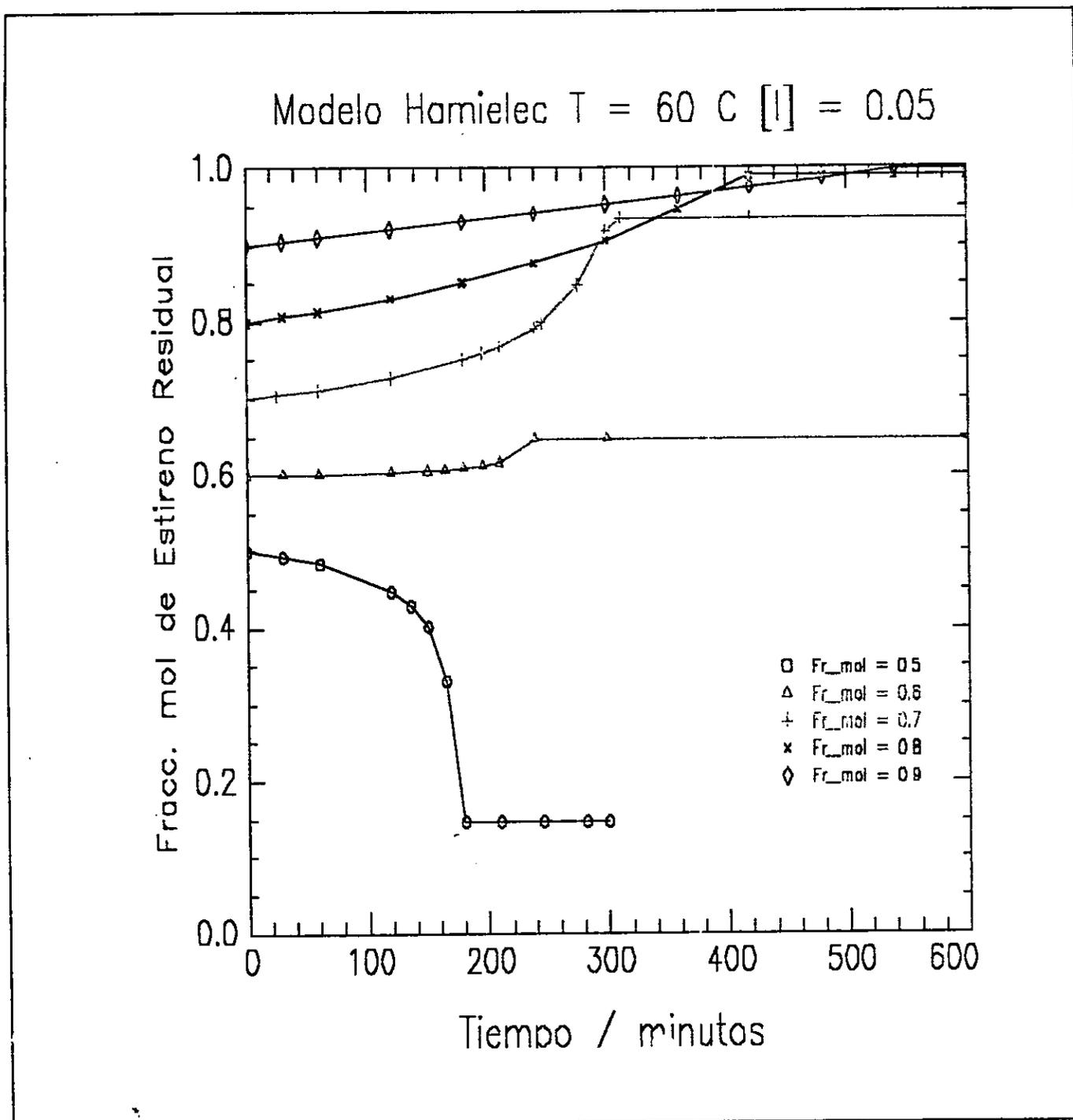


Figura 4.4 Curvas de la fracción mol del estireno residual a $T=60\text{ C}$ y $[I] = 0.05\text{ mol/l}$

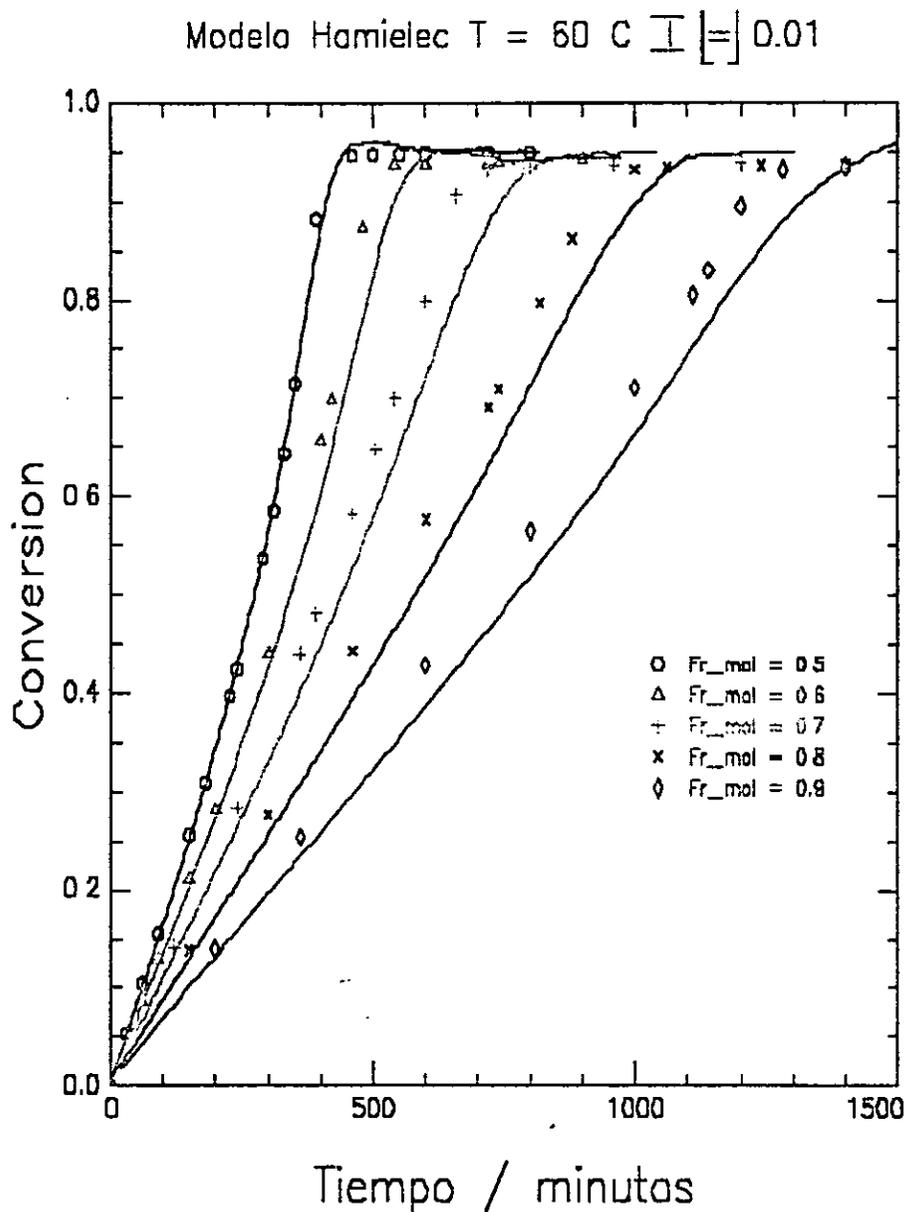


Figura 4.5 Curvas de conversión del SAN a $T=60\text{ C}$ y $[I]=0.01\text{ mol/l}$.
(línea continua obtenida con el modelo de Lord y Hamielec).

Modelo Hamielec $T = 60\text{ C}$ $[I] = 0.01$

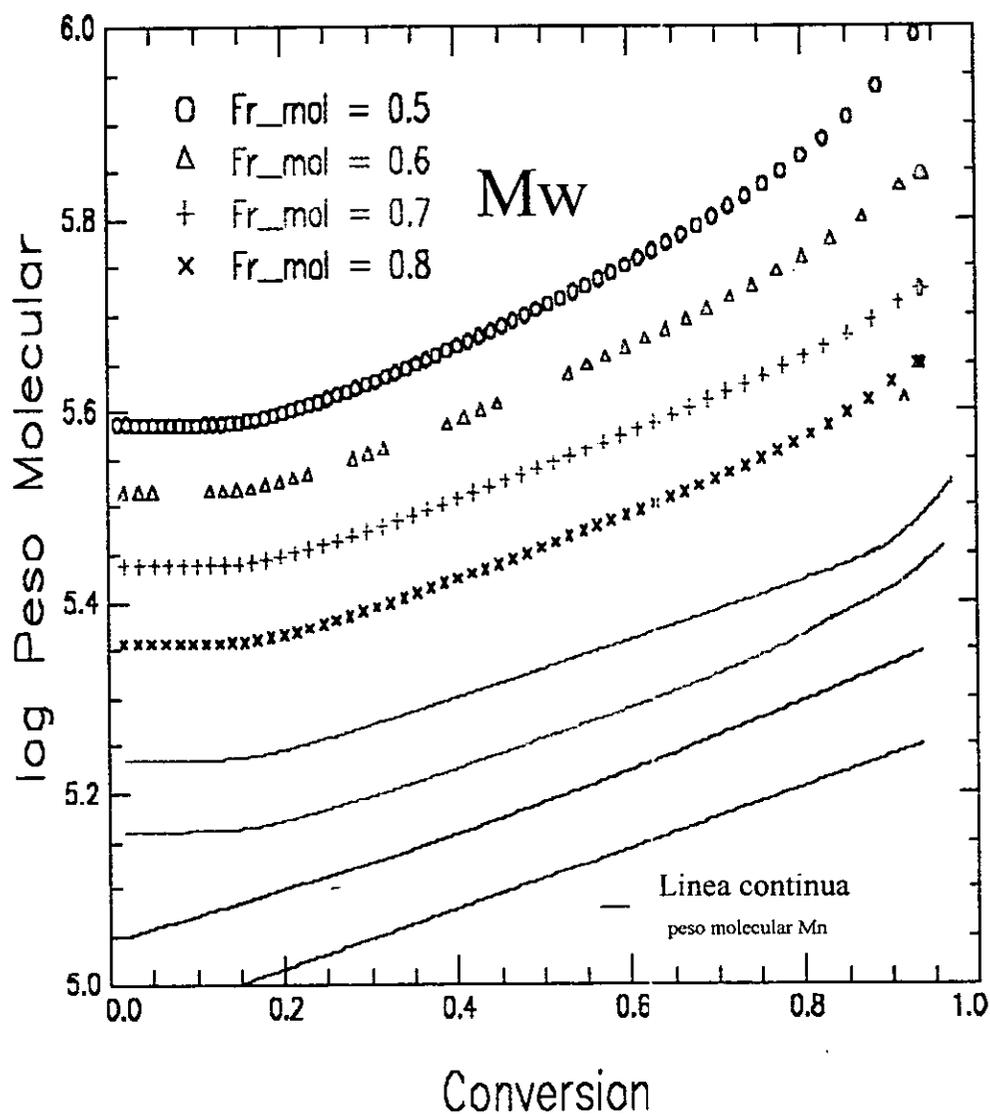


Figura 4.6 Curvas del peso molecular en número y peso del SAN a $T=60\text{C}$ y $[I]= 0.01\text{ mol/l}$.

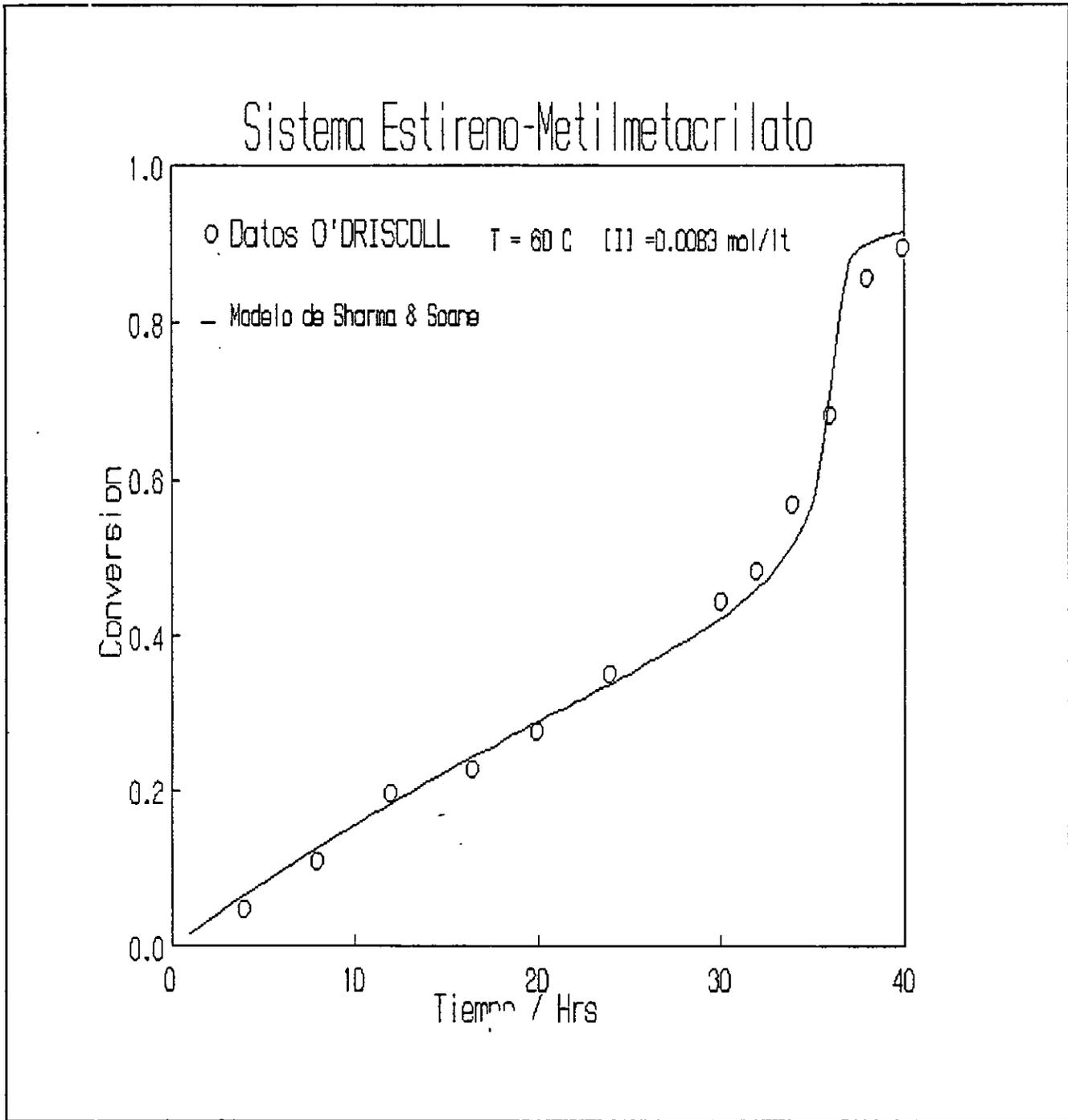


Figura 4.7 Curva de conversión de la copolimerización del sistema estireno- metilmetacrilato a $T= 60\text{ C}$.

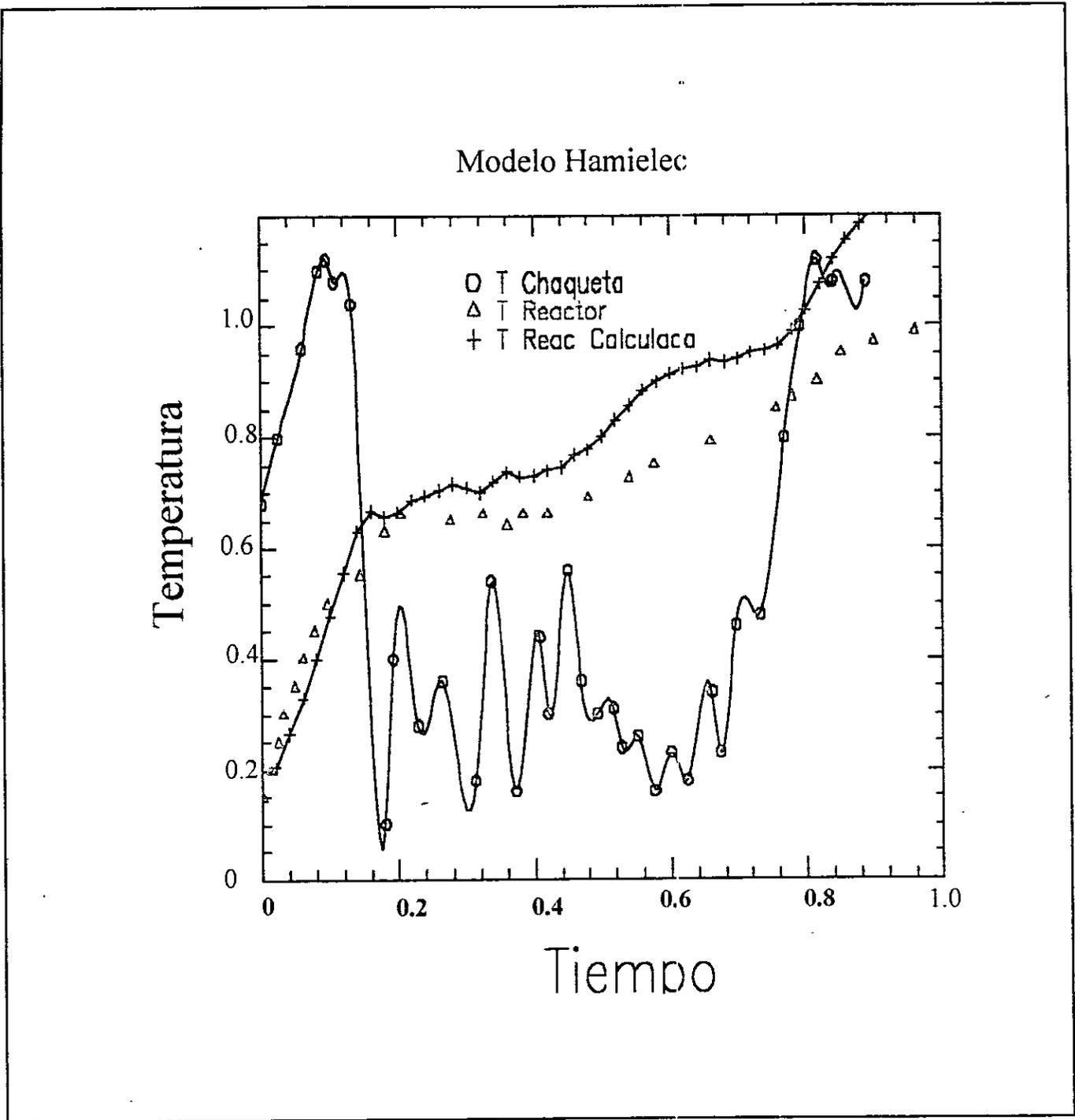


Figura 4.8 Curvas de temperatura de la chaqueta y del reactor del proceso SAN utilizando el modelo de Lord y Hamielec.

MODELO SOANE

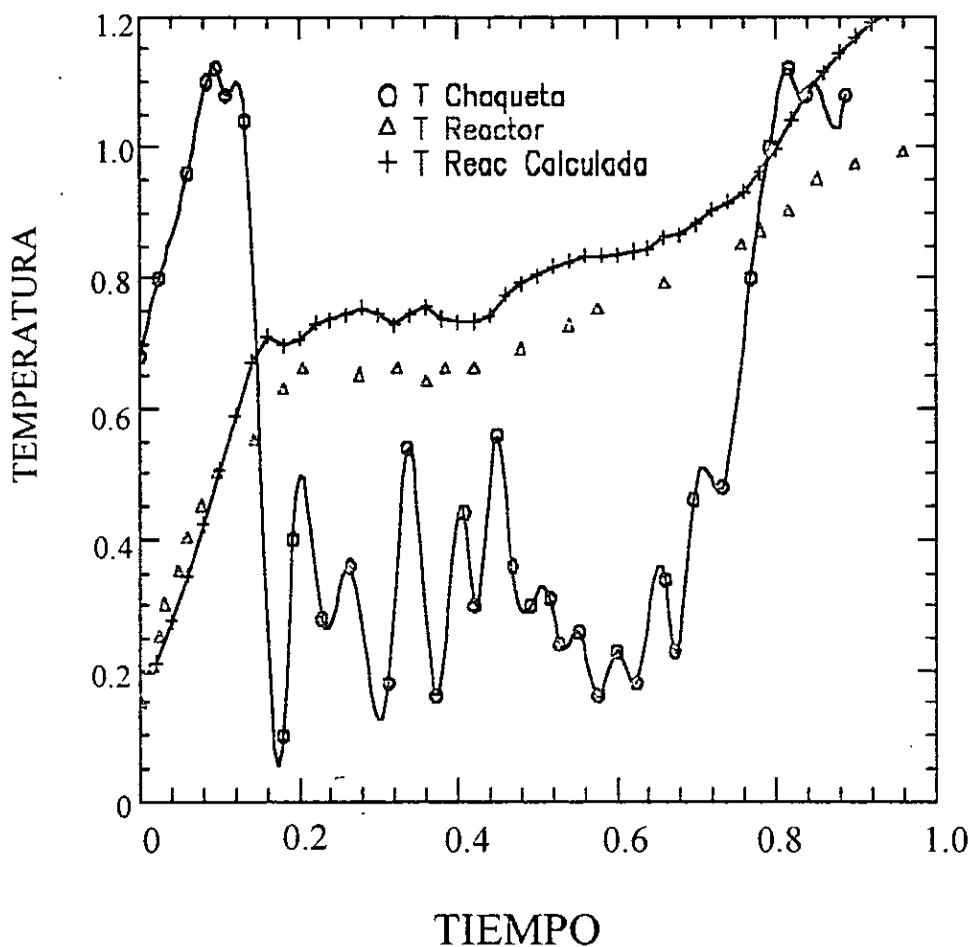


Figura 4.9 Curvas de temperatura de la chaqueta y del reactor del proceso SAN utilizando el modelo de Sharma y Soane.

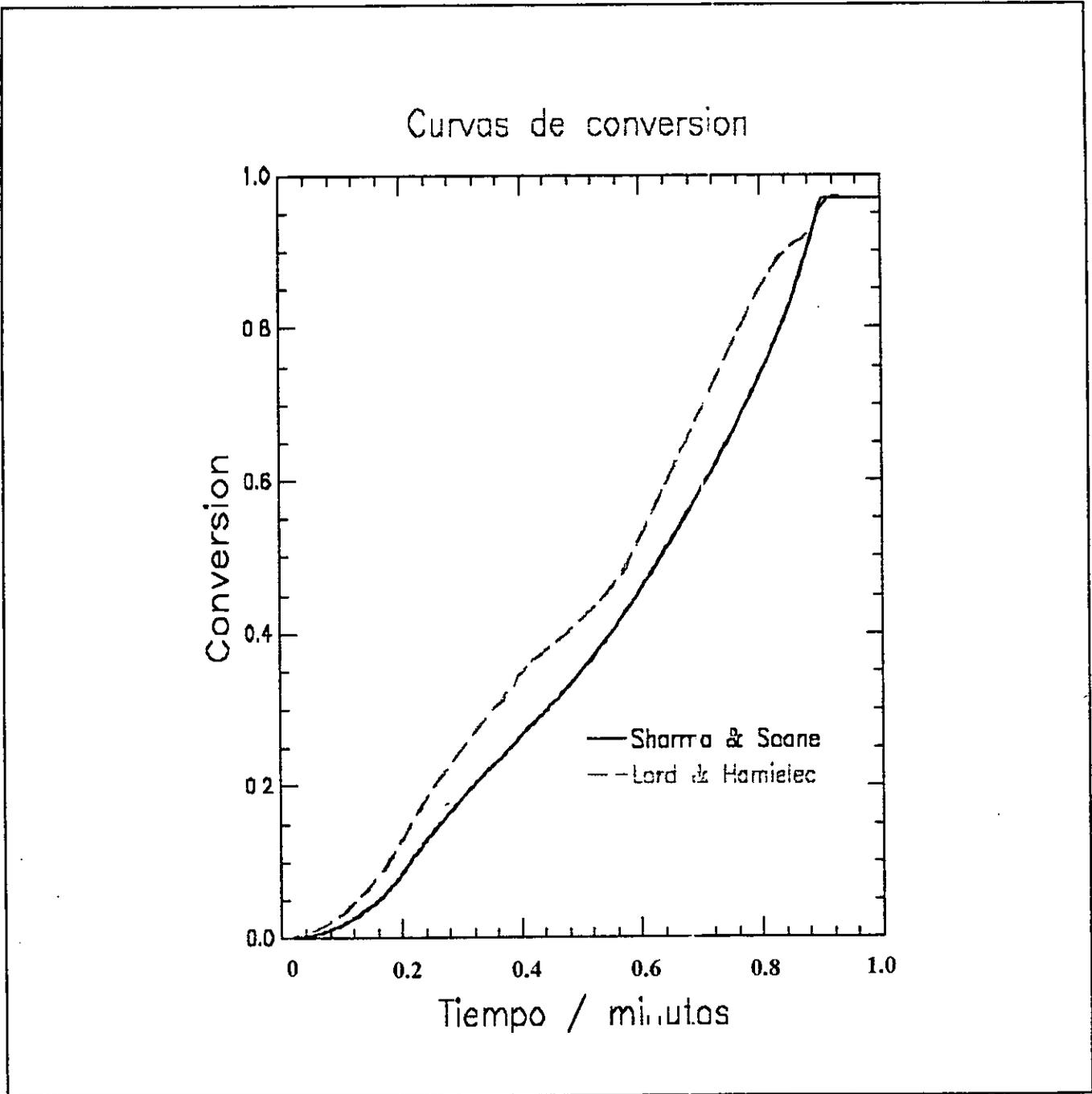


Figura 4.10 Comparación de las curvas de conversión al aplicar los modelos enriquecidos en el reactor industrial del SAN.

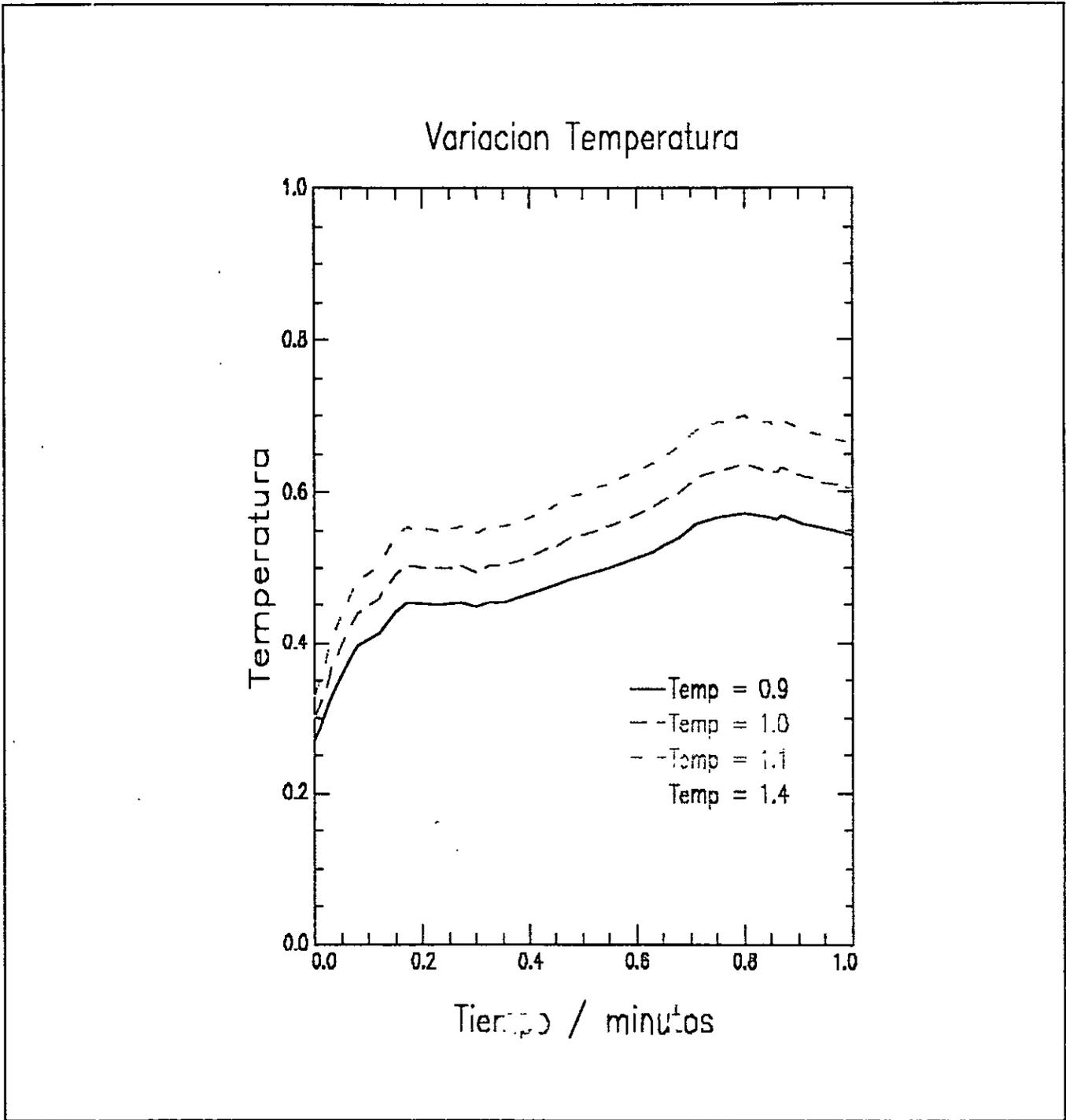


Figura 4.11 Curvas de temperatura modificadas con respecto a la temperatura real del reactor del SAN.

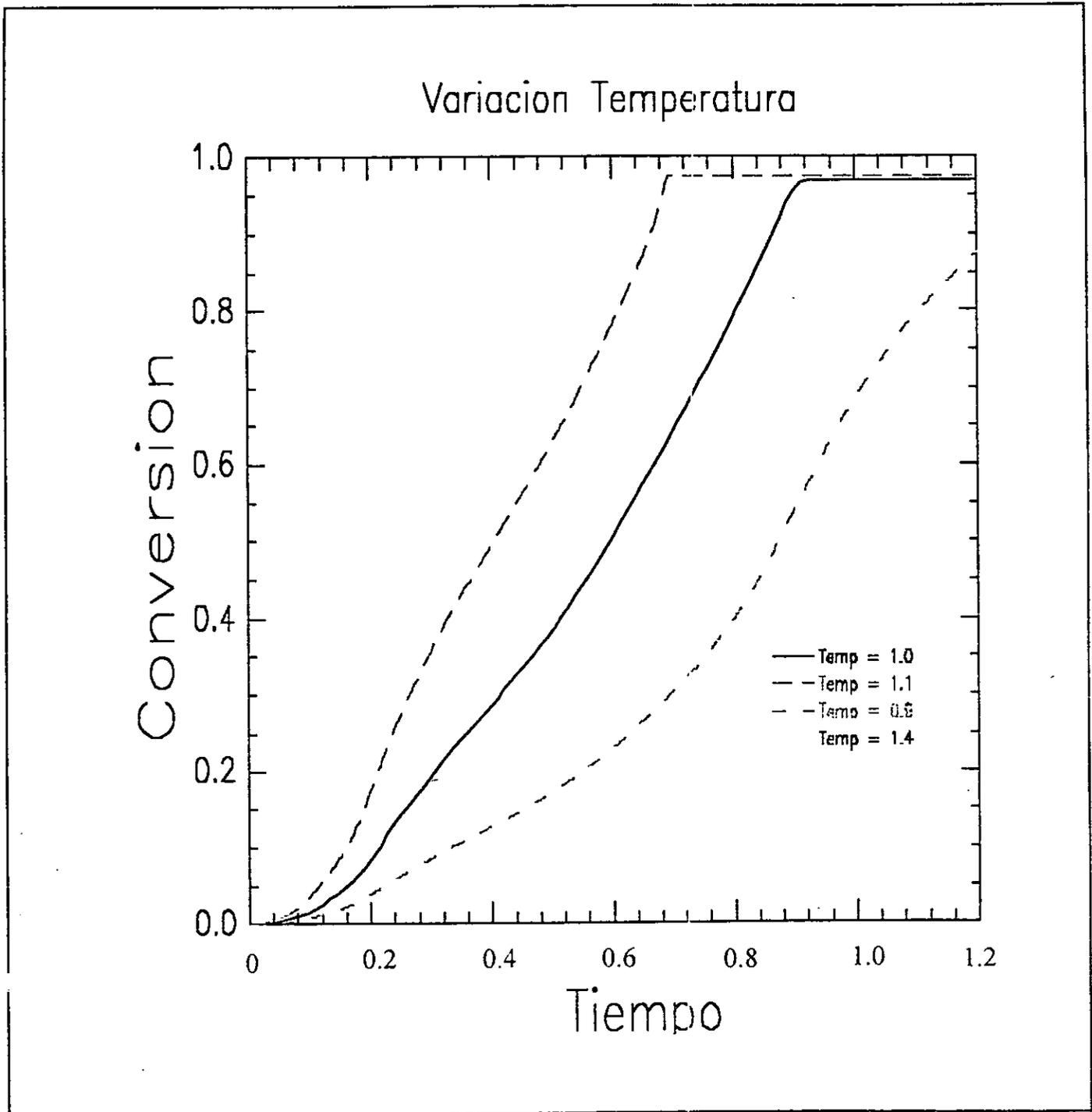


Figura 4.12 Efecto de la variación de la temperatura sobre la conversión en el reactor del SAN.

Variacion Temperatura

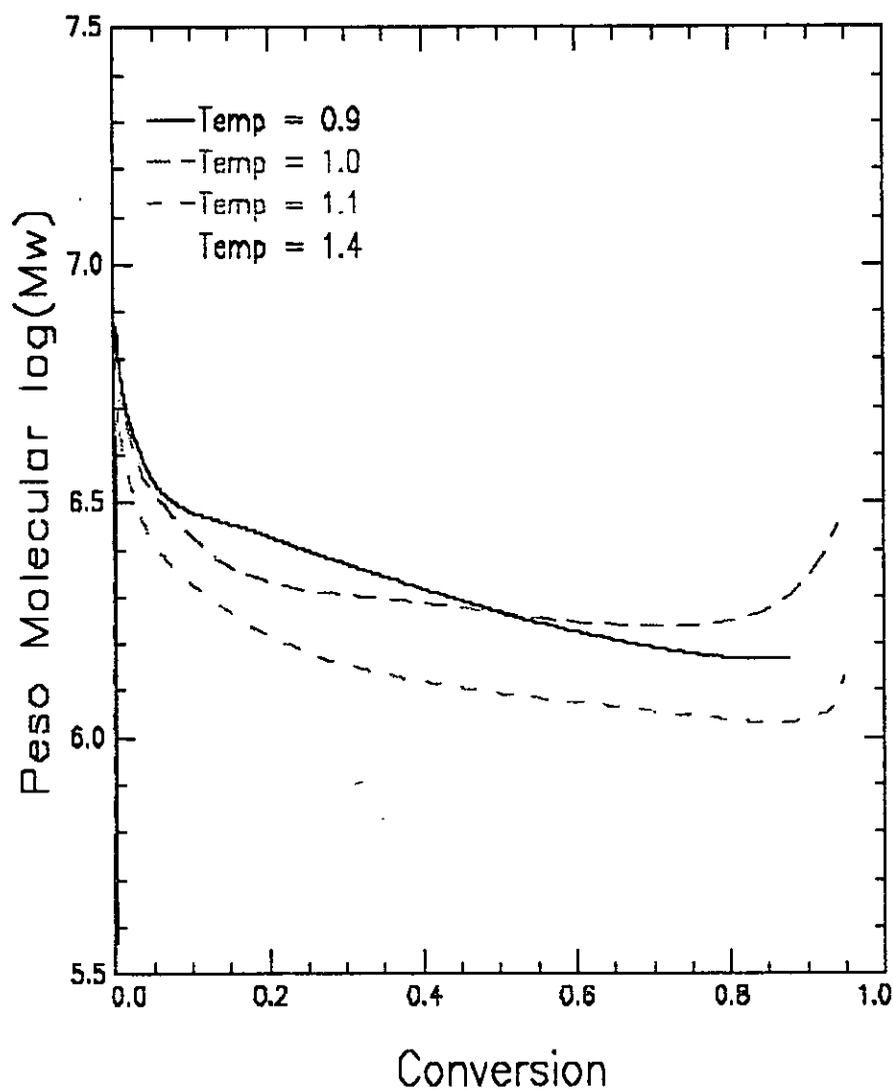


Figura 4.13 Curva de pesos moleculares Mw en el reactor del SAN al variar la temperatura.

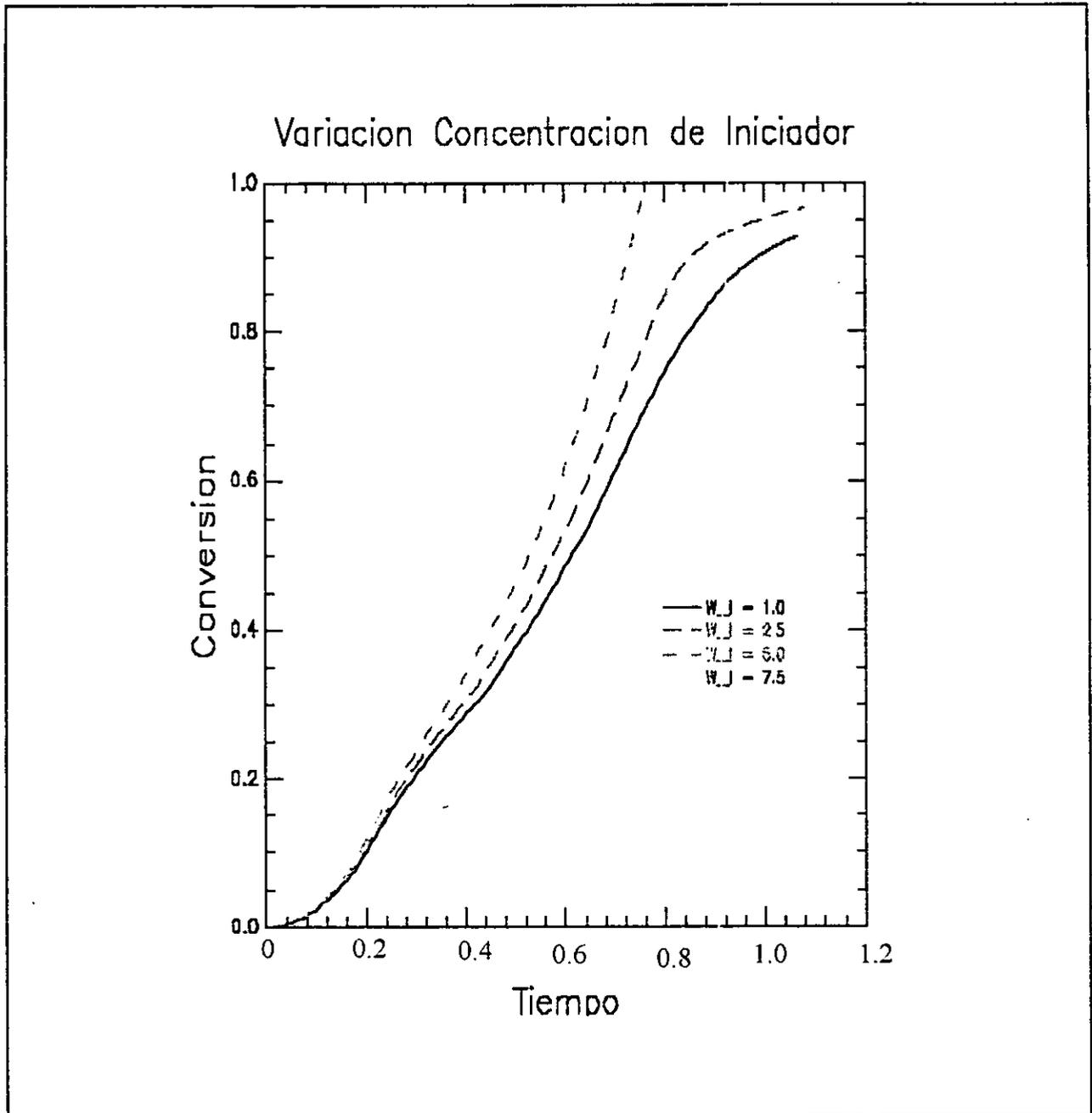


Figura 4.14 Curvas de conversión en el reactor del SAN al variar las concentraciones del iniciador.

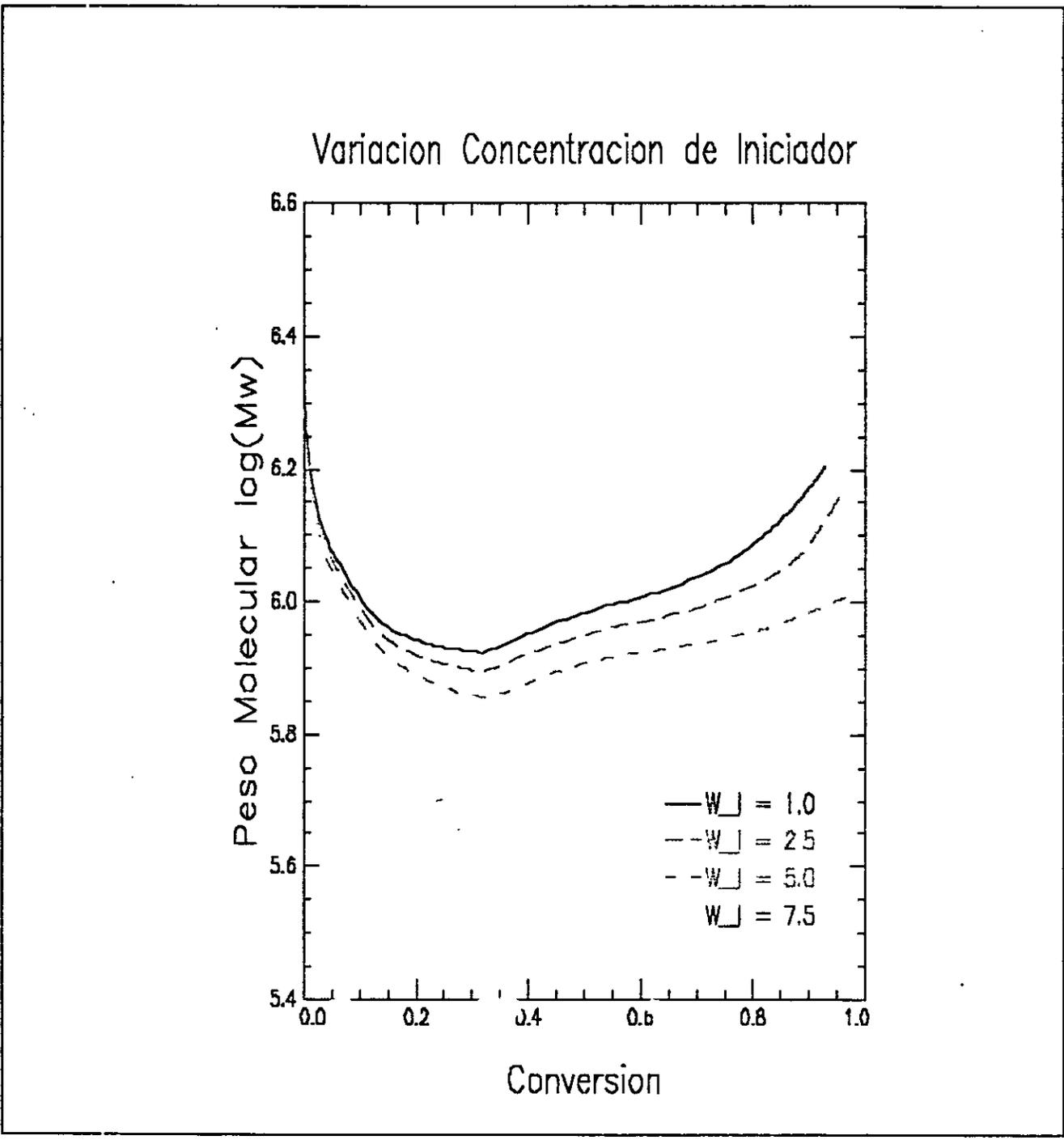


Figura 4.15 Curvas del peso molecular en el reactor del SAN al variar la concentraci3n del iniciador.

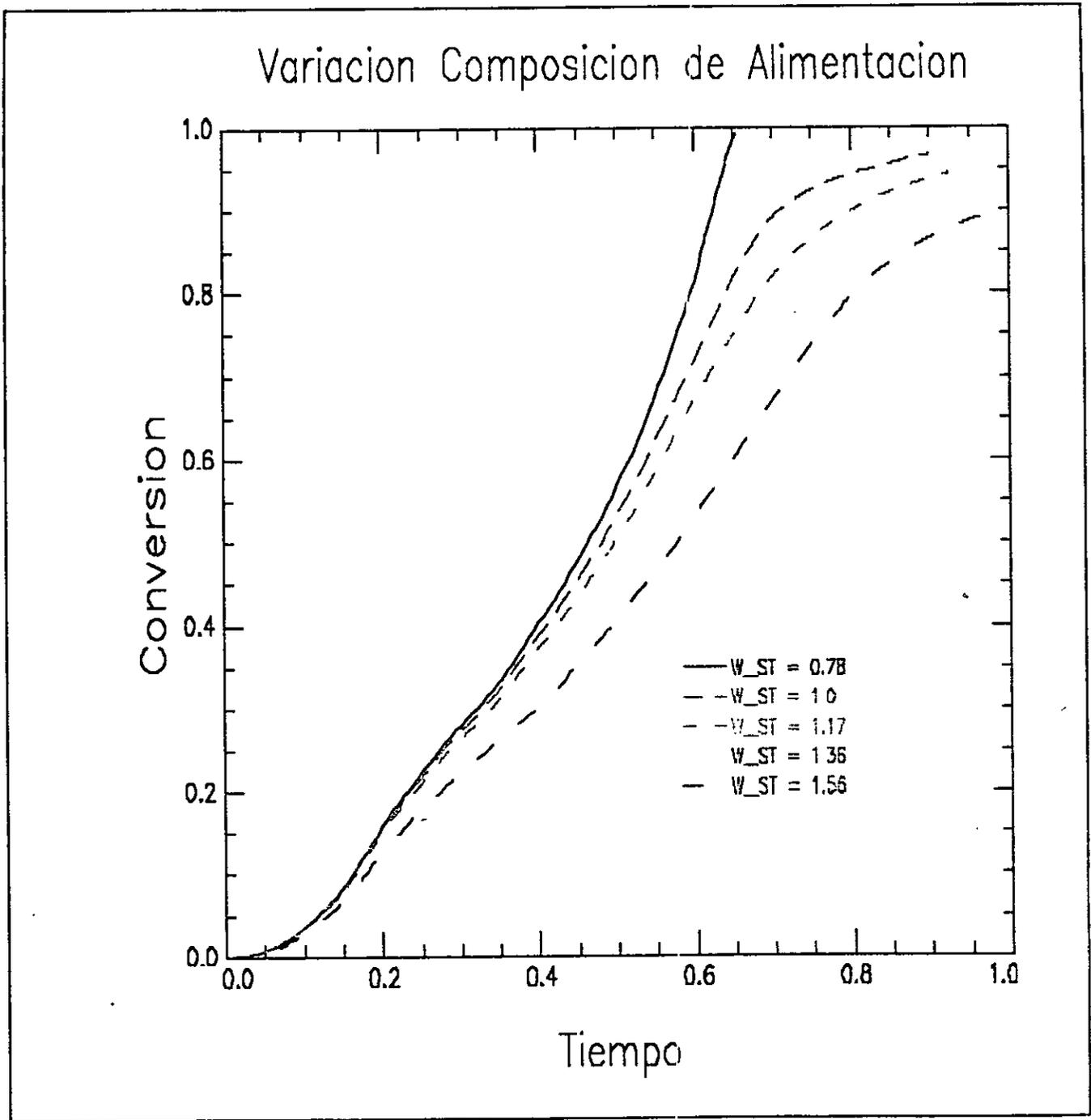


Figura 4.16 Curvas de conversión al variar la composición de alimentación en el reactor S.A.N.

Variacion Composicion de Alimentacion

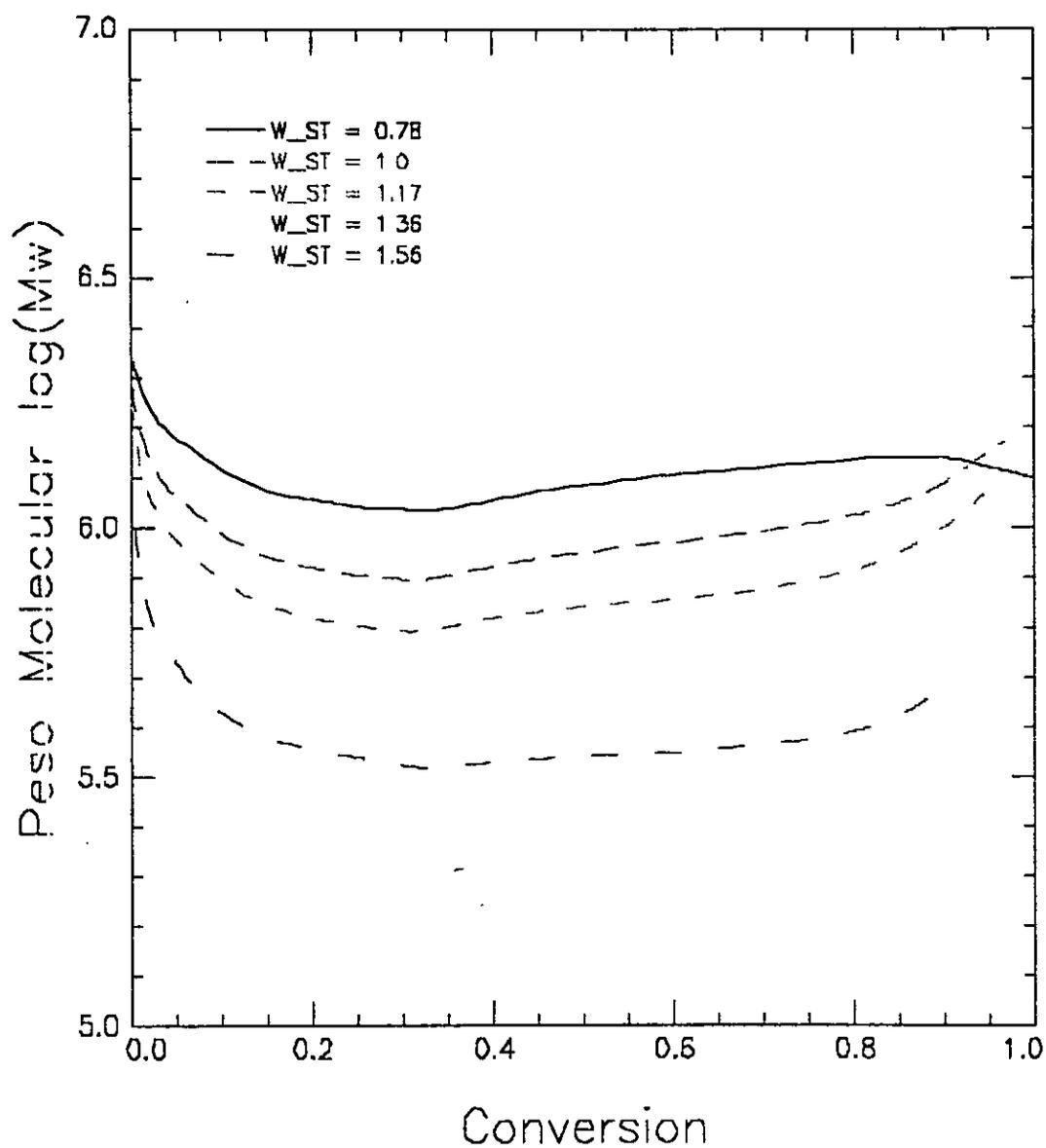


Figura 4.17 Curvas del peso molecular en el reactor del SAN al variar la composición de alimentación.

CONCLUSIONES

Se implementaron en computadora dos modelos semiempíricos que incluyen el efecto difusional de las cadenas poliméricas en los procesos de propagación y terminación de las reacciones de polimerización por radicales libres, para simular la historia de conversión y pesos moleculares promedio del copolímero estireno - acrilonitrilo.

Uno de los problemas que se tienen al modelar el efecto gel, son las curvas de velocidad de polimerización contra tiempo: en particular para el sistema SAN las predicciones resultaron ser confiables.

Al realizar el estudio de los modelos existentes de copolimerización se encontró con estos dos modelos semiempíricos, resultando el modelo Lord & Hamielec (LH) el de mayor facilidad para implementar el simulador de SAN por las simplificaciones tales como: cálculo del peso molecular aproximando las ecuaciones a las de pseudo-homopolímero, suposición del estado estacionario en el modelo original, despreciar el efecto antepenúltimo y una menor cantidad de ecuaciones diferenciales comparado con el modelo detallado Sharma & Soane (SS), lo que conlleva a un menor tiempo de cómputo.

Por otra parte el modelo detallado que presenta Sharma & Soane mostró ser un modelo más complejo con 14 ecuaciones diferenciales acopladas, las que resultaron ser ecuaciones diferenciales rígidas y que aún con métodos numéricos adecuados para integrar este tipo de sistemas no pudieron ser resueltas en un tiempo razonable de cómputo en una PC. Al realizar la suposición del estado estacionario el mismo sistema se puede resolver en un tiempo de dos minutos aproximadamente. Las expresiones de las constantes cinéticas de propagación y terminación, que caracterizan el modelo difusional, propuestas por SS no se pudieron utilizar por no contarse con los parámetros

requeridos para el sistema SAN, entonces se optó por usar el modelo cinético detallado similar al usado por SS, pero con las ecuaciones de las constantes cinéticas de propagación y terminación similares a las usadas por Mendizábal (1988).

Los valores de las constantes de velocidad utilizadas en el modelo detallado se ajustaron a los datos experimentales. El modelo detallado resultó en una mejor representación al obtener una curva más cercana a la curva de temperatura real en el reactor, que la obtenida por el modelo de Lord y Hamielec.

Al enriquecer los modelos incluyendo condiciones de proceso reales como: el balance de energía, proceso no isotérmico y la presencia de iniciación térmica para el caso del estireno, se observó que los 2 modelos muestran resultados razonables con los datos de planta que se obtuvieron a partir de las mediciones limitadas de un reactor industrial.

La validación de los modelos enriquecidos se mostró al obtener un perfil de temperatura muy cercano al de las mediciones realizadas en el reactor.

El programa elaborado para la simulación del reactor de SAN es fácil de usar y puede ser utilizado por operadores del reactor u otras personas, sin importar si se tiene conocimiento de modelado de reactores, ya que cuenta con un menú que permite la selección de la operación a realizar, así como ayuda para realizar la tarea. También cuenta con una representación gráfica de las principales variables de proceso del reactor conforme se generan los resultados y presenta una opción para graficar e imprimir cualquier par de variables que se deseen.

Se aplicó con éxito la técnica de interpolación por esplines cúbicos, para la obtención de los valores de temperatura de la chaqueta.

El programa de simulación de copolimerización del SAN no solo puede ser

utilizado para obtener tendencias del proceso, sino información confiable de la polimerización por radicales libres del reactor de polimerización en suspensión del SAN..

El programa de simulación de la copolimerización de estireno-acrilonitrilo en suspensión puede ser utilizado para simular la polimerización a diferentes condiciones de composición, adición de monómeros y para diferentes perfiles de temperatura.

APENDICE A

METODO DE INTERPOLACION POR SPLINES CUBICOS

En el modelamiento o análisis de datos es común encontrarse con una serie de puntos posiblemente en intervalos no regulares, que no coinciden con la ordenada a la cual el valor de la función se desea. Por ejemplo, en todas las ramas de la ciencia e ingeniería, tablas de cantidades importantes son publicadas, que deben ser interpoladas para obtener números relevantes.

La forma más simple para interpolar un conjunto dado de puntos con una curva es la siguiente: dado n puntos $[x_1, y_1], [x_2, y_2], [x_3, y_3] \dots [x_n, y_n]$, se puede interpolar los puntos con un grado n -ésimo polinomial

$$P_n(X) = y_1 \frac{(x-x_2)\dots(x-x_n)}{(x_1-x_2)\dots(x_1-x_n)} + y_2 \frac{(x-x_1)(x-x_3)\dots(x-x_n)}{(x_2-x_1)(x_2-x_3)\dots(x_2-x_n)} \\ + \dots + \frac{(x-x_1)\dots(x-x_{n-1})}{(x_n-x_1)\dots(x_n-x_{n-1})}$$

El polinomio es conocido como polinomio de interpolación de Lagrange, y este genera una curva exacta que pasara a través de todos los puntos. Sin embargo, hay un problema inherente en este método de interpolación; este requiere una fórmula con el mismo número de elementos como número de puntos a ser interpolados. La interpolación de 90 puntos, por ejemplo, producirá un polinomio de grado 90, que es bastante amplio, por lo que no es comúnmente utilizada cuando se cuenta con una gran cantidad de puntos.

Otro es la interpolación por splines cúbicos que genera una curva suave que parece trazada por un curvgrafo, que en inglés se denomina "spline", de esto deriva su nombre. Esta técnica realiza la interpolación en una forma metódica con una gran exactitud, la técnica de splines añade confianza a los datos resultantes, comparado con las técnicas de interpolación polinomial usadas en el pasado.

A diferencia de la técnica polinomial, que involucra el ajuste de la curva sobre todos los puntos, una serie de polinomios son encontrados en la región entre los puntos, la interpolación con splines involucra el ajuste de una serie de curvas cúbicas de los datos sobre todo el intervalo de los puntos. La teoría y propiedades detalladas de estas funciones puede ser encontradas en Rice (1983). Sus propiedades que se manifiestan en las splines se pueden entender cualitativamente de una forma sencilla .

Como prueba de lo que se puede realizar con los datos de la Temperatura de Chaqueta figura 4.8 donde se muestran una serie de N puntos que pueden representar el completo conocimiento de la función $f(x)$ (Temperatura de la Chaqueta) a ordenadas discretas (tiempo) x_1, x_2, \dots, x_n , donde en general, la separación entre los valores de x no se puede asumir que sea constante. Se puede tratar de reproducir los valores de la temperatura de la chaqueta en cualquier parte del intervalo discreto $a < x < b$ con la función de interpolación con splines $s(x)$. La línea continua que pasa a través de los puntos de la temperatura de la chaqueta en la misma figura es la generada por este método, donde se muestra la excelente reproducibilidad de los puntos, por lo que representa ser una técnica confiable a utilizar para el cálculo de la Temperatura de Chaqueta a diferentes intervalos. Los puntos x_k para $k = 1 \dots N$, son llamados los nodos de $s(x)$.

La función de splines cúbicos se ve involucrada con las aproximaciones en cada región entre los nodos por las funciones cúbicas que aparecen abajo para todos los valores de x en el intervalo entre a y b .

$$s(x) = A_{0k} + A_{1k} (x-x_k) + A_{2k} (x-x_k)^2 + A_{3k} (x-x_k)^3$$

Las constantes $A_{0k}, A_{1k}, A_{2k}, A_{3k}$ son diferentes en cada región $x_k < x < x_{k+1}$, y cada constante es una función involucrada del juego completo de datos, no solo aquellos encontrados en la región de interés.

Las constantes cúbicas están relacionadas (Raymond (1986)) a la primera y segunda derivada de $s(x)$, $s'(x)$ y $s''(x)$, en todos los nodos por

$$A_{0k} = f(x_k) \qquad A_{1k} = s'(x_k)$$

$$A_{2k} = \frac{s''(x_k)}{2} \qquad A_{3k} = \frac{(s''(x_{k+1}) - s''(x_k))}{6h_k}$$

donde $h_k = x_{k+1} - x_k$.

Ciertas restricciones son necesarias para garantizar que la función spline que se determina de los datos tenga una solución única. Lo siguiente es un conjunto de restricciones que se usan a menudo en una interpolación por splines:

- 1.- La función de spline $s(x)$ pasa a través de los nodos.
- 2.- La primera derivada de la spline es continua a través de los nodos.
- 3.- La segunda derivada es continua a través de los nodos.
- 4.- La segunda derivada se asume ser cero en a y b .

El último punto es de alguna forma arbitrario pero da dos condiciones extras que garantizan una solución única a la función spline, existen otras condiciones finales algunas veces usadas.

Dado un conjunto de datos, el primer paso en la solución de una interpolación cúbica por splines es el cálculo de la primera y segunda derivada en los nodos. Entonces los valores de las constantes cúbicas se pueden determinar bastante

fácilmente de las ecuaciones anteriores. Estas constantes necesitan ser determinadas solo una vez para un conjunto de datos y pueden ser usadas generalmente para encontrar el valor de $s(x)$ en cualquier punto a lo largo de la curva. Esto involucra encontrar el próximo nodo inferior para el punto- x que esta siendo interpolado, así que las constantes cúbicas puedan ser utilizadas.

La primera derivada de la función $s(x)$ en x puede ser obtenida de la teoría de aproximación de splines más bien que de la verdadera diferencia de una función interpolada $f(x)$ sobre un rango de condiciones. La primera derivada es simplemente dada por:

$$s'(x_k) = \frac{s'(x_k) + s''(x_k)(x - x_k) + (s''(x_{k+1}) - s''(x_k))(x - x_k)^2}{2h_k}$$

Nuevamente, el valor del próximo nodo más bajo al valor x especificado debe ser determinado para cada valor de x . La derivada se determina en cada valor de x en orden para seleccionar la serie de constantes cúbicas correctas.

En las siguientes páginas se da un listado de los procedimientos utilizados para la interpolación por splines cúbicos para obtener la temperatura de la Chaqueta del Reactor, el programa fue escrito en Pascal.

APENDICE B

SUPOSICION DEL ESTADO ESTACIONARIO EN EL MODELO DETALLADO (SHARMA & SOANE (1988)).

En el modelo detallado, presentado por Sharma & Soane, al resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales como se indica en la sección 2.4 el tiempo de cómputo necesario para llevar a cabo la integración dura mas de 24 horas en una computadora personal con procesador 486 que depende de la precisión requerida, por lo que fué necesario simplificar el modelo, para obtener un tiempo razonable.

Con el fin de disminuir el tiempo de cómputo sin tratar de afectar los resultados, se realizarón las simulaciones utilizando la aproximación del estado pseudo-estacionario (QSSA).

$$0 = \frac{dR}{dt} = 2fk_d I - R(\varepsilon_1 k_{p1} M_1 R + \varepsilon_2 k_{p2} M_2 R)$$

lo que produce:

$$R = \frac{2fk_d I}{(\varepsilon_1 k_{p1} M_1 + \varepsilon_2 k_{p2} M_2)}$$

En el artículo de Achillas & Kiparassides (1994) se analiza la QSSA y se demuestra que la QSSA aplicada a la copolimerización por radicales libres a altas conversiones, no afecta de manera significativa los valores de conversión y peso molecular. Las simulaciones de la historia de conversión y peso molecular las realizaron calculando el peso molecular, con la misma técnica de los momentos presentada en este trabajo, con y sin tomar en cuenta la QSSA.

Por lo anterior expuesto se aplicó la QSSA. Esto también implica convertir las expresiones para el polímero vivo en ecuaciones algebraicas:

$$0 = \frac{d\lambda_0}{dt} = -\frac{\varepsilon\lambda_0}{M_0}[K] - \lambda_0[(k_{c11} + k_{d11})\lambda_0 + (k_{c12} + k_{d12})\zeta_0] - k_{p12} M_2 \lambda_0 + k_{p21} M_1 \zeta_0 + \varepsilon_1 k_{p11} M_1 R$$

$$0 = \frac{d\zeta_0}{dt} = -\frac{\varepsilon\zeta_0}{M_0}[K] - \zeta_0[(k_{c11} + k_{d11})\lambda_0 + (k_{c12} + k_{d12})\zeta_0] + k_{p12} M_2 \lambda_0 - k_{p21} M_1 \zeta_0 + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R$$

Lo que genera un sistema de ecuaciones no lineales de la forma:

$$\begin{aligned} \lambda_0^2 * C_1 + \lambda_0 * C_2 + C_3 &= 0 \\ \zeta_0^2 * C_4 + \zeta_0 * C_5 + C_6 &= 0 \end{aligned}$$

donde C_i son funciones complejas de λ_0 y ζ_0 .

Que se resuelven utilizando el método de Newton Raphson para sistema de ecuaciones no lineales, las expresiones anteriores pueden ser presentadas de la forma:

$$f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

donde las x_i son el conjunto de incógnitas, en este caso corresponden a λ_0 y ζ_0 .

Al expandir f_i en series de Taylor:

$$f_i(X + \partial X) = f_i(X) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \delta x_j + O(\partial X^2)$$

despreciando los términos de orden δX^2 y mayores, se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales para la corrección δX que movera la función más cerca al cero de las funciones.

$$0 = f_i(X) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \delta x_j$$

Resolviendo para δx_i a partir de la siguiente expresión:

$$\sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \delta x_j = \beta_i$$

donde

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \quad \text{y} \quad \beta_i \equiv f_i$$

Las correcciones son añadidas al vector solución:

$$x_i^{new} = x_i^{old} + \delta x_i \quad i = 1, \dots, n$$

y el proceso continua hasta una convergencia dada.

El mayor problema, lo representa el hecho de que las variables C_1, C_2, \dots, C_6 son expresiones que dependen de las variables λ_0 y ζ_0 por lo que las expresiones resultan complicadas.

Como se mencionó en el capítulo 2 todas las ecuaciones del polímero vivo se tienen que igualar a cero, por lo que las ecuaciones diferenciales de λ_1 , ζ_1 , λ_2 y ζ_2 se igualan a cero; lo que genera un conjunto de ecuaciones algebraicas, en este caso independientes:

$$0 = \frac{d\lambda_1}{dt} = -\frac{\varepsilon\lambda_1}{M_0} [K] - \lambda_1 [k_{p11} M_1 + k_{p12} M_2 + (k_{c11} + k_{d11}) \lambda_0 + (k_{c12} + k_{d12}) \zeta_0] \\ + M_1 (k_{p11} \lambda_1 + k_{p21} \zeta_1) + M_1 w_1 (k_{p11} \lambda_0 + k_{p21} \zeta_0) + \varepsilon_1 k_{p11} M_1 w_1 R$$

$$0 = \frac{d\zeta_1}{dt} = -\frac{\varepsilon\zeta_1}{M_0} [K] - \zeta_1 [k_{p_{21}} M_1 + k_{p_{22}} M_2 + (k_{c_{12}} + k_{d_{12}})\lambda_0 + (k_{c_{22}} + k_{d_{22}})\zeta_0] \\ + M_2 (k_{p_{12}} \lambda_1 + k_{p_{22}} \zeta_1) + M_2 w_2 (k_{p_{12}} \lambda_0 + k_{p_{22}} \zeta_0) + \varepsilon_2 k_{p_{22}} M_2 w_2 R$$

donde se obtienen dos ecuaciones lineales con dos inógnitas λ_1 y ζ_1 que son fácil de resolver. Quedando solo expresiones como función de las variables λ_0 y ζ_0 , que por ser extensas no se indica el resultado:

$$\lambda_1 = f(\lambda_0, \zeta_0)$$

$$\zeta_1 = f(\lambda_0, \zeta_0)$$

Al igual que con λ_1 y ζ_1 se realiza el mismo procedimiento para λ_2 y ζ_2 ,

$$0 = \frac{d\lambda_2}{dt} = -\frac{\varepsilon\lambda_2}{M_0} [K] - (\lambda_2 - \lambda_1) [k_{p_{11}} M_1 + k_{p_{12}} M_2 + (k_{c_{11}} + k_{d_{11}})\lambda_0 + (k_{c_{12}} + k_{d_{12}})\zeta_0] \\ + M_1 w_1 (w_1 - 1) (k_{p_{11}} \lambda_0 + k_{p_{21}} \zeta_0) + M_1 [k_{p_{11}} (\lambda_2 + \lambda_1 (2w_1 - 1)) + k_{p_{21}} (\zeta_2 + \zeta_1 (2w_1 - 1))] \\ + \varepsilon_1 k_{p_{11}} M_1 (w_1 - 2) R$$

$$0 = \frac{d\zeta_2}{dt} = -\frac{\varepsilon\zeta_2}{M_0} [K] - (\zeta_2 - \zeta_1) [k_{p_{21}} M_1 + k_{p_{22}} M_2 + (k_{c_{12}} + k_{d_{12}})\lambda_0 + (k_{c_{22}} + k_{d_{22}})\zeta_0] \\ + M_2 w_2 (w_2 - 1) (k_{p_{21}} \zeta_0 + k_{p_{12}} \lambda_0) + M_2 [k_{p_{12}} (\lambda_2 + \lambda_1 (2w_2 - 1)) + k_{p_{22}} (\zeta_2 + \zeta_1 (2w_2 - 1))] \\ + \varepsilon_2 k_{p_{22}} M_2 w_2 (w_2 - 2) R$$

obteniendo en este caso expresiones algebraicas como función de las variables λ_0 , ζ_0 , λ_1 y ζ_1 :

$$\lambda_2 = f(\lambda_0, \zeta_0, \lambda_1, \zeta_1)$$

$$\zeta_2 = f(\lambda_0, \zeta_0, \lambda_1, \zeta_1)$$

Finalmente en lugar de resolver 14 ecuaciones diferenciales que presentan características de "rigidez", lo que se resuelve es un sistema que no presenta rigidez y puede ser resuelto en un tiempo aproximado de 2 minutos en una computadora personal con procesador 486 a 33 Mhz; el sistema consta de 7 ecuaciones diferenciales, un conjunto de dos ecuaciones algebraicas no lineales y cinco expresiones algebraicas.

A continuación se muestra el sistema de siete ecuaciones diferenciales:

$$K = M_1(k_{p1} \lambda_0 + k_{p21} \zeta_0) + M_2(k_{p12} \lambda_0 + k_{p22} \zeta_0) + \varepsilon_1 k_{p1} M_1 R + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I - \frac{\varepsilon I}{M_0} K$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(1 + \varepsilon x)}{M_0} (M_1(k_{p1} \lambda_0 + k_{p21} \zeta_0) + M_2(k_{p12} \lambda_0 + k_{p22} \zeta_0) + \varepsilon_1 k_{p1} M_1 R + \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = -M_1(k_{p1} \lambda_0 + k_{p21} \zeta_0) - \frac{\varepsilon M_1}{M_0} [K] - \varepsilon_1 k_{p1} M_1 R$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -M_2(k_{p12} \lambda_0 + k_{p22} \zeta_0) - \frac{\varepsilon M_2}{M_0} [K] - \varepsilon_2 k_{p22} M_2 R$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} = & -\frac{\varepsilon \mu_0}{M_0} [K] + (\frac{1}{2} k_{c11} + k_{d11}) \lambda_0^2 + (k_{c12} + 2k_{d12}) \lambda_0 \zeta_0 \\ & + (\frac{1}{2} k_{c22} + k_{d22}) \zeta_0^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & -\frac{\varepsilon \mu_1}{M_0} [K] + (k_{c11} + k_{d11}) \lambda_0 \lambda_1 + (k_{c12} + k_{d12}) (\lambda_0 \zeta_1 + \lambda_1 \zeta_0) \\ & + (k_{c22} + k_{d22}) \zeta_0 \zeta_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & -\frac{\varepsilon \mu_2}{M_0} [K] + (k_{c11} + k_{d11}) \lambda_0 \lambda_2 + k_{c11} \lambda_1^2 + (k_{c12} + k_{d12}) (\lambda_2 \zeta_0 + \lambda_0 \zeta_2) \\ & + 2k_{c12} \lambda_1 \zeta_1 + (k_{c22} + k_{d22}) \zeta_0 \zeta_2 + k_{c22} \zeta_1^2 \end{aligned}$$

el conjunto de ecuaciones no lineales:

$$\lambda_0^2 * C_1 + \lambda_0 * C_2 + C_3 = 0$$

$$\zeta_0^2 * C_4 + \zeta_0 * C_5 + C_6 = 0$$

y las expresiones algebraicas:

$$R = \frac{2fk_d I}{(\varepsilon_1 k_{p11} M_1 + \varepsilon_2 k_{p22} M_2)}$$

$$\lambda_1 = f(\lambda_0, \zeta_0)$$

$$\zeta_1 = f(\lambda_0, \zeta_0)$$

$$\lambda_2 = f(\lambda_0, \zeta_0, \lambda_1, \zeta_1)$$

$$\zeta_2 = f(\lambda_0, \zeta_0, \lambda_1, \zeta_1)$$

que se resuelven simultaneamente.

Al comparar los resultados obtenidos al realizar la suposición del estado pseudo-estacionario con el modelo original, no se nota diferencia apreciable, por lo que se considera adecuada; por lo tanto se decidió utilizar dicha suposición, lo cual permitió una disminución considerable en el tiempo de cómputo.

APENDICE C

LISTA DE FIGURAS, TABLAS Y NOMENCLATURA

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PAGINA
1.1	Curva característica avance de reacción del metil-metacrilato	1-21
1.2	Curvas experimentales de la velocidad de polimerización y de las constantes de propagación y terminación (Hayden (1966)).	1-22
1.3	Valores de las constantes de propagación y terminación utilizando el modelo del volumen libre (Marten (1982)).	1-23
1.4	Proceso molecular involucrado en la etapa de terminación de la polimerización por radicales libres.	1-24
1.5	Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa del estireno a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-25
1.6	Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa del estireno a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-26
1.7	Curvas de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa del estireno a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-27

1.8	Curva de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa del estireno a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-28
1.9	Diagrama de peso molecular-concentración que ilustra el régimen del comportamiento dinámico presente en un sistema polímero-solvente.	1-29
1.10	Diagrama esquemático que ilustra el sistema de coordenadas usado en la descripción del proceso de la terminación de los radicales.	1-30
1.11	Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa del metil-metacrilato a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-31
1.12	Curvas de conversión vs tiempo de la polimerización en masa del metil-metacrilato a $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-32
1.13	Curvas de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa del metil-metacrilato a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-33
1.14	Curva de pesos moleculares vs conversión de la polimerización en masa del metil-metacrilato a $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.	1-34
3.1	Diagrama simplificado del reactor de polimerización del SAN.	3-17
3.2	Diagrama top-down del programa integrado para interactuar fácilmente con el usuario	3-18
3.3	Diagrama de flujo del programa implementado en computadora	3-19
3.4	Diagrama top down del programa del modelo de Lord	3-20

4.1	Curvas de conversión del SAN a $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[I] = 0.05\text{ mol/lit.}$	4-21
4.2	Curvas de la fracción mol del estireno residual a $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[I] = 0.05\text{ mol/lit}$	4-22
4.3	Curvas de conversión del SAN a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[I] = 0.05\text{ mol/lit.}$	4-23
4.4	Curvas de la fracción mol del estireno residual a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[I] = 0.05\text{ mol/lit}$	4-24
4.5	Curvas de conversión del SAN a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[I] = 0.01\text{ mol/lit.}$	4-25
4.6	Curvas del peso molecular en número y peso del SAN a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $[I] = 0.01\text{ mol/lit}$	4-26
4.7	Curva de conversión de la copolimerización del sistema estireno-metilmacrilato a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	4-27
4.8	Curvas de las temperaturas de la chaqueta y reactor del proceso SAN utilizando el modelo de Lord y Hamielec (LH)	4-28
4.10	Curvas de conversión de los modelos LH y SS	4-29
4.11	Variación de la variable temperatura en el reactor de SAN	4-30
4.12	Curvas de conversión en el reactor del SAN al variar la temperatura	4-31
4.13	Curva de pesos moleculares mw en el reactor de SAN al variar la temperatura	4-32

- 4.14** Curvas de conversión del reactor del SAN al variar las concentraciones del iniciador 4-33
- 4.15** Curvas del peso molecular en el reactor del SAN variando las concentraciones de iniciador 4-34
- 4.16** Curvas de conversión del reactor de SAN al varia las composiciones de alimentación 4-35
- 4.17** Curvas de pesos moleculares del reactor de SAN al variar la composición de la alimentación 4-36

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCIÓN	PAGINA
4.1	Valores de los parámetros de la literatura usados en el modelo de copolimerización controlada por difusión.	4-15
4.2	Parámetros estimados usando datos experimentales (SAN).	4-15
4.3	Parámetros usados en el desarrollo del peso molecular (SAN).	4-16
4.4	Constantes de propagación y terminación del sistema estireno-metilmetacrilato.	4-16
4.5	Propiedades físicas del sistema estireno-metilmetacrilato.	4-17
4.6	Parámetros de las expresiones de constantes de velocidad del sistema estireno-metilmetacrilato.	4-17
4.7	Capacidades caloríficas y calores de reacción del sistema SAN	4-18

NOMENCLATURA

Area	área del reactor
C_m	concentración efectiva de radicales definida en la región r_m
C_b	concentración efectiva de radicales en toda la mezcla
C_p	capacidad calorífica
C_{pii}	parámetro ii en las constantes de propagación propuestas en el modelo de Sharma & Soane
C_{tiii}	parámetro ii en las constantes de terminación propuestas en el modelo de SS
C^{\cdot}	concentración del polímero régimen diluido
$C^{''}$	concentración del polímero régimen semidiluido
$C^{'''}$	concentración del polímero régimen concentrado
$[I]$	concentración de iniciador
$[M]$	concentración de monómero
$[R]$	concentración de radicales
$[T]$	concentración del agente de transferencia
C_i	constante de transferencia del iniciador
C_m	constante de transferencia del monómero
C_s	constante de transferencia del solvente
C_t	constante de transferencia del agente de transferencia
D'_{eff}	coeficiente de difusión del monómero
D_{eff}	coeficiente de difusión del polímero
$f(N)$	factor de acoplamiento de anudamiento
f	eficiencia iniciador
F_1	composición instantánea del monómero 1 en el copolímero
gama	parámetro que nos da la razón de la terminación por combinación y transferencia

k_p	constante de velocidad de propagación
k_t	constante de velocidad de transferencia
k_t	constante de velocidad de terminación
M_i	concentración del monómero i
M_0	peso molecular del monómero
M_w	peso molecular promedio en peso
N_c	longitud critica
$P_{n,m}$	polímero vivo con n unidades M_1 y m unidades M_2 que termina con monómero 1
$Q_{n,m}$	polímero vivo con n unidades M_1 y m unidades M_2 que termina con monómero 2
P, Q	concentración total de los radicales libres en crecimiento
r_b	define la región en la que la concentración de radicales es la del bulto
r_m	distancia de separación mínima para lograr una colisión biradical efectiva
r_i	relación de reactividad i
R_i	velocidad de iniciación
R_p	velocidad de polimerización
T_c	temperatura de la chaqueta
T_g	temperatura de transición vítrea
U	coeficiente de transferencia del reactor
V_f	volumen libre
V	volumen del reactor
x	conversión
\bar{X}_n	grado de polimerización promedio en número

\bar{X}_w	grado de polimerización promedio en peso
X_{limite}	conversión limite
<u>NOMENCLATURA ESPECIFICA DE LOS DIFERENTES MODELOS</u>	
<u>- CARDENAS O'DRISCOLL</u>	
α	parámetro que mide la movilidad de la cadena
β	parámetro de ajuste del modelo
C	concentración del polímero
<u>- MARTEN Y HAMIELEC</u>	
γ	parámetro de ajuste igual a 1.75
A, B	parámetros de ajuste
α	diferencia del coeficiente de expansión térmica por arriba y abajo de la temperatura de transición vítrea
<u>- CHIU-CARRAT-SOONG</u>	
A, B, C	parámetros de ajuste del modelo
θ_p	tiempo característico de difusión del monómero
θ_T	tiempo característico de difusión de los macrorradicales

<u>- ARCHILIAS-KIPARISSIDES</u>	
D_{po}, D_{m0}	factores prexponenciales
E_i, E_m	energías de activación
j_c	espacio de entrecruzamiento
N_a	numero de avogadro
R	constante universal de los gases
V_{fm}, V_{fp}	volúmenes libres del monómero y polímero
V_{mg}, V_{pg}	volúmenes libres del monómero y polímero en la temperatura de transición vítrea
ρ_m^o, ρ_p^o	volúmenes específicos del monómero y polímero
W_m, W_p	fracciones peso del monómero y polímero
α_m, α_p	diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el liquido y el estado vítreo para el monómero y polímero
γ	factor de traslapamiento
δ	raíz cuadratica media promedio de la distancia terminal a terminal entre la raíz cuadrada del numero de unidades en la cadena
λ	parámetro relacionado a la razón de los coeficientes de expansión térmica del polímero por abajo y por arriba de la temperatura de transición vítrea del polímero
ξ	relación del volumen critico molar de la unidad de salto del monómero a el volumen critico molar del polímero
ϕ_m, ϕ_p	fracciones volumen del monómero y polímero

ESTA TESIS NO PUEDE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

LETRAS GRIEGAS

λ_i	momento i de la distribución de pesos moleculares del polímero vivo tipo 1
ξ_i	momento i de la distribución de pesos moleculares del polímero vivo tipo 2
ϵ	factor de contracción de volumen
ρ	densidad
μ_i	momento i de la distribución de pesos moleculares del polímero muerto

SUBINDICES

1	monómero 1
2	monómero 2
cr	denota crítico
in	entrada del reactor
o	valor de la constante al inicio de la reacción
out	salida del reactor
p	polímero

SIMBOLOS ESPECIALES

cantidad promedio (\bar{X})

ACRONIMOS

CCS	modelo Chiu, Carrat & Coong
DS	distribución de secuencias
DCC	distribución de composiciones del copolímero
DPM	distribución de pesos moleculares
LH	modelo Lord & Hamielec
MH	modelo Marten & Hamielec
PD	índice de polidispersidad
SS	modelo Sharma & Soane
SAN	estireno-acrilonitrilo

APENDICE D

Referencias

1. Achilias, D. S.; Kiparissides, C. J., *Polymer* , 35 , 1714, (1994).
2. Achilias, D. S.; Kiparissides, C. J., *J. Applied Polym. Sci.*, 35 , 1303, (1988).
3. Bhattacharya, D.; Hamielec A. E., *A. C. S.*, 104 , 43 (1979).
4. Bhattacharya, D.; Hamielec A. E., *Polymer* , 27 , 611 (1986).
5. Brandup J.; Immergut E. H.; Eds., Mc Dowell W., 2a Ed., *Polymer Handbook*, Wiley Interscience, N.Y. (1975).
6. Burke, A. L.; Duever, T. A.; Penlidis, A., *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.*, 34, 2665, (1996).
7. Cardenas, J.; O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14 , 883 (1976).
8. Cardenas, J.; O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14, 1883 (1977a).
9. Cardenas, J.; O'Driscoll, K.F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 15 , 2097 (1977b).
10. Chiu, W. Y.; Carrat, M.G.; Soong, D. S., *Macromolecules* , 16 , 348 , (1983).
11. Chong, Y.K.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 105 , 7761, (1983).
12. Cohen, M.H.; Turnbull, D., *J. Chem. Phys.*, 31 , 1134, (1959).
13. Cohen, M.H.; Turnbull, D., *J. Chem. Phys.*, 34 , 120, (1961).
14. Dionisio, J. M.; O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 17 , 701, (1979).
15. Dube, M.; Soares, J.; Penlidis, A., Hamielec, A. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 , 966, (1997).
16. Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, (1953).

17. Fujita, H.; Kishimoto, A.; Matsumoto, K., *Trans. Faraday Soc.*, 56 , 424 , (1960).
18. Fujita, H., *Fortschr. Hochpolym. Forsh.*, 3 , 1, (1961).
19. Fukuda, T.; Ma, Y. D.; Inagaki, H., *Macromolecules*, 18 , 17, (1985).
20. Garcia-Rubio, L. H.; Lord, M. G.; MacGregor, J. F.; Hamielec A. E.; *Polymer* , 26 , 2001, (1985).
21. Garcia-Rubio, L.H., Ph. D. Thesis, Mc Master University, Hamilton Ontario, Canada (1980).
22. Hayden, Melville, J. *Polym. Sci.*, 43 , 201 , (1960).
23. Hui, A. W.; Hamielec, A. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 16 , 749, (1972).
24. Lin, C.C.; Chiu, W. Y.; Wang, C. T., *J. Appl. Poly. Sci.*, 23 , 1203 , (1979).
25. Lin, C.C.; Ku, H.C.; Chiu, W. Y., *J. Appl. Poly. Sci.*, 26 , 1327 , (1981).
26. Lord, M.G.; M. Eng. Thesis, Mc Master University, Hamilton, Ontario (1984).
27. Luyben, W. L., **Process modeling, simulation, and control for chemical engineers**, 1990.
28. Mahabady, K.H.; O'Driscoll, K.F., *Macromolecules*, 10 , 55, (1977).
29. Mark H. F.; Bikales N. M.; Overberger C. G.; Menges G.; **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Wiley & Sons, (1986).
30. Marten, F. L.; Hamielec, A. E., *A.C.S. Symp. Ser.*, 104 , 43 (1979).
31. Marten, F. L.; Hamielec, A. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27 , 489, (1982).
32. Mayo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 75 , 1289, (1968a).
33. Mayo, F. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 90 , 1289, (1968b).
34. Mendizabal, M. E.; Jasso, F.; Avila, F.; *Avances en Ingeniería Química*, 389, (1988).

35. Mita, I.; Horie, K.; Takeda, M., *Macromolecules*, 14 , 1428, (1981).
36. North, A. M.; Reed, G. A., *Trans. Faraday Soc.*, 57, 859, (1961).
37. Nishimura, N., *J. Macromol. Chem.*, 1 , 257, (1966).
38. Odian, G.; ***Principles of polimerization***; Mc. Graw Hill, 1982.
39. O'Shaugnessy, B.; Yu, J., *Macromolecules* , 27, 5069, (1994a).
40. O'Shaugnessy, B.; Yu, J., *Macromolecules* , 27, 5079, (1994b).
41. O'Driscoll, K.F.; Huang, J., *Eur. Polym. J.*, 25, 629, (1989).
42. Billmeyer, F. W.; ***Textbook of Polymer Science***; 2nd. ed., Wiley Interscience; New York, 1971
43. Perry, H. R.; Chilton, H. C.; ***Chemical Engineers' Handbook*** , 5a Ed., Mc Graw Hill Book Co., N.Y., (1975).
44. Schweer, J., *Makromol. Chem. Theor. Simulat.*, 2, 485, (1993).
45. Sebastian, D. H.; Beisenberg, J. A., *J. Macro. Sci. Chemistry*, A15, (1981).
46. Sharma, D. K.; Soane (Soong) D. S.; *Macromolecules* , 21 , 700 , (1988).
47. Soh, S. K.; Sundberg, D.C., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 20 , 1299, (1982).
48. Stickler, M.; Panke, D., *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 22, 2243, (1984).
49. Tulig, T.J.; Tirrel, M., *Macromolecules*, 14 , 1501 , (1981).
50. Vivaldo, L. E., Simulación del proceso de polimerización de estireno vía suspensión, Tesis Facultad de Química UNAM (1989).
51. Vrentas, J. S.; Duda, J. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15 , 403 , (1977a).
52. Vrentas, J. S.; Duda, J. L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15 , 417, (1977b).

REFERENCIAS DE METODOS NUMERICOS

1. Enright, W.H.; Hull, T.E.; Lindberg, B.; **Comparing Numerical Methods for Stiff Systems of ODE's**, , 15, 10-48, BIT 1975.
2. **International Mathematical Software Library** (IMSL), Fortran Subroutines for Mathematical Applications.
3. Shampine, L.F.; Gear, C. W.; **A User's View of Solving Ordinary Differential Equations**, , 21, 1-17, SIAM Review 1979.
4. Gear, C.W.; **Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations**, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1969.
5. Burden, R. L.; Faires, J. D.; **Análisis Numérico**, Grupo Editorial Iberoamericana, 1985.
6. Constantinides, A.; **Applied Numerical Methods With Personal Computers**, Mc Graw Hill 1987.