



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PUESTA EN MARCHA DE UN REACTOR CALORIMÉTRICO;
VALIDACIÓN CON UNA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE
ACRILAMIDA EN SOLUCIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ ANTONIO TAPIA GODINEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Marco Antonio Uresti Maldonado**

VOCAL: **Profesor: Reynaldo Sandoval González**

SECRETARIO: **Profesor: Francisco López Serrano Ramos**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Néstor Noé López Castillo**

2° SUPLENTE: **Profesor: Ernesto José Calderón Castillo**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CIRCUITO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D,
LABORATORIO 324, CIUDAD UNIVERSITARIA, COLONIA COPILCO, DELEGACIÓN COYOACÁN,
C.P. 04510.

ASESOR DEL TEMA:

DR. FRANCISCO LÓPEZ SERRANO RAMOS

SUSTENTANTE:

JOSÉ ANTONIO TAPIA GODINEZ

RESUMEN

La presente tesis propone una metodología para poner en marcha un reactor calorimétrico, la validación de dicha propuesta se realizó, mediante una reacción de polimerización de acrilamida en solución acuosa, midiendo el cambio de temperatura a lo largo del tiempo e infiriendo la conversión de la reacción a partir de la estimación del calor de reacción. Esto fue posible mediante la resolución de las ecuaciones del balance de calor, planteadas para el sistema en cuestión, haciendo uso de ecuaciones funcionales que describen las contribuciones energéticas involucradas y los coeficientes de transferencia de calor correspondientes. En el capítulo 3 se mencionan las proposiciones a partir de las cuales se plantean las ecuaciones de cambio (el balance de especies y de calor), y se describen los términos que están implicados en tales ecuaciones. En el capítulo 4 se explica el procedimiento que se ha seguido para resolver las ecuaciones de cambio, cuales son las ecuaciones funcionales que describen los términos que aparecen en las ecuaciones de balance y cuales han sido los términos que fueron considerados despreciables, también se detalla la experimentación que se llevó a cabo, el equipo que se empleó y las condiciones en las que se trabajó. En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos de la experimentación, principalmente el desempeño del reactor calorimétrico en la estimación de la conversión y el calor de reacción comparado con propuestas teóricas.

INTRODUCCIÓN

En la industria química existe la permanente necesidad de disminuir los costos operativos, mejorar la calidad, aumentar la productividad, evitar accidentes y conservar el medio ambiente. Para la Ingeniería Química, la seguridad durante la reacción química y la optimización de procesos son algunas de las problemáticas de gran importancia a las que se busca proveer soluciones continuamente, ya que se ha comprobado a partir del estudio de distintos casos (Nolan y Barton, 1987) que muchos accidentes industriales se han debido a la falta de comprensión de la química del proceso, la termodinámica y al diseño pobre del reactor. Para lograr un apropiado suministro de soluciones a estos problemas es fundamental el escalamiento a partir de los datos de laboratorio a planta piloto y a planta de tamaño industrial. Esta metodología exige un adecuado estudio de la fenomenología presente en cada caso, debido a la posibilidad de que ocurran diversos accidentes si es que no se cuenta con toda la información necesaria para predecir posibles riesgos.

En la industria de polímeros se presentan diversas situaciones de riesgo debido a que las reacciones de polimerización son sistemas de reacciones complejas caracterizadas por una alta exotermicidad y un gran cambio en la viscosidad del sistema de reacción, donde la posibilidad de autoaceleración de la cinética puede llevar al sistema a situaciones incontrolables (Soh y Sundberg, 1982; Louie, et al., 1985).

En un reactor químico la cantidad de calor, que se desea remover o proporcionar a la reacción química, es transferido por un sistema de intercambio de calor; la transferencia de calor puede llevarse a cabo a través de una chaqueta externa al reactor o por serpentines internos. Cuando la chaqueta o serpentines no pueden proporcionar el intercambio de calor suficiente, entonces una recirculación con un

intercambiador de calor externo es adicionada al proceso. En el caso de los reactores de polimerización, el sistema de intercambio de calor es una chaqueta externa al reactor. Para disminuir los posibles riesgos durante su operación y conocer las condiciones óptimas en que deberá ser operado, es necesario un estudio detallado de la reacción que se llevará a cabo, los materiales de fabricación y condiciones a las que se pretende trabajar para poder concebir un diseño correcto del reactor. Para tener un control adecuado de la temperatura de operación, es preciso determinar la cantidad de calor que se debiera transferir del reactor de polimerización al sistema de intercambio de calor y las condiciones necesarias para lograr dicho intercambio. Los demás requerimientos del diseño del reactor se cumplen al realizar el estudio pertinente de los fenómenos que ocurrían durante el proceso.

Una parte de la información necesaria para conocer la cantidad de calor por remover al reactor, durante la polimerización, se obtiene al conocer el tipo de reacción que se está llevando a cabo, y su comportamiento a lo largo del proceso. Para poder prever dicho comportamiento, mientras se asegura el control del proceso, se requiere de datos básicos termodinámicos, datos cinéticos de las reacciones químicas, y algunas propiedades físico-químicas de los componentes de la reacción; esta información se puede recabar experimentalmente en los llamados reactores calorimétricos a escala laboratorio.

La calorimetría de reacción (CR) es considerada como una de las técnicas más útiles para estudiar un proceso cercano a las condiciones industriales, lo que permite tener un amplio espectro de las condiciones de operación y medición. Además, el desarrollo de hardware orientado a instrumentos calorimétricos ha hecho posible tomar mediciones con mayor facilidad en escala laboratorio (Grolier y Dan, 2006). Esta

situación ha permitido que en años recientes las aplicaciones de la calorimetría de reacción sean investigadas por científicos, industriales y académicos en los ámbitos como: seguridad de procesos, desarrollo de procesos, y la investigación básica (Landau, 1996).

Objetivo

Poner en marcha un reactor calorimétrico en el cual se determinará el avance de la polimerización de acrilamida en solución acuosa, monitoreando las temperaturas: del reactor, a la entrada y a la salida de la chaqueta y la del ambiente, a lo largo del tiempo.

Hipótesis de trabajo

Dado que la puesta en marcha de un reactor calorimétrico se basa en realizar un balance de calor en éste y siendo que la velocidad de liberación (o consumo) de calor, de una reacción química, es directamente proporcional a la tasa de reacción; entonces será posible estimar el avance que ha tenido la polimerización empleando calorimetría de reacción.

CONTENIDO

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	II
NOMENCLATURA	VII
1 ANTECEDENTES	1
1.1 Calorimetría de reacción.....	1
1.1.1 Marco histórico	3
1.1.2 Modos de operación de un reactor calorimétrico.....	3
1.1.3 Clases de reactores calorimétricos.....	5
1.1.4 Métodos de análisis calorimétrico.....	10
1.2 Coeficiente de transferencia de calor.....	14
1.3 Poliacrilamida en solución.....	21
1.3.1 Polimerización por radicales libres.....	22
2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	26
3 ECUACIONES DE CAMBIO	27
4 PARTE EXPERIMENTAL	32
4.1 Materiales.....	32
4.2 Equipo	33
4.3 Diseño experimental.....	34
4.4 Procedimiento.....	36
4.4.1 Calor que genera la agitación del reactor	36
4.4.2 Calor que la fuente térmica suministra al reactor.....	37
4.4.3 Calor perdido de la chaqueta a los alrededores.....	38
4.4.4 Calor transferido entre el reactor y la chaqueta.....	40
4.4.5 Calor que se pierde del reactor a los alrededores.....	53
4.5 Validación de la propuesta	54
4.5.1 Reacción de polimerización	54
4.5.2 Gravimetría.....	56
4.5.3 Estimación de la conversión por calorimetría	57
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58

CONCLUSIONES	64
TRABAJO FUTURO	65
APÉNDICE A	66
APÉNDICE B	69
APÉNDICE C	76
APÉNDICE D	84
APÉNDICE E	88
REFERENCIAS	95

NOMENCLATURA

A	Área de transferencia de calor	(m ²)
A_p	Factor de colisión global en la polimerización	(L ^{0.75} mol ^{-0.75} min ⁻¹)
C_p	Calor específico a presión constante	(J g ⁻¹ K ⁻¹)
d	Diámetro	(m)
d_e	Diámetro equivalente	(m)
E	Diferencia de potencial eléctrico	(volts)
E_p	Energía de activación global en la polimerización	(cal mol ⁻¹)
F	Flujo de agua en la chaqueta	(g s ⁻¹)
f :	Eficiencia de la polimerización	-
h	Coefficiente convectivo de transferencia de calor	(W °C ⁻¹)
ΔH_p	Entalpia de polimerización	(Cal mol ⁻¹)
I	Intensidad de corriente eléctrica	(A)
[I]	Concentración de iniciador	mol L ⁻¹
k	Constante global de polimerización	(L ^{0.75} mol ^{-0.75} min ⁻¹)
k_d :	Constante de disociación	(s ⁻¹)
k_i :	Constante de iniciación	(L mol ⁻¹ s ⁻¹)
k_p :	Constante de propagación	(L mol ⁻¹ s ⁻¹)
k_t :	Constante de terminación	(L mol ⁻¹ s ⁻¹)
[M]	Concentración de monómero	(mol L ⁻¹)
m	Masa	g
N	Velocidad de agitación	(rpm)
Nu	Numero de Nusselt	-
P_0	Número de potencia	-

Pr	Numero de Prandtl	-
Q	Flujo de calor	(W)
R	Resistencia eléctrica	(Ω)
R_p	Rapidez de polimerización global	(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
Re	Numero de Reynolds	-
s	Distancia entre el vaso externo e interno del reactor	(m)
t	Tiempo	(s)
T	Temperatura	(°C)
U	Coeficiente global de transferencia de calor	(W °C ⁻¹)
V	Volumen	(m ³)
v	velocidad característica del fluido	(m s ⁻¹)
v_0	Velocidad en la boquilla a la entrada de la chaqueta	(m s ⁻¹)
v_A	Velocidad en el interior de la chaqueta	m s ⁻¹
v_d :	Velocidad de descomposición	(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
v_i :	Velocidad de iniciación	(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
v_p :	Velocidad de Propagación	(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
v_t :	Velocidad de terminación	(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
w	Fracción masa	-
x_m	Conversión	-
ΔH	Entalpia	(Cal mol ⁻¹)
λ	Conductividad térmica	(W m ⁻¹ K ⁻¹)
μ	Viscosidad dinámica del fluido	(cP)
ρ	Densidad	(g m ⁻³)

Subíndices

<i>1</i>	Solvente (agua)
<i>2</i>	Iniciador (Persulfato de amonio)
<i>3</i>	Monómero (Acrilamida)
<i>4</i>	Polímero (Poliacrilamida)
<i>5</i>	Agitador
<i>6</i>	Pared del reactor
<i>7</i>	Agua que circula por chaqueta
<i>8</i>	Pared de chaqueta
<i>a</i>	Agua que circula por la chaqueta
<i>am</i>	Ambiente
<i>C</i>	Calibración con fuente térmica
<i>j</i>	Chaqueta del reactor
<i>J, in</i>	A la entrada de la chaqueta del reactor
<i>J, out</i>	A la salida de la chaqueta del reactor
<i>p, j</i>	Perdidas de chaqueta a alrededores
<i>p, r</i>	Perdidas del reactor a alrededores
<i>PAAM</i>	Poliacrilamida
<i>r</i>	Reactor
<i>S</i>	Por agitación

1 ANTECEDENTES

1.1 Calorimetría de reacción

La calorimetría es una herramienta potencialmente útil para el estudio de procesos físicos y químicos en los que se libera o consume una cantidad finita de energía. Cuando se desea estudiar una determinada reacción química y la relación energética que guarda con el sistema en cuestión, se aplica una técnica que se conoce como "calorimetría de reacción", y tiene como principio que la velocidad de liberación de calor, de una reacción química, es directamente proporcional a la tasa de reacción. Esto permite un fácil acceso a los datos cinéticos y termodinámicos básicos de las reacciones químicas (calor de reacción, velocidad de reacción y la conversión).

Los reactores calorimétricos tienen volúmenes típicos desde 10 a 100 mL y hasta varios litros y por lo general, consisten en un recipiente de reacción con agitación y ofrecen la posibilidad de llevar a cabo reacciones químicas en lote, semi-lote y realizando modificaciones del dispositivo se puede operar de forma continua. Se puede agregar un condensador para estudiar las reacciones con reflujo y hay reactores especiales con el fin de llevar a cabo reacciones a alta presión.

La calorimetría de reacción no sólo proporciona información sobre la reacción química sino también sobre los parámetros necesarios para el diseño del proceso y del propio reactor que permitan un funcionamiento seguro (Regenass, 1985; Frauendorfer, et al., 2012; Wu, 1985;

MacGregor, 1986; Schuler y Schmidt, 1992; Moritz, 1989). A continuación se mencionan los más estudiados:

- La determinación de los datos calorimétricos para el diseño de reactores por ejemplo: el estudio cinético de reacciones químicas y la liberación o consumo de calor durante los cambios físicos y químicos, los coeficientes de transferencia de calor y la estimación de la cantidad de calor que se necesita transferir al sistema de enfriamiento, aumento de la temperatura en condiciones adiabáticas, capacidad calorífica, y la acumulación de calor que se da en el interior del reactor donde están presentes los reactivos.

- El monitoreo en línea de la rapidez de liberación de calor y otros parámetros analíticos para el desarrollo posterior de procesos por lotes, semi-lotes y reacciones continuas. Por ejemplo: el estudio de la influencia de los errores de pesado en las cargas, los errores de rapidez de dosificación, secuencias inadecuadas de alimentación, el efecto de impurezas, y errores de medición de temperatura o de la concentración de los reactivos.

- El desarrollo y optimización de procesos químicos con el objetivo de, por ejemplo, aumentos de rendimiento, la selectividad o la rentabilidad.

La base teórica de la calorimetría consiste en realizar un balance de calor en el recipiente de reacción. La rapidez de liberación o suministro de calor por las reacciones químicas, o los cambios físicos, se pueden determinar como una diferencia entre los términos de la producción de calor, la acumulación de calor y el calor intercambiado con el entorno en un equilibrio térmico macroscópico (Barton y Rogers, 1997; Moritz, 1989) .

1.1.1 Marco histórico

La calorimetría es quizás una de las tecnologías más antiguas conocidas por la ciencia, con ejemplos publicados que datan del siglo XVIII. Con los años, varias tendencias cambiantes dentro del tema general de la calorimetría han surgido incluyendo la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría de bomba, la calorimetría de soluciones, la Calorimetría de Reacción, y la calorimetría de velocidad acelerada (ARC), entre otras técnicas (Landau, 1996).

Los trabajos enfocados al desarrollo de la calorimetría de reacción, aplicados a situaciones industriales, comenzaron a tener mayor intensidad alrededor de 1965; en 1969 la compañía Ciba tiene la necesidad de desarrollar conocimiento como consecuencia de una planta fuera de control, para lo cual conjunta métodos de balances de calor y de transferencia de calor. Después de varias pruebas, para determinar qué tipo de control de la temperatura era apropiado, Regenass y sus colaboradores desarrollan un calorímetro a escala laboratorio. El primer tipo disponible en el mercado fue la Ciba-Geigy BSC-81 en 1981, que se convirtió en el famoso RC1 ® después de que Mettler Toledo adquirió la licencia de este calorímetro (Zufferey, 2006).

1.1.2 Modos de operación de un reactor calorimétrico.

Los calorímetros de reacción pueden operar en modos que se aproximan a los sistemas isotérmicos, isoperibólicos o adiabático (véase en la figura 1.1). Por lo general, los dispositivos más sofisticados se pueden utilizar en todos estos modos, mientras que los aparatos más simples suelen operar isoperibólicamente. (Zaldívar, et al., 1996; Zogg, et al., 2004; Gesthuisen, et al., 2005).

Isotérmico: Esta forma de operación del calorímetro necesita de un sistema de control de temperatura activo: esto se puede lograr por ejemplo, mediante el uso de un reactor con una chaqueta cambiando la temperatura del fluido de la chaqueta. Usando el método llamado "compensación de energía" que consiste en mantener el fluido de la chaqueta isotérmica de 10 a 20 ° C por debajo de la temperatura del reactor. Posteriormente se suministra potencia mediante una resistencia eléctrica (de preferencia con una gran superficie) sumergida en el reactor, que se manipula continuamente a fin de mantener el reactor a la temperatura deseada. Conforme la reacción exotérmica se desarrolla, la potencia suministrada por el calentador es retirada por una cantidad exactamente igual a la energía generada por la reacción o el cambio físico en estudio.

Isoperibólico: En éstos, los alrededores de la masa de reacción (por lo general una chaqueta) se mantienen a una temperatura constante. Los cambios exotérmicos o endotérmicos producirán un aumento o disminución en la temperatura del reactor. Si el intercambio de calor entre el reactor y la chaqueta es muy rápido, entonces el gradiente de temperatura entre ellos no será superior algunos pocos grados Celsius.

Adiabático: Este es empleado en los dispositivos más sofisticados, este modo se obtiene ajustando activamente la temperatura de la chaqueta del reactor de tal manera que las pérdidas de calor sean pequeñas. Durante un cambio exotérmico, la temperatura del reactor y la chaqueta se incrementarán con poco intercambio de calor entre ellos de tal manera que el intercambio de calor con el entorno se mantiene prácticamente constante.

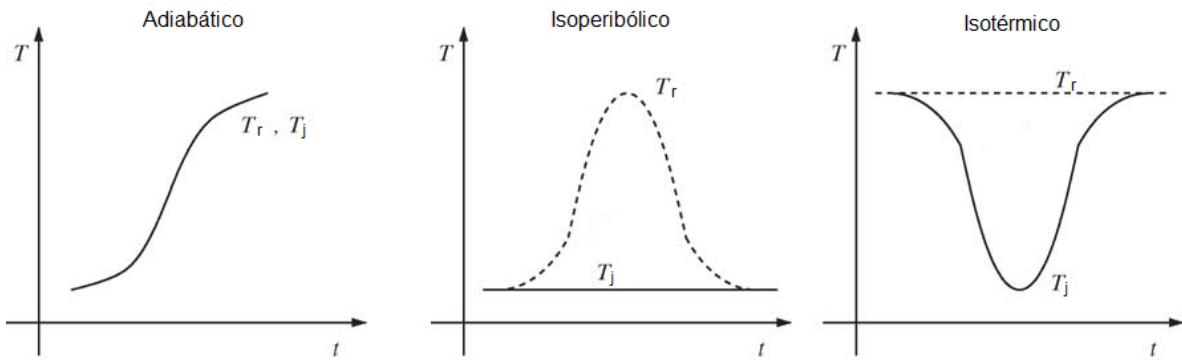


Figura 1.1- Perfil de temperatura contra tiempo en los distintos modos de operación, la letra T representa la temperatura y t el tiempo; el sitio donde la temperatura es medida en el sistema, reactor y chaqueta, es representado por los subíndices r y j, respectivamente.

1.1.3 Clases de reactores calorimétricos.

La mayoría de los calorímetros de reacción existentes constan de un recipiente de reacción y una chaqueta que lo rodea con un fluido circulante que intercambia el calor que se genera en el reactor (véase la figura 1.2). Tales dispositivos se pueden clasificar de acuerdo con su medición y principios de control (Tabla 1.1).

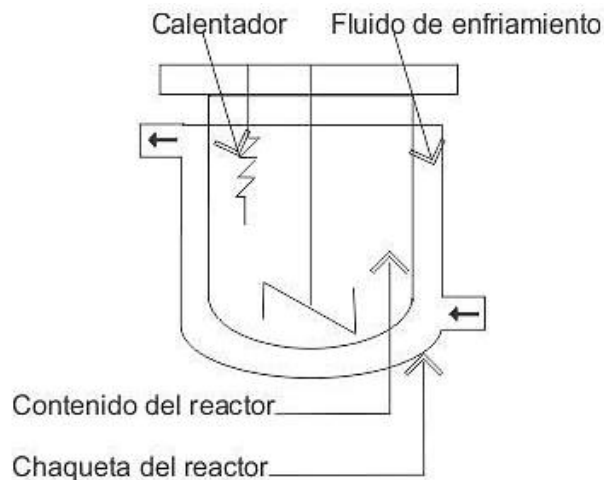


Figura 1.2- Representación general de un reactor calorimétrico.

Tabla 1.1- Clasificación de reactores comerciales de acuerdo a su control y medición.

<i>Reactor</i>	<i>Nombre</i>	<i>Fabricante</i>
Flujo de calor	RC1 ® LabKit™-rcf	Mettler Toledo HiTec Zang
Balance de calor	CPA122®, CPA102®, CPA202® SysCalo 2000 ® ZM-1® LabKit™-rcb	Chemisens Systag Zeton Altamira HiTec Zang
Compensación de energía	AutoMat ® Simular ®	HEL HEL
Peltier	CPA200 ®	Chemisens

1.1.3.1 Reactor calorimétrico de flujo de calor.

El método de flujo de calor se basa en la medición de la diferencia de temperatura entre el contenido del reactor y la temperatura del medio de la chaqueta (Regenass, 1976). Mientras el reactor de polimerización experimenta cambios graduales de liberación de calor, el contenido del reactor se mantiene a una temperatura que varía pocos grados, debido a que el límite de calor que se puede transmitir al sistema de enfriamiento es mucho mayor al calor liberado, lo que permite un rápido control isotérmico. La temperatura de la chaqueta también se mantiene sustancialmente constante en cualquier momento a causa de una alta velocidad de flujo másico en del fluido la chaqueta de enfriamiento. La aplicación de este método requiere conocer el coeficiente global de transferencia de calor y el área de transferencia de calor a lo largo de todo el curso de la reacción (Gesthuisen, et al., 2005).

Sin embargo durante una reacción de polimerización el coeficiente de transferencia de calor por lo general tiende a variar de manera significativa (por el cambio de la viscosidad o el calor específico de la mezcla reaccionante) por lo que debe ser determinado a partir de calibraciones del reactor, que consisten en la medición de la cantidad de calor transferido a la chaqueta, antes y después de la reacción, y se estima el coeficiente global de transferencia de calor en estos dos puntos. Finalmente se calcula una aproximación de la variación del coeficiente de transferencia de calor durante la reacción haciendo una interpolación lineal a partir de los resultados obtenidos de las dos calibraciones.

Cuando la reacción de polimerización tiene cambios significativos en el coeficiente global de transferencia de calor, así como un cambio en el área efectiva de intercambio de calor, durante las reacciones en lotes o semi-lotes, esto puede ser debido al cambio de viscosidad o densidad, al ensuciamiento de la pared del reactor o a un incremento en el nivel de llenado del reactor (y por consiguiente al cambio del vórtice de agitación). Estos cambios a menudo no son lineales ni con el tiempo de reacción, ni con la conversión y no es fácil corregir estos efectos realizando mediciones de torque en el agitador o cálculos geométricos de nivel de llenado. Por lo que estos tipos de calorímetro no son aptos para realizar mediciones precisas si se observan grandes cambios en el coeficiente global de transferencia de calor durante la reacción.

1.1.3.2 Reactor calorimétrico de balance de calor.

Este reactor se basa en realizar un balance entre el medio de reacción, la chaqueta de enfriamiento y alrededores. En este caso se miden las temperaturas de la chaqueta a la entrada y a la salida, y la temperatura del reactor, al igual que el flujo de la chaqueta que proporciona carga térmica. (Meeks, 1969; Zogg, et al., 2004).

En el caso de reacciones en donde un revestimiento se desarrolla en las paredes del vaso (procesos de polimerización y dispersión) es importante conocer el coeficiente global de transferencia de calor, mientras que en los demás casos no se requiere de esa información para este método. Con el fin de realizar el balance de calor, la razón de cambio de la temperatura debe ser determinada de forma continua y la capacidad calorífica de la masa contenida en el reactor debe ser conocida, o se determina mediante su calibración. Por ejemplo, una fuente térmica suministra calor al reactor a través de una resistencia eléctrica en ausencia de otros efectos térmicos (reacciones o cambios físicos).

Es un hecho que los reactores calorimétricos por balance de calor modernos, con sistemas de control, pueden utilizar la tasa de liberación de calor en línea como una variable de control en tipo cascada o acoplar un lazo de control de la temperatura. En la escala de laboratorio, los calorímetros de reacción, que operan de acuerdo con este principio, son empleados para el estudio de la masa reaccionante cuando presenta bajas tasas de transferencia de calor, y además el coeficiente de transferencia de calor tiende a variar durante la reacción, tal es el caso de las reacciones de polimerización (Moritz, 1989).

1.1.3.3 Reactor calorimétrico de compensación de energía

En este reactor la temperatura se mantiene constante en el interior. La chaqueta de enfriamiento también permanece isotérmicamente algunos 10 a 20 °C por debajo de la temperatura del reactor. La energía suministrada se realiza por un elemento de calentamiento eléctrico (preferiblemente con una gran área de superficie) sumergido dentro del reactor, éste debe ser manipulado continuamente a fin de mantener el reactor a la temperatura deseada. (Andersen, 1966). Durante la reacción exotérmica el calentador se manipula de forma tal que la cantidad de calor suministrado varía una cantidad exactamente igual a la energía generada por la reacción bajo estudio (Schildknecht, 1981). Las ventajas que esto presenta es que los sistemas eléctricos tienen tiempos de respuesta muy rápidos para la compensación de energía, lo que puede brindar un excelente control de temperatura, sobre todo para las reacciones con cinética rápida.

Por otro lado el método puede no ser adecuado para su uso con sistemas de alta viscosidad o aquellos en donde se produce ensuciamiento del calentador eléctrico.

1.1.3.4 Reactor calorimétrico Peltier

La temperatura del reactor está controlada mediante la variación de la potencia de los elementos Peltier (Becker y Walisch, 1965). En contraste con el principio de compensación de energía los elementos Peltier pueden ser usados para enfriar y calentar. La tasa de flujo de calor desde el reactor a través del elemento Peltier en el líquido de

refrigeración se calcula con base en la potencia eléctrica requerida y el gradiente de temperatura medido sobre los elementos Peltier, y la temperatura del líquido de refrigeración se mantiene constante mediante un sistema de control en un criostato externo (Nilsson, et al., 1983; Jansson, et al., 1987).

1.1.4 Métodos de análisis calorimétrico

La calorimetría de reacción en su forma más simple (aunque ampliamente aceptada), bajo la hipótesis de mezcla perfecta en el reactor y en la chaqueta, supone que el coeficiente de transferencia de calor se mantiene constante y se puede estimar mediante la realización de un experimento de calibración inicial con un calentador (por lo general una resistencia térmica). Cuando la pérdida de calor y la potencia disipada por el agitador se conocen o se consideran despreciables se procede a resolver las ecuaciones de balance de calor en el reactor y chaqueta (Schlegel y Löwe, 1998). No obstante, en las reacciones de polimerización frecuentemente se observan fuertes variaciones del coeficiente de transferencia de calor, debido a un aumento de la viscosidad del contenido del reactor (Moritz, 1989).

El aumento de la viscosidad durante la polimerización es prácticamente insignificante en suspensión (Maschio, et al., 1999) y moderado en las polimerizaciones heterogéneas en masa pero se producen cambios significativos la polimerización homogénea en masa y en la polimerización en solución (Grolier y Dan, 2006).

La propuesta de validación que esta tesis presenta es analizando una reacción de polimerización en solución, por lo que la interpretación de los datos medidos durante la experimentación deben ser tratados con un enfoque extra, con el fin de conocer la evolución del coeficiente de transferencia de calor.

La forma más simple de estimar el coeficiente de transferencia de calor, es mediante la calibración de éste, calculándolo antes y después de la reacción (Grolier y Dan, 2006). Los dos valores del coeficiente de transferencia de calor son posteriormente interpolados y de esta manera se logra proponer el perfil del coeficiente de transferencia de calor a lo largo de la reacción.

Otro método es el llamado calorimetría por oscilación de la temperatura (Carloff, et al., 1994; Tietze, et al., 1996), desarrollada en la Universidad Técnica de Berlín por el grupo del Profesor Reichert, este método permite la evaluación en línea del cambio en el coeficiente de transferencia de calor y el estudio de la mezcla en sistemas de viscosidad alta. El principio de la calorimetría por oscilación de temperatura se basa en el hecho de que la dinámica rápida de la variación del coeficiente global de transferencia de calor y la dinámica lenta de calor de reacción pueden ser analizadas por separado. Durante una reacción o cambio físico en el calorímetro, existe una respuesta oscilatoria que se evalúa, por lo que se impone una variación sinusoidal de pequeña amplitud (de 1 a 2 °C) a la temperatura del reactor. La oscilación se transfiere a la temperatura del reactor y chaqueta de una manera que depende de la velocidad de transferencia de calor.

El análisis de la respuesta de frecuencia involucrado requiere linealización de la cinética de reacción en el valor medio del intervalo de

temperaturas utilizada. Este método permite estudios calorimétricos de flujo de calor cuasi-isotérmico bajo condiciones en las que el coeficiente de transferencia de calor es variable de forma continua y sólo requiere la utilización de un procedimiento matemático para la evaluación de los datos medidos (Guerrini De Luca y Scali, 2002).

Para el desarrollo de esta técnica, deben suponerse los siguientes aspectos (Gesthuisen, et al., 2005):

- Capacidad calorífica constante
- La capacidad calorífica de la pared del reactor se considera en la capacidad calorífica del reactor.
- La pérdida de calor y potencia del agitador son insignificantes.
- Se desprecia la variación lenta de parámetros.
- La temperatura de la chaqueta se considera como una variable de entrada.

Un enfoque alternativo para la calorimetría de oscilación es el uso de la estimación de estados mediante observadores no lineales. La propuesta de filtro de Kalman extendido (FKE), (Gelb, 1974) que permite un uso general para la estimación no lineal de estados y de parámetros, sustituye a la calorimetría del balance de calor mientras se estiman el coeficiente de transferencia de calor y el calor de reacción al mismo tiempo (Krämer y Gesthuisen, 2005). El modelo tiene que ser separado en un submodelo observable y un no observable.

La versatilidad de FKE como estimador es uno de los rasgos más atractivos, aunque también debe cumplir con algunas limitaciones que lo restringen, dos de las más importantes son que los modelos de estado y de medición deben ser lineales, y las mediciones y ruidos del proceso

tendrán media cero, esto no implica ningún desajuste estructural, (Wilson, et al., 1998). A pesar de estas limitaciones y los errores encontrados en la práctica, ha resultado satisfactorio. Julier y Uhlmann (2004), propusieron recientemente una mejora teórica de FKE para la estimación de los estados y los parámetros, donde evitan la linealización mediante una transformación matemática llamada "unscented" (UT). También se ha intentado realizar una conjunción de filtro Kalman y calorimetría por oscilación de temperatura para la estimación del coeficiente de transferencia de calor y el calor de reacción (Bentes Freire y Giudici , 2004) en un reactor de polimerización de tanque agitado.

A pesar del hecho de que las teorías y aplicaciones han sido ampliamente desarrolladas para sistemas lineales, la naturaleza altamente no lineal de muchos procesos químicos ha dado lugar a los observadores no lineales (NO). Estos observadores están diseñados de tal manera que puedan hacer frente a las no linealidades intrínsecas de la dinámica del proceso (Biagiola y Figueroa, 2004). El observador de alta ganancia fue desarrollado para una clase de sistemas no lineales con una sola salida que es observable para cada entrada bajo la condición de cumplir con la forma canónica de observabilidad, (Gauthier, et al., 1992).

1.2 Coeficiente de transferencia de calor

Para estimar la cantidad de calor transferido entre el interior del reactor y la chaqueta de enfriamiento se debe tomar en cuenta que cierta cantidad de calor se transfiere por convección del interior del reactor a la pared, que el calor que fluye a lo largo de la pared se transfiere por conducción y el calor que se transmite de la pared al fluido de la chaqueta por es por convección (véase la figura 1.3).

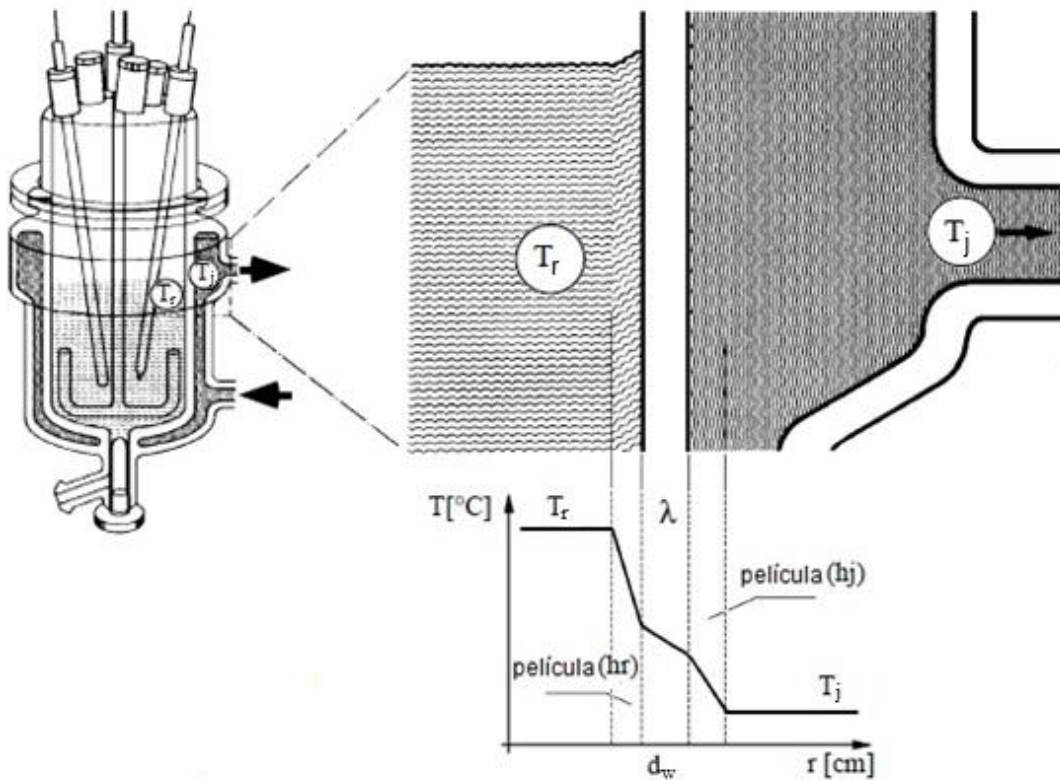


Figura 1.3- Descripción del perfil de la temperatura a través de las resistencias de transferencia de calor en el reactor de laboratorio.

La convección implica la transferencia de calor por la mezcla y movimiento de un fluido, el flujo de calor que atraviesa la interface pared-fluido depende del área de dicha interface, de la diferencia de

temperaturas de la pared y del fluido, y del coeficiente de transferencia de calor; tal como lo muestra la ecuación 1.1

$$Q = hA\Delta T \quad (1.1)$$

Q : flujo de calor (W).

h : coeficiente convectivo de transferencia del calor ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

A : área característica de la interface donde ocurre la transferencia de calor (m^2).

ΔT : diferencia de temperatura entre la pared y el fluido ($^\circ\text{C}$).

La tasa de transferencia de calor por conducción en una dirección dada, es proporcional al área normal a la dirección del flujo de calor y al gradiente de temperatura en esa dirección.

$$Q = -\lambda A \nabla T \quad (1.2)$$

λ : es el coeficiente conductivo de transferencia del calor ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Para conocer la cantidad de calor transmitido entre dos fluidos separados por una o más paredes sólidas, es conveniente definir el coeficiente global de transferencia de calor U ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), que exprese el efecto conjunto de las resistencias a través de las cuales fluye el calor.

La resistencia global de transferencia de calor entre la reacción y medio de enfriamiento es el inverso del coeficiente global de transferencia de calor $1/U$ ($\text{W}^{-1} \text{ m}^2 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y consta de la suma de las resistencias a la transferencia de calor en las dos interfaces del fluido-sólido, la de la

pared (ecuación 1.3) y eventualmente podrían sumarse términos debido al ensuciamiento en cada superficie.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{d_w}{\lambda} + \frac{1}{h_j} \quad (1.3)$$

h_r : coeficiente convectivo de transferencia de calor en la interface del medio de reacción y la pared del reactor ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

h_j : coeficiente convectivo de transferencia de calor en la interface de la pared del reactor y el fluido que circula a través de la chaqueta del reactor ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

λ : coeficiente conductivo de transferencia del calor de la pared del reactor ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

d_w : espesor de la pared del reactor (m).

Dichos coeficientes de transferencia de calor dependen de las propiedades del material, la velocidad de agitación, la forma de agitador, los componentes participantes en el medio de reacción y la temperatura del reactor (T_r).

Para lograr la estimación de los coeficientes de transferencia del calor existen diversas propuestas (Delgado y Sun, 2001; Goldstein, et al., 2010) que se describen a continuación:

- Resolución analítica de las ecuaciones de continuidad, movimiento y energía (Sghaier, et al., 2002). Existen soluciones aplicadas al régimen laminar y condensación en algunas geometrías.

- Métodos semi-teóricos basados en las distribuciones de velocidad y temperatura en geometrías sencillas (Kedzierski, 2003), tales como láminas planas en régimen turbulento.
- Utilización de las analogías de transferencia de calor y cantidad de movimiento para el transporte turbulento de calor en tuberías (Chilton y Colburn, 1934; Yakovlev, 1963; Büyükalaca y Jackson, 1998; Tsilingiris, 2010).
- Uso del análisis dimensional, tanto en flujo laminar o turbulento, dentro o fuera de tubos (Sieder y Tate, 1936; Kumar y Nigam, 2007)
- Aplicación de resultados experimentales desarrollando ecuaciones empíricas (Takamatsu, et al., 1988; Soroush y Kravaris, 1992; Chylla y Haase, 1993; Erdoğan, et al., 2002).

Los dos primeros métodos solo pueden ser resueltos en sistemas sencillos o haciendo uso de considerables simplificaciones, mientras el último no provee mayor información sistemática si no se dispone de la información experimental adecuada. Por otro lado, el método de las analogías y del análisis dimensional expone correlaciones que son empleadas con frecuencia por su versatilidad.

Dada esta situación el número adimensional Nusselt (Nu) que mide el aumento de la transmisión de calor desde una superficie por la que un fluido discurre (transferencia de calor por convección) comparada con la transferencia de calor si ésta ocurriera solamente por conducción, es empleado para la estimación de coeficientes de transferencia de calor, y tiene como variables el número de Reynolds (Re) y el número de Prandtl (Pr).

$$Nu = \frac{hD}{\lambda} = Nu(Re, Pr) \quad (1.4)$$

$$Re = \frac{Dv\rho}{\mu} \quad (1.5)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (1.6)$$

λ : es la conductividad térmica del fluido ($W m^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$).

D : es el parámetro de longitud característico (m).

v : es la velocidad característica ($m s^{-1}$).

ρ : es la densidad del fluido ($Kg m^{-3}$).

μ : es la viscosidad del fluido (Pa s)

C_p : es el calor específico del fluido ($J Kg^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$).

Una variedad de correlaciones están en uso para la predicción de las tasas de transferencia de calor en flujo laminar y turbulento. Desde el análisis dimensional, las correlaciones suelen escribirse en la forma (Sandall y Patel, 1970):

$$Nu = C Re^a Pr^b \left(\frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^c \quad (1.7)$$

La ecuación 7 es derivada de la ecuación propuesta por Sieder y Tate (1936) donde a, b y c son parámetros a ajustar. Según Sandall y Patel (1970) esta ecuación es válida también para fluidos seudoplásticos como polimeros en solución.

$$h = C \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \left(\frac{Dv\rho}{\mu}\right)^a \left(\frac{\mu C_p}{k}\right)^b \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^c \quad (1.8)$$

Debido a que durante la reacción de polimerización la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementa significativamente y el coeficiente de transferencia de calor disminuye bruscamente, con el aumento de la conversión, en la literatura se reportan correlaciones empíricas con la intención de estimar el coeficiente de transferencia de calor global.

Las ecuaciones predicen el coeficiente de transferencia de calor en diversas circunstancias porque éste depende de las condiciones de operación y los componentes del reactor, la estimación dependiente de una sola variable (la conversión) puede ser útil para una reacción isotérmica (Takamatsu, et al., 1988), como:

$$U = U_0 \left[1 - \alpha \exp\left(1 - \frac{1}{x_m}\right) \right] \quad (1.9)$$

donde α es un parámetro de ajuste, x_m es la conversión y U_0 ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) es el valor del coeficiente de transferencia de calor en el inicio de la reacción cuando la conversión es cero.

Chylla y Haase (1993) propusieron una correlación empírica donde el coeficiente de transferencia de calor global depende de la viscosidad, ésta es:

$$U = \frac{1}{1/[\alpha \exp(\beta\mu)] + 1/h_f} \quad (1.10)$$

donde h_f ($W m^{-2} \text{ } ^\circ C^{-1}$) es el factor de ensuciamiento con dos parámetros de ajuste (α y β)

La dependencia de estas ecuaciones esta relacionada con la conversión o la viscosidad que es una consecuencia directa del avance de reacción, Soroush y Kravaris (1992) proponen una ecuación empírica con tres parámetros de ajuste (α , β , γ).

$$U = U_0[\alpha + (1 - \alpha) \exp(-\beta x_m^\gamma)] \quad (1.11)$$

Para conocer el coeficiente de transferencia de calor cuando ocurre la polimerización en solución acuosa, en esta tesis se ha propuesto un reordenamiento de los términos que aparecen en la ecuación 1.8, reagrupando a la viscosidad μ (cP) del fluido en un solo termino (μ^g) donde g es el exponente global al que se eleva el valor de la viscosidad. Las demás variables de la ecuación 1.8 fueron agrupadas en el término C_G , usando la ecuación 3 que define al coeficiente de transferencia global de calor se propone una expresión funcional para determinar U como lo describe a la ecuación 1.12 (ver deducción en apéndice A).

$$U = \frac{C_G \mu^g}{1 + C_G \mu^g \varphi} \quad (1.12)$$

donde g y C_G son parámetros de ajuste y φ ($W m^{-2} \text{ } ^\circ C^{-1}$) es la contribución de la resistencia a la transferencia de calor por conducción a través de la pared del reactor más la resistencia a la transferencia de calor por convección en la interface de la pared del reactor y el fluido de enfriamiento. En este caso particular, se ha propuesto este reordenamiento puesto que la viscosidad es la propiedad que más varía durante la polimerización en las variables involucradas en el número de

Reynolds y el de Prandtl, y se ha supuesto que las demás variables permanezcan agrupadas en la constante C_G .

También se ha tomado en cuenta que dado que la viscosidad está directamente relacionada con la conversión y la temperatura, la ecuación 1.12 requiere de una función que describa el comportamiento de la viscosidad en función de estas dos variables, esta ecuación funcional se encuentra descrita en el apéndice E.

1.3 Poliacrilamida en solución

La utilidad de los homopolímeros de poliacrilamida deriva de su larga longitud de cadena y la configuración expandida en soluciones acuosas. Como tales, se usan principalmente para la modificación de las propiedades del agua, por ejemplo, reducción de los agentes de la función de arrastre, transfiriendo energía de los remolinos para proporcionar un régimen de flujo laminar y disminuir la resistencia hidráulica (Hunkeler, 1991). Los productos a base de poliacrilamida se utilizan comúnmente como floculantes, agentes espesantes, aditivos en pinturas basadas en agua y una multitud de otras aplicaciones relacionadas con la separación sólido líquido, de control de flujo y modificación de la superficie (Myagchenkov y Kurenkov, 1991). Recientemente, han encontrado aplicaciones en la industria de construcción y alimentos, cosméticos, medicina y farmacia (Dautzenberg, et al., 1994). También se utilizan en emulsión o en forma de microemulsión como limpiadores y en la recuperación mejorada de petróleo (Hurley, et al., 1990). El interés comercial de la poliacrilamida

se deriva de su sensibilidad a la humedad, estabilidad oxidativa, y rápida disolución en agua.

1.3.1 Polimerización por radicales libres

En esta tesis se realizó el estudio de polimerización de acrilamida en solución acuosa usando persulfato de amonio como iniciador. El tipo de polimerización que da lugar a la poliacrilamida es vía radicales libres, usualmente empleada para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos. Este tipo de polimerización se presenta a causa de las interacciones de radicales libres ($R\bullet$) que se forman en la solución y consta de las etapas de iniciación, propagación y terminación, principalmente.

En la iniciación hay dos eventos involucrados, el primero es la producción de radicales libres, el caso más usual es la disociación homolítica del iniciador en un par de radicales ($R\bullet$). El segundo es la adición del radical a la primera molécula de monómero activando el doble enlace de los monómeros y creando radicales de iniciación de la cadena ($M_1\bullet$), a una determinada velocidad.

En la polimerización por radicales, la activación del doble enlace puede realizarse además de los iniciadores químicos (que generan radicales libres) por: activación térmica, fotoquímica o radioquímica. En esta tesis se ha utilizado persulfato de amonio como iniciador, comúnmente empleado en las polimerizaciones en emulsión, descomponiéndose en la fase acuosa.

Las reacciones de propagación consisten en el crecimiento de $(M_1\bullet)$ por la sucesiva adición de una gran cantidad de moléculas de monómero. Cada adición crea un radical que tiene la misma identidad que el que le antecede, excepto que es más grande por una unidad.

Los electrones desapareados dan lugar a radicales inestables y eventualmente van a encontrar una forma de aparearse sin generar un nuevo radical (por combinación, por desproporción o con menor probabilidad por transferencia de cadena al polímero), en ese momento la reacción en cadena comenzará a detenerse y la propagación finalizará. El mecanismo general lo describe con el siguiente conjunto de ecuaciones (Thomson, 1986; Odian, 2004); el mecanismo y la cinética de la polimerización se detallan en el apéndice B.

(I) Iniciación:



(II) Propagación de la cadena:



(III) Terminación de la cadena:



$$v_d = 2k_d f [I] \quad (1.13)$$

$$v_i = k_i [R^\bullet] [M] \quad (1.14)$$

$$v_p = k_p [M^\bullet] [M] \quad (1.15)$$

$$v_t = 2k_t [M^\bullet]^2 \quad (1.16)$$

A continuación se definen los términos que aparecen en las ecuaciones 1.13 a 1.16.

[]: Denota concentración (mol L^{-1})

I: Iniciador.

M: Monómero.

R[•]: Radical de bajo peso molecular (radical primario).

*M*₁[•]: Radical polimérico con una unidad de monómero (M) en la cadena.

*M*_{*i*}[•]: Radical polimérico con *i* unidades de monómero (M) en la cadena.

\bar{M}_j : Polímero muerto con un extremo de la cadena insaturado con *j* unidades de monómero M en la cadena.

*v*_{*d*}: Velocidad de descomposición ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

*v*_{*i*}: Velocidad de iniciación ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

*v*_{*p*}: Velocidad de Propagación ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

*v*_{*t*}: Velocidad de terminación ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

*k*_{*d*}: Constante de disociación (s^{-1})

*k*_{*i*}: Constante de iniciación ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

*k*_{*p*}: Constante de Propagación ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

*k*_{*t*}: Constante de terminación ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

f: La eficiencia tiene en cuenta las pérdidas de radicales por actuación sobre el iniciador, el disolvente o impurezas en el monómero.

*R*_{*p*}: Velocidad de Polimerización ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Aplicando el criterio del estado estacionario (Zhu y Hamielec, 1993; Fukuda, et al., 1996; Pan, et al., 2001) y la hipótesis de igual reactividad (Flory, 1953) se obtiene la ecuación 1.17 (ver deducción en el apéndice B).

$$R_p = k\sqrt{[I]}[M] \quad (1.17)$$

En la práctica, sin embargo, se han comprobado expresiones cinéticas con la forma de la ecuación (1.18) con valores de ε entre 0,5 y 1 y de θ entre 1 y 1,5 (Riggs y Rodríguez, 1967; Hunkeler, 1991; Mahdavian, et al., 2004).

$$R_p = k[I]^\varepsilon[M]^\theta \quad (1.18)$$

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Empleando técnicas de calorimetría de reacción, descritas anteriormente, se determinará el avance de la polimerización de acrilamida en solución acuosa, en un reactor enchaquetado, monitoreando las temperaturas: del reactor, a la entrada y a la salida de la chaqueta y la del ambiente, a lo largo del tiempo.

La inferencia del avance de reacción de la polimerización de acrilamida se llevará a cabo resolviendo las ecuaciones de cambio, conociendo los coeficientes de transferencia de calor, los términos de pérdidas al ambiente y el calor proporcionado por el agitador además de los parámetros cinéticos; el problema a resolver para lograr los objetivos particulares que esta tesis persigue es el siguiente:

- a) Caracterización del sistema de estudio y sus relaciones energéticas. Planteamiento del balance de energía correspondiente y el análisis de las variables involucradas durante cambios físicos y químicos asociados.
- b) Estimación de las variables involucradas en las ecuaciones de cambio y la propuesta de ecuaciones funcionales para cada término evaluado: los coeficientes de transferencia de calor, las pérdidas al ambiente y calor proporcionado por el agitador.
- c) Validación de la propuesta comparando las estimaciones del sistema planteado con las obtenidas experimentalmente en la polimerización.

3 ECUACIONES DE CAMBIO

En este capítulo se describen de manera general las ecuaciones del balance de energía en el reactor y en la chaqueta de enfriamiento, representado por la figura 3.1. La velocidad de reacción que ocurre en la polimerización por radicales libres, para el caso de la polimerización de acrilamida usando persulfato de amonio como iniciador.

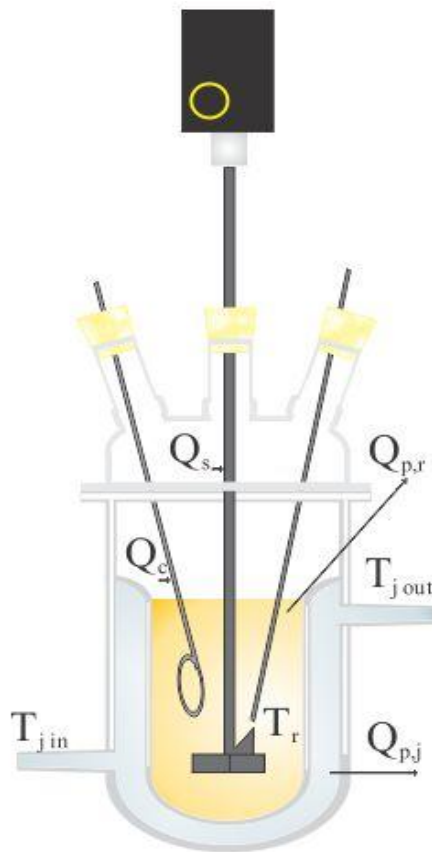


Figura 3.1- Esquema general del sistema. T_r , $T_{j\ in}$ y $T_{j\ out}$ son la temperatura del reactor, y las de entrada y salida de la chaqueta, respectivamente, Q_c es el calor producido por la fuente térmica, $Q_{p,r}$ son las pérdidas de calor del reactor al entorno, $Q_{p,j}$ son las pérdidas de calor de la chaqueta al ambiente y Q_s es el calor producido por el agitador.

Se cuenta con un reactor de tanque agitado, la operación del reactor es por lotes y se plantean las siguientes proposiciones:

- I. Dentro del reactor hay mezclado perfecto, por lo que no existen gradientes de concentración ni de temperatura. En las ecuaciones de cambio no existirán términos difusivos ni convectivos en el interior del reactor.
- II. La masa reaccionante incluye la pared del vaso interior del reactor y la propela de agitación.
- III. La masa de la chaqueta incluye la pared del vaso exterior del reactor.
- IV. La capacidad calorífica permanece constante.
- V. La temperatura de la chaqueta es el promedio aritmético de la temperatura a la entrada y salida de la chaqueta.
- VI. El volumen de la masa reaccionante y del fluido de la chaqueta permanece constante.

Las ecuaciones que describen al sistema son:

Balance de especies:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (3.1)$$

Balance de calor en el reactor:

$$m_r C_{pr} \frac{dT_r}{dt} = R_p V (-\Delta H_p) - UA(T_r - T_j) + Q_s + Q_c - Q_{p,r} \quad (3.2)$$

Balance de calor en la chaqueta:

$$m_j C_{pj} \frac{dT_j}{dt} = UA(T_r - T_j) - FCp_a(T_{j,out} - T_{j,in}) - Q_{p,j} \quad (3.3)$$

A continuación se definen los términos que aparecen en las ecuaciones 3.1 a 3.3.

$m_r C_{pr} \frac{dT_r}{dt}$: Es la acumulación de calor en el interior del reactor (W), y está definido como la variación de temperatura del reactor T_r ($^{\circ}\text{C}$) con respecto del tiempo t (s) multiplicado por la capacidad calorífica del reactor $m_r C_{pr}$; m_r (g) es la masa de reacción y C_{pr} ($\text{J g}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$) es el calor específico de la masa de reacción.

$R_p V(-\Delta H_p)$: Es el flujo de calor que proporciona la reacción exotérmica de polimerización Q_r (W) que es representado por el producto de la entalpia de polimerización ΔH_p (J mol^{-1}) multiplicado por la velocidad de polimerización R_p ($\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) por el volumen de la masa de reacción V (L).

$UA(T_r - T_j)$: Es el flujo de calor que intercambia el reactor con la chaqueta a través de la fuerza impulsora $T_r - T_j$ ($^{\circ}\text{C}$) multiplicado por coeficiente de transferencia global U ($\text{W m}^{-2} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$) éste es función de los componentes presentes en el reactor, las propiedades físicas, y la agitación y el área de transferencia de calor A (m^2).

Q_s : Es el calor que proporciona la agitación del reactor (W). Dependiente de las propiedades físicas del agitador, del reactor, y de las condiciones de operación.

Q_C : Es el flujo de calor que sirve para calibrar el sistema en condiciones particulares proveniente de una fuente térmica conocida (W), generalmente se trata de una resistencia eléctrica de inmersión que disipa una cantidad de calor conocido.

$Q_{p,r}$: Es el calor (W) que se pierde del reactor al ambiente a partir del gradiente de temperatura del reactor T_r (°C) y la temperatura ambiente T_a (°C), a través del área superior del contenido del reactor.

$m_j C_{pj} \frac{dT_j}{dt}$: Es la acumulación de calor en el interior de la chaqueta. Está definido como la variación de la temperatura de la chaqueta T_j (°C), con respecto del tiempo t (s) multiplicado por la capacidad calorífica de la chaqueta $m_j C_{pj}$; m_j (g) es la masa de la chaqueta y C_{pj} (J g⁻¹ °C⁻¹) es el calor específico de la masa en la chaqueta.

$FC_{pa}(T_{j,out} - T_{j,in})$: Es la carga térmica que el fluido de la chaqueta intercambia con el reactor causando que la temperatura del flujo varíe a la entrada y a la salida. Donde $T_{j,in}$ (°C) es la temperatura de la chaqueta a la entrada, $T_{j,out}$ (°C) es la temperatura de la chaqueta a la salida, C_{pa} (J g⁻¹ °C⁻¹) es el calor específico del agua y F (g s⁻¹) el flujo de agua en la chaqueta.

$Q_{p,j}$: Es el calor que se pierde de la chaqueta al ambiente (W) a partir del gradiente de temperatura de la

chaqueta T_j ($^{\circ}\text{C}$) y la temperatura ambiente T_a ($^{\circ}\text{C}$), a través del área superior del contenido del reactor.

R_p : Es la velocidad de polimerización por radicales libres y es igual a la velocidad de desaparición del monómero; $[M]$ (mol L^{-1}) es la concentración de monómero, $[I]$ (mol L^{-1}) es la concentración de iniciador y k es la constante cinética global, ε y θ son parámetros de ajuste.

4 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología realizada para poner en marcha el reactor calorimétrico basada en la resolución de las ecuaciones de balance descritas en el capítulo 3. La validación de dicha propuesta se realizó a partir de la inferencia de la conversión de la polimerización de acrilamida por calorimetría, mediante el monitoreo de la temperatura del reactor, a la entrada y a la salida de la chaqueta de enfriamiento.

4.1 Materiales

Durante la experimentación se empleo poliacrilamida (previamente sintetizada), agua desionizada (utilizado como disolvente), acrilamida y persulfato de amonio. Los datos del fabricante se presentan en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Información característica de los reactivos utilizados

Acrilamida	Sigma-Aldrich Solubilidad en agua 200 g L ⁻¹ a 20 °C Punto de ebullición 125 °C Masa molar 71.08 g mol ⁻¹ Fórmula C ₃ H ₅ NO Carcinógeno, efecto del órgano de blanco, tóxico por inhalación, tóxico por ingestión, tóxico por absorción de la piel, sensibilizante cutáneo, irritante, teratógeno, peligro para la reproducción, mutágeno.
------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Persulfato de amonio	Merck Polvo cristalino blanco Solubilidad en agua 228 g L ⁻¹ a 20 °C Densidad 1.980 g cm ⁻³ Masa molar 228.2 g mol ⁻¹ Fórmula (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Oxidante, dañino si se ingiere, dañino por adsorción de la piel, sensibilizador en contacto con la piel y por inhalación, irritante.
----------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

4.2 Equipo

El equipo consiste en un reactor escala laboratorio de vidrio, consta de dos vasos, uno dentro del otro. El reactor tiene un agitador de tipo propela. El vaso externo, que contiene al reactor, es la chaqueta, por ésta circula el fluido de enfriamiento. El suministro del fluido de enfriamiento lo proporciona un baño que permite calentar a una temperatura determinada. El arreglo cuenta con termopares que monitorean de la temperatura en la entrada y salida de la chaqueta, y en el interior del reactor. Los termopares envían la información correspondiente al dispositivo que procesa dicha información y éste envía los datos para computarlos (figura 4.1). Las condiciones en las que se operó el equipo se muestran en la tabla 4.2.

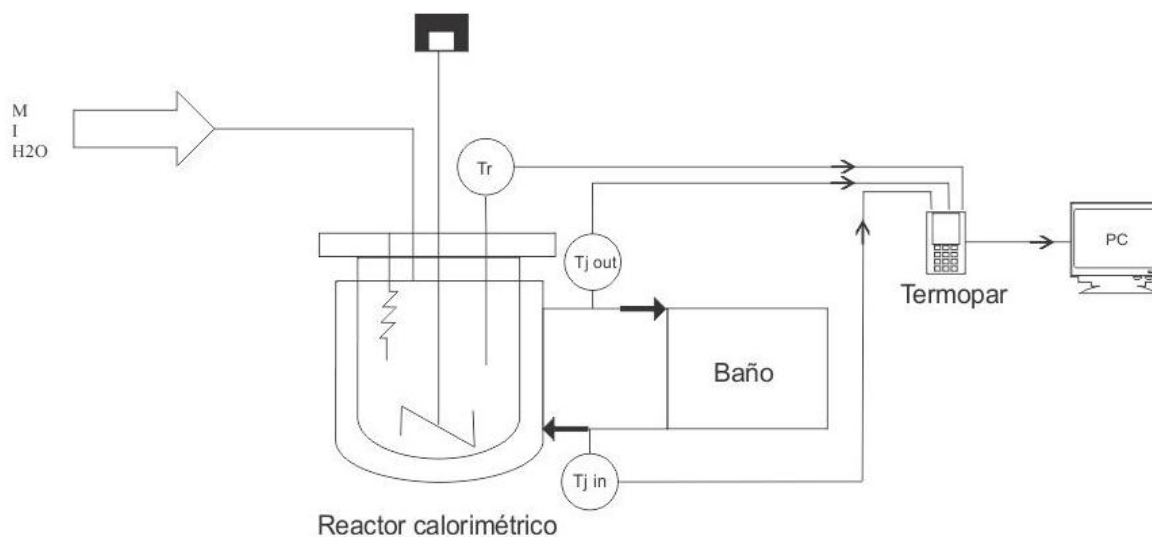


Figura 4.1- Diagrama esquemático del sistema de reactor calorimétrico

Tabla 4.2- Dimensiones del reactor y los parámetros operativos

Volumen de llenado del reactor (mL)	500
Volumen de chaqueta (mL)	490
Velocidad de agitación (rpm)	150
Fluido de enfriamiento	Agua
Velocidad de flujo en la chaqueta (g s^{-1})	75

4.3 Diseño experimental

Las variables presentes en las ecuaciones de cambio 3.1 a 3.3 se han clasificado de acuerdo a la tabla 4.3. Es claro que para resolver dichas ecuaciones y poder inferir la conversión de la polimerización, fue necesario determinar algunas variables desconocidas.

Tabla 4.3- Variables involucradas en las ecuaciones de balance.

Variables conocidas	La masa del reactor	m_r (g)
	Calor específico del reactor	C_{pr} (J g ⁻¹ °C ⁻¹)
	Temperatura del reactor	T_r (°C)
	Tiempo	t (s)
	Volumen del reactor	V (L)
	Entalpia de polimerización	ΔH_p (J mol ⁻¹)
	Temperatura de la chaqueta	T_j (°C)
	Temperatura de la chaqueta a la entrada	$T_{j,in}$ (°C)
	Temperatura de la chaqueta a la salida	$T_{j,out}$ (°C)
	Área de transferencia de calor	A (m ²)
	Masa de la chaqueta	m_j (g)
	Calor específico de la chaqueta	C_{pj} (J g ⁻¹ °C ⁻¹)
	Flujo de agua en la chaqueta.	F (g s ⁻¹)
	Calor específico del agua en chaqueta	C_{pa} (J g ⁻¹ °C ⁻¹)
	Variables desconocidas	Calor que genera la agitación del reactor
Calor que la fuente térmica suministra al reactor		Q_c (W)
Calor que se pierde de la chaqueta del reactor a los alrededores		Q_{pj} (W)
Coeficiente global de transferencia de calor del reactor a la chaqueta		U (W m ⁻² °C ⁻¹)
Calor que se pierde del reactor a los alrededores		$Q_{p,r}$ (W)
Rapidez de polimerización		R_p (mol L ⁻¹ s ⁻¹)

La metodología empleada involucra los siguientes pasos:

1. Estimación de los términos involucrados en las ecuaciones de cambio.
 - i. Calor que genera la agitación del reactor (Q_s).
 - ii. Calor que la fuente térmica suministra al reactor (Q_c).
 - iii. Calor que se pierde de la chaqueta del reactor a los alrededores ($Q_{p,i}$).
 - iv. Coeficiente global de transferencia de calor (U) del reactor a la chaqueta
 - v. Calor que se pierde del reactor a los alrededores ($Q_{p,r}$).

2. Validación de la propuesta:
 - i. Medición en línea de la temperatura durante la polimerización.
 - ii. Medición de la conversión por Gravimetría

4.4 Procedimiento

4.4.1 Calor que genera la agitación del reactor

La ecuación que permite evaluar el calor que transmite el agitador, que relaciona las propiedades físicas del agitador, el reactor y las condiciones de operación, las describe la ecuación 4.1 (Seo y Chung, 2000; Schäfera, et al., 2005; Mantelis y Meyer, 2008).

(4.1)

donde N es la velocidad del agitador, d el diámetro de la propela, ρ la densidad de la solución y P_o es el número de potencia (también conocido como número de Newton) el cual es un número adimensional usado para relacionar la fuerza de resistencia con la fuerza de inercia (Schäfera, et al., 2005). De la experimentación en el laboratorio se determinó que esta variable tiene una contribución despreciable en comparación con los demás términos. El resultado obtenido por experimentación, cuando solamente hay agua durante la agitación, fue 3.7×10^{-4} W (véase apéndice C) mientras que el valor estimado con la ecuación 4.1 a las mismas condiciones fue de 3.22×10^{-4} W; también se calcularon valores teóricos a distinta concentración de polímero en solución (tabla 4.4) que justifican porque se ha considerado despreciable este término. Zeaiter, et al., 2002 mide una potencia de 0.5 W para un reactor agitado de 1 L a 395 rpm que considera despreciable. Las dimensiones del reactor y la chaqueta, así como del agitador se reportan en el apéndice D.

Tabla 4.4 Estimación teórica del calor por agitación.

	Q_s (W)
Solo agua	3.22×10^{-4}
5% de PAAM	4.96×10^{-3}
10% de PAAM	8.43×10^{-2}
15% de PAAM	8.98×10^{-1}
20% de PAAM	1.57×10^0

4.4.2 Calor que la fuente térmica suministra al reactor

Durante la experimentación se empleó una resistencia eléctrica de inmersión con la finalidad de suministrar calor al sistema y poder

obtener datos de aumento de temperatura bajo condiciones particulares para cada experimento. La cantidad de calor que la fuente térmica suministra depende de su resistencia eléctrica y de la diferencia de potencial eléctrico a la que es utilizada, éste dato fue determinado experimentalmente. El valor experimental de Q_c fue de 176.66 W obtenido a una diferencia de potencial eléctrico de 72 V, dado que el valor de la resistencia eléctrica (\mathcal{R}) del calentador por inmersión fue de 29.34Ω (ver apéndice C).

4.4.3 Calor perdido de la chaqueta a los alrededores

Para conocer el valor del flujo de calor entre la chaqueta de enfriamiento y los alrededores ($Q_{p,j}$), se usó el balance de calor en la chaqueta (ecuación 4.2). Además fue posible auxiliarse de la fuente térmica (una resistencia eléctrica que tiene una diferencia de potencial regulada por un reóstato). El experimento consistió en suministrar una cantidad de calor (mediante la fuente térmica) al reactor, tal que la temperatura del interior del reactor (T_r) fuera igual a la temperatura del fluido a la entrada de la chaqueta ($T_{j,in}$). Con ello se estableció que el intercambio de calor en la chaqueta fuera únicamente con los alrededores. Se observó que durante el experimento se cumplió que la temperatura del agua a la entrada la chaqueta ($T_{j,in}$) fue regulada por el baño y se mantuvo constante en todo el experimento e igual a la temperatura del reactor (T_r). El flujo de agua en la chaqueta fue de 75 g s^{-1} . La ecuación a resolver es:

$$- UA(T_{j,in} - T_r) = \dot{m} c_p (T_r - T_{j,in}) \quad (4.2)$$

Si $T_r = T_j$, entonces $UA(T_r - T_j) = 0$

Si T_j es constante a lo largo del tiempo, entonces $\frac{dT_j}{dt} = 0$

Según Tietze et al., (1996) T_j puede ser definida como:

$$T_j = \frac{1}{\ln\left(\frac{T_r - T_{j,out}}{T_r - T_{j,in}}\right)} \ln\left(\frac{T_r - T_{j,out}}{T_r - T_{j,in}}\right) \quad (4.3)$$

Aplicando estas condiciones la ecuación (4.2) toma la forma:

$$\ln\left(\frac{T_r - T_{j,out}}{T_r - T_{j,in}}\right) = -\frac{UA}{F C_p} \Delta T_{lm} \quad (4.4)$$

La experimentación se llevó a cabo en tres corridas distintas, a 40°C, 50°C y 60°C sin observar variación en éstas.

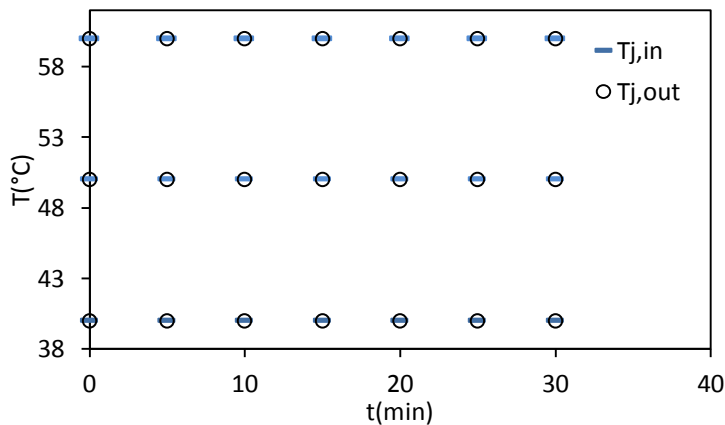


Figura 4.2- Corridas experimentales a 40°C, 50°C y 60°C.

De la gráfica 4.2, se observa que en las condiciones experimentales establecidas las temperaturas de entrada ($T_{j,in}$) y salida ($T_{j,out}$) de la chaqueta son iguales. Durante la operación de reactor calorimétrico se observó que, cuando hay poco o no existe intercambio de calor entre el reactor y la chaqueta, la diferencia entre la temperatura de entrada ($T_{j,in}$) y salida ($T_{j,out}$) es pequeña y $T_{j,in}$ tiende a ser igual a T_j .

Los termopares usados tienen una resolución de 0.1 °C siendo éste el mínimo valor que se habría podido medir de la diferencia de las temperaturas de entrada y salida de la chaqueta; en las condiciones establecidas del experimento y usando la ecuación 4.4 el valor mínimo esperado de calor perdido de la chaqueta a los alrededores habría sido de 31.401 W, de este resultado se ha concluido que el calor que se pierde de chaqueta a alrededores es inferior al valor mínimo esperado, por lo que en las ecuaciones de cambio se ha supuesto que esta pérdida energética es despreciable.

4.4.4 Calor transferido entre el reactor y la chaqueta

Un paso crucial para conocer el avance de la reacción de polimerización de acrilamida, mediante el monitoreo de la temperatura, es la determinación del coeficiente global de transferencia de calor por convección que ocurre del interior del reactor a la chaqueta de enfriamiento; dicho coeficiente es función de los componentes presentes en el reactor, las condiciones de operación, las propiedades físicas del sistema, y la velocidad de agitación. A pesar de que las condiciones de operación no varíen durante el proceso, el coeficiente de transferencia de calor cambiará a consecuencia del cambio de la viscosidad de la masa reaccionante, que depende de la cantidad de polímero presente en la solución acuosa y la temperatura; por tal motivo, se han propuesto ecuaciones funcionales empíricas que predigan la evolución del coeficiente de transferencia durante la polimerización. Éstas se obtuvieron a partir de una serie de corridas donde se varió la concentración de polímero así como la temperatura.

Las corridas realizadas para conocer el cambio del coeficiente de transferencia de calor se realizaron en el intervalo de temperatura de 25 a 65°C. En éstas no hay reacción química, se emplea poliacrilamida en solución acuosa previamente sintetizada, y se conoce la cantidad de polímero seco mediante un analizador de humedad electrónico. Se realizan disoluciones de polímero que van de 5 al 20% en peso (una cantidad mayor de polímero impide la agitación de la solución). La agitación mediante propela fue constante (150 rpm), el flujo en la chaqueta de agua fue de 75 g s^{-1} el volumen de la solución es de 500 mL para todas las corridas experimentales. Se observó que la extrapolación a temperaturas cercanas inferior o superior a este intervalo ($\pm 5^\circ\text{C}$) con la función obtenida son válidas.

4.4.4.1 Experimentación usando sólo agua

Los primeros experimentos se realizaron para conocer el coeficiente de transferencia de calor global por convección forzada. Dentro del reactor únicamente hay agua y se opera de acuerdo a las condiciones de la tabla 4.1. En el primer experimento la temperatura a la que fluye el agua en la chaqueta es constante a 25°C. El experimento consistió en enfriar el contenido del reactor, desde 65°C a 25°C (figura 4.3A).

El agua dentro del reactor tenía una temperatura de 65°C y rápidamente al entrar en contacto con el sistema decrece su temperatura. Las mediciones que se realizan son de temperatura del reactor contra tiempo y los datos que se extraen son el coeficiente de transferencia de calor global de 25°C a 65°C, en donde sólo hay agua dentro del reactor.

La segunda experimentación se lleva a cabo a las condiciones de la tabla 4.1, usando únicamente agua dentro del reactor, pero esta ocasión la dirección del flujo de calor se analizará en sentido opuesto; la chaqueta se usó como medio de calentamiento. Entonces el agua de la chaqueta permaneció a 65°C mientras que el agua del reactor tuvo una temperatura inicial de 25°C (ver figura 4.3B). La información que proporciona esta corrida es la variación de h_r desde 25°C hasta 65°C mientras que h_j se supone constante a 65°C.

Los primeros dos experimentos que se realizaron proporcionaron la certeza de una variación en el coeficiente global de transferencia de calor (U) dependiente de la temperatura. Se propone una corrida adicional con el propósito de tener un juego de datos experimentales además del anterior. Se siguió el mismo procedimiento: la chaqueta se usó como medio de calentamiento a las condiciones de operación de la tabla 4.1 y la temperatura del flujo de la chaqueta permaneció a 40°C (figura 4.3C).

Con la dependencia de los coeficientes de transferencia de calor, con la temperatura, es posible realizar un experimento en donde varíen la temperatura del reactor mientras se suministra calor usando la fuente térmica (Q_c), mientras que la temperatura de la chaqueta permanece constante a 25 °C. La información que este experimento provee es la validez o corrección del coeficientes de transferencia global (U) del sistema (figura 4.3D). También se realizó un experimento donde el contenido del reactor se calentó desde 25 a 65°C, donde la temperatura de la chaqueta permaneció constante a 65°C (figura 4.3E).

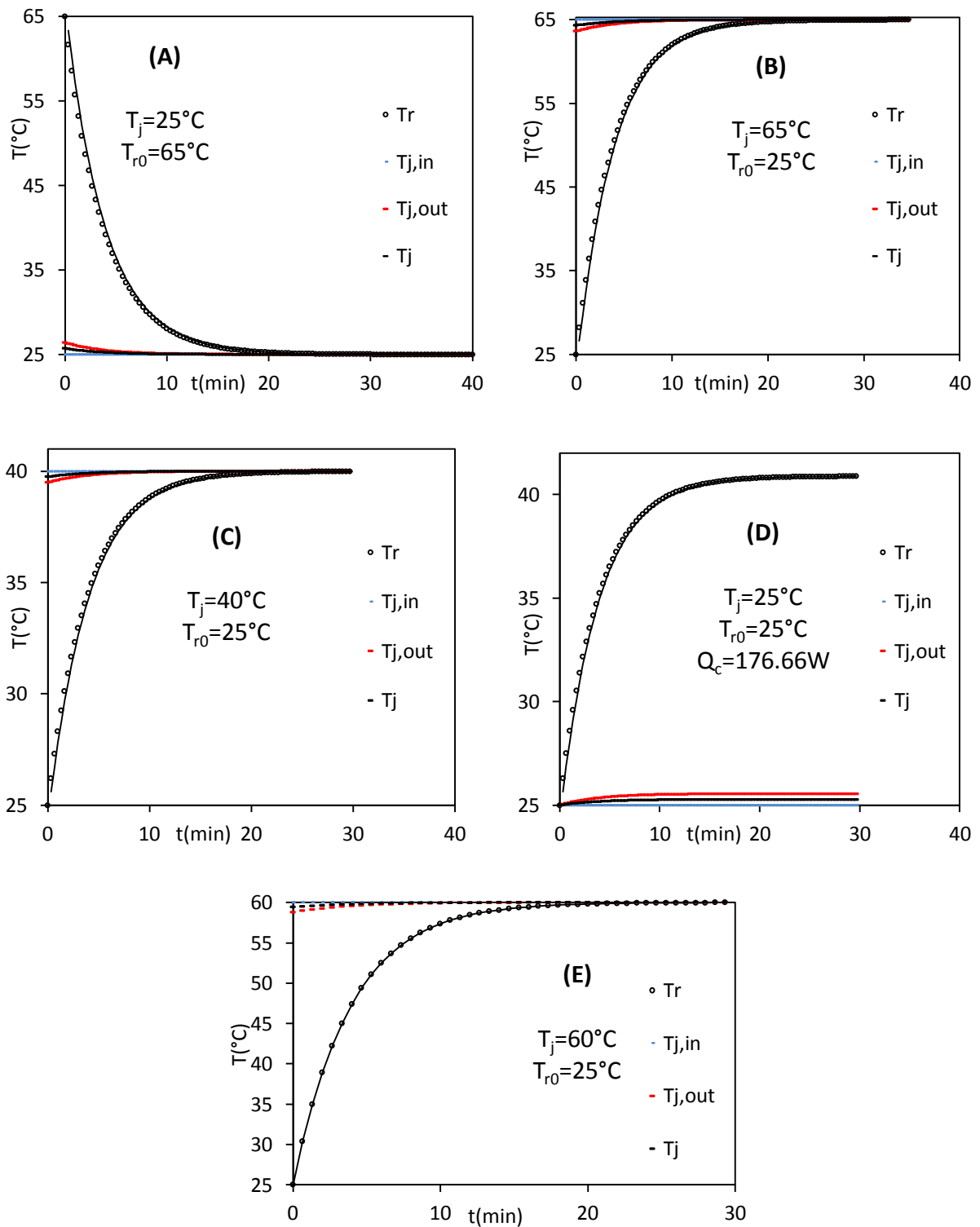


Figura 4.3- Perfil de la temperatura contra el tiempo; usando sólo agua en el reactor.

4.4.4.2 Experimentación usando poliacrilamida en solución acuosa

Un análisis del coeficiente de transferencia de calor global para el reactor usando únicamente agua sería poco confiable. Por ello se propusieron corridas que permitan obtener mediciones directas del coeficiente global de transferencia de calor a diferentes disoluciones de poliacrilamida en agua. Se realizaron mediciones a 5, 10, 15 y 20% para conocer el cambio de U (figura 4.4). La chaqueta se usó como medio de calentamiento al vaso de reacción, el agua de la chaqueta permaneció a 60°C mientras que el contenido del reactor tuvo una temperatura inicial de 25°C. En las corridas experimentales propuestas contienen únicamente la fracción masa en la solución de la poliacrilamida como variación del experimento mientras que las demás variables (velocidad de agitación, volumen de llenado del reactor y chaqueta, velocidad de flujo del agua de enfriamiento) permanecen sin cambio, las condiciones de operación fueron las mismas que se describen en la tabla 4.1.

Se observa que el tiempo necesario para incrementar la temperatura, desde 25°C hasta 60°C, cada vez es mayor a cuando hay más polímero presente en la solución, las distintas viscosidades de cada solución juegan un papel importante en la disminución en la tasa de cambio de la temperatura con el tiempo.

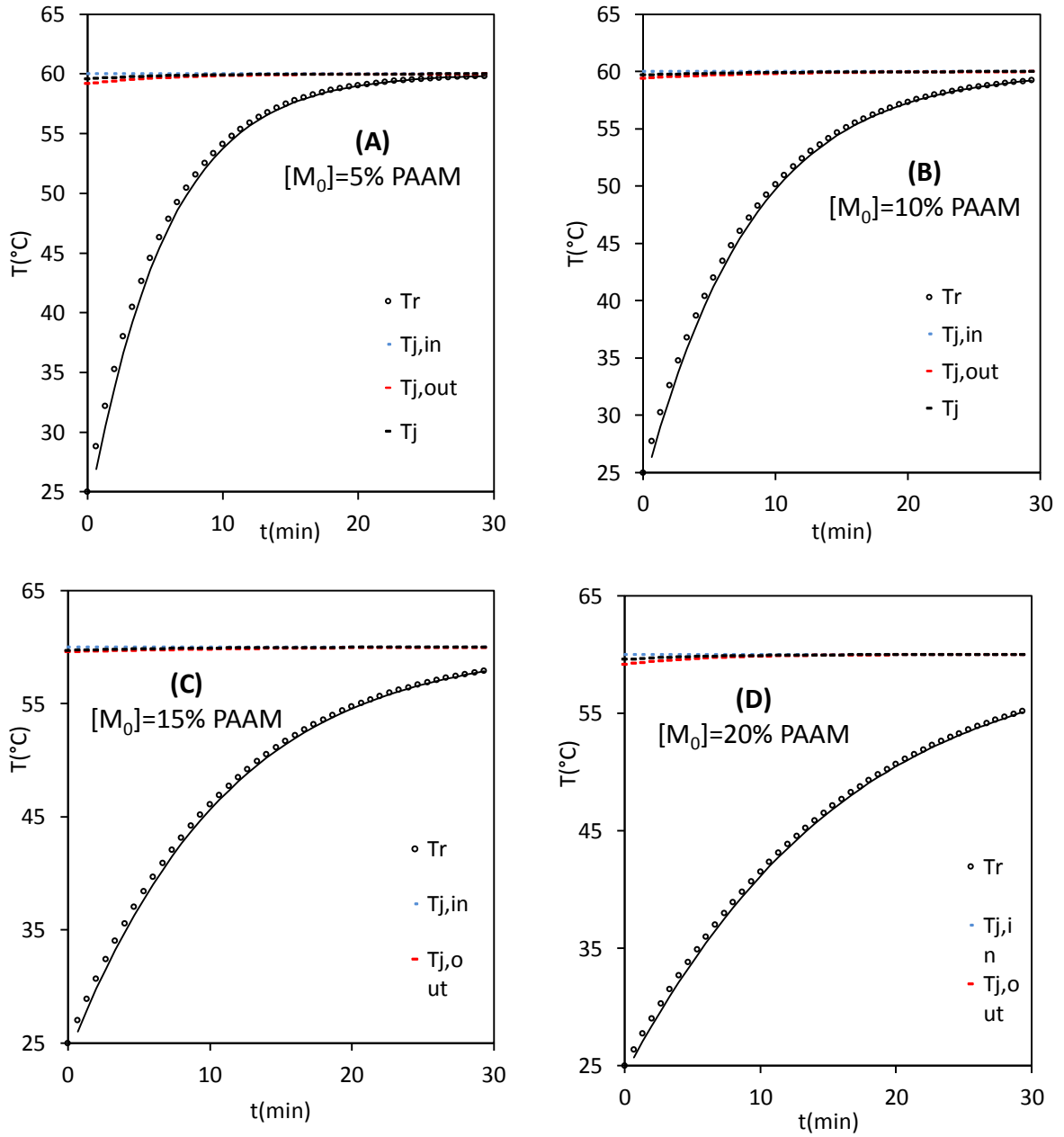


Figura 4.4-Perfil de la temperatura contra el tiempo; solución de poliacrilamida, de 5 a 20% de PAAM en agua.

4.4.4.3 Estimación de U

Para poder estimar el coeficiente de transferencia de calor, se emplea el balance de calor en la chaqueta del reactor. Sabiendo que el calor que se pierde de la chaqueta a los alrededores ($Q_{p,j}$) se considera despreciable, el balance de calor en la chaqueta queda de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$m_j C_{p_j} \frac{dT_j}{dt} = UA(T_r - T_j) - FC_{pa}(T_{j,out} - T_{j,in}) \quad (4.5)$$

Si la operación del reactor calorimétrico se realizó de manera que la temperatura de la chaqueta (T_j) no varíe con el tiempo, $dT_j/dt = 0$ y hay intercambio de calor entre la chaqueta y el reactor, entonces el monitoreo del coeficiente de transferencia de calor U dependerá únicamente de la medición de las temperaturas a la entrada y a la salida de la chaqueta, como se indica a continuación:

$$UA = FC_{pa}(T_{j,out} - T_{j,in}) / (T_r - T_j) \quad (4.6)$$

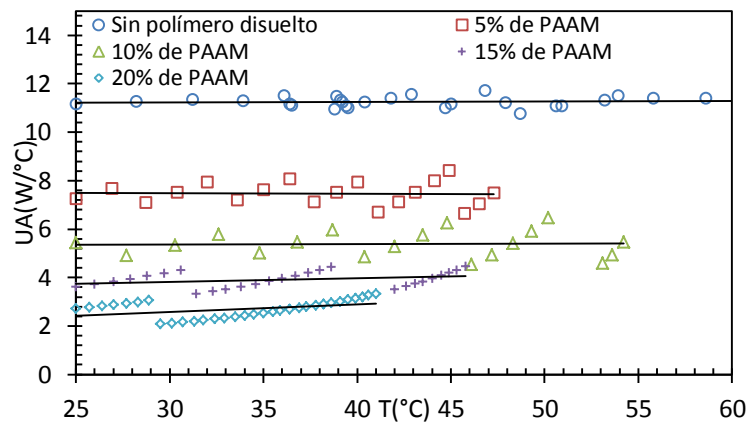


Figura 4.5-Perfil del coeficiente de transferencia de calor contra la temperatura; sin polímero disuelto y soluciones de poliacrilamida, de 5 a 20% de PAAM en agua.

La ecuación 4.6 fue útil para determinar UA a distintas temperaturas y con distintas dosis de polímero disuelto, tal como lo muestra la figura 4.5. Durante la experimentación se percibió que la mezcla tiene una viscosidad distinta a cada dosis de PAAM disuelta, debido al cambio en la forma del vórtice de la mezcla polímero-agua; este fenómeno se aprecia en el cambio del coeficiente de transferencia de calor a distintas concentraciones de polímero. También se observó un decremento exponencial del coeficiente de transferencia global, a medida que la composición de poliacrilamida es mayor. Cuando hay polímero solubilizado al 20% en peso, el sistema experimenta una disminución de 70% de su capacidad para transferir calor (figura 4.6). Éste resultado brinda la certeza que un estudio del cambio del coeficiente de transferencia de calor es fundamental cuando se trata de reacciones en donde la viscosidad cambia significativamente, como en el caso en una polimerización de acrilamida.

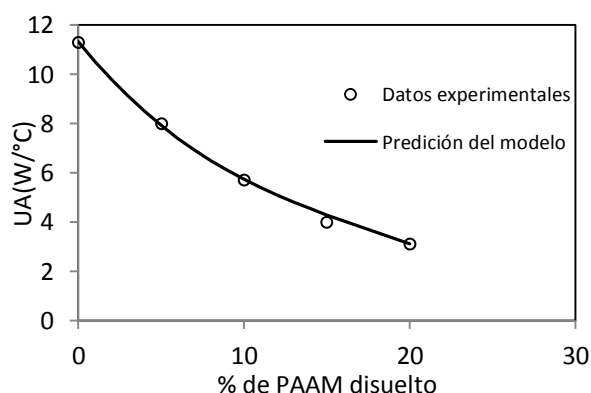


Figura 4.6.- Perfil del coeficiente de transferencia de calor del reactor a la chaqueta en función del conetido de polimero disuelto de 0 a 20% de PAAM, determinado en los primeros minutos del calentamiento a 25°C.

4.4.4.4 Dependencia de la viscosidad con la temperatura y la concentración de polímero

Durante los citados experimentos se observó que la viscosidad de la solución presenta una variación significativa a medida que la temperatura y concentración de polímero aumentan. También se sabe que la viscosidad es la propiedad del sistema que más influye en el cambio del coeficiente de transferencia de calor. Por ello se realizaron mediciones de viscosidad en función de la cantidad de polímero en solución y de la temperatura (figura 4.7) y se propuso una ecuación funcional que describa adecuadamente éste hecho. La viscosidad de la solución polimérica fue medida con un viscosímetro Brookfield, las mediciones se realizaron de 25°C a 60°C y de 5 a 20% de PAAM.

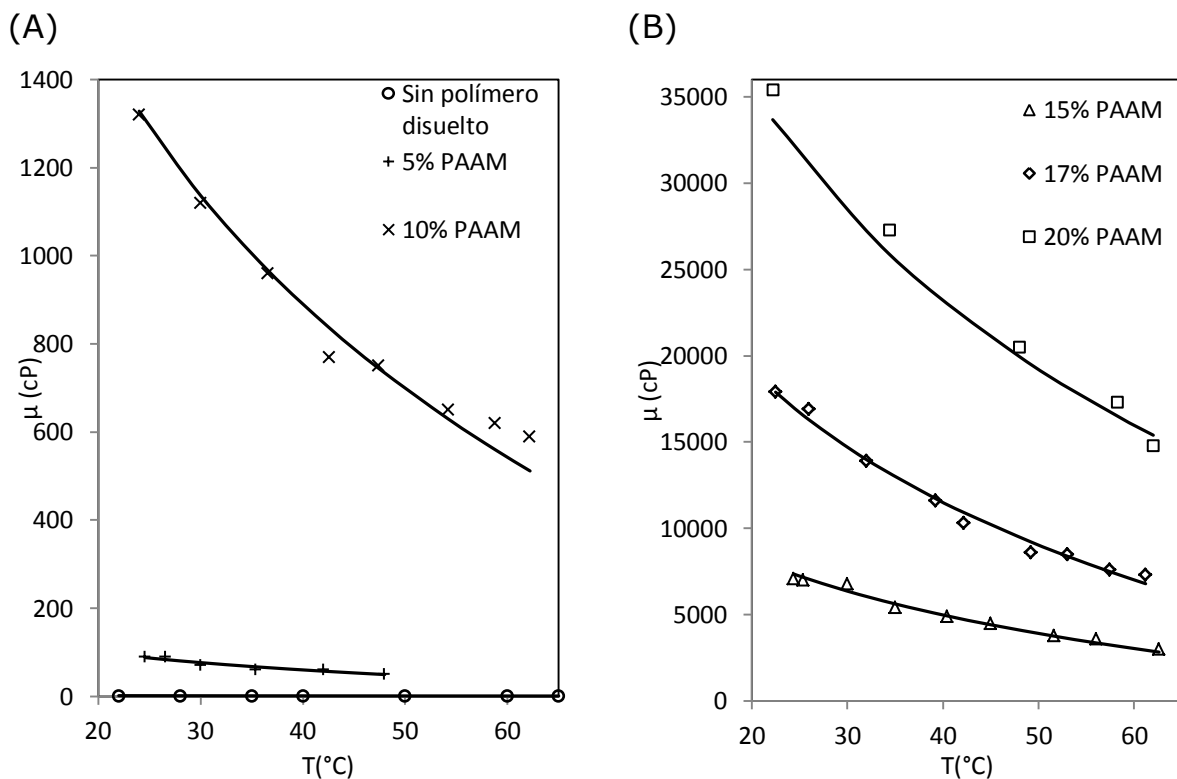


Figura 4.7-Viscosidad de la solución de poliacrilamida, (A) muestra datos de 0 a 10% en peso. (B) indica los datos a 15, 17 y 20 % en peso.

La ecuación propuesta que ajusta los valores experimentales para la viscosidad e la mezcla es la siguiente:

$$\mu = [A_{\mu} \ln(T_r/B_{\mu})] [\exp(C_{\mu} + D_{\mu}w + E_{\mu}w^2 + F_{\mu}w^3)] \quad (4.7)$$

donde w es la fracción masa del polímero disuelto. El valor numérico de los parámetros de la ecuación 4.7 se reportan en el apéndice E. El perfil de la viscosidad en función de la fracción masa de polímero y la temperatura se observa en la figura 4.8

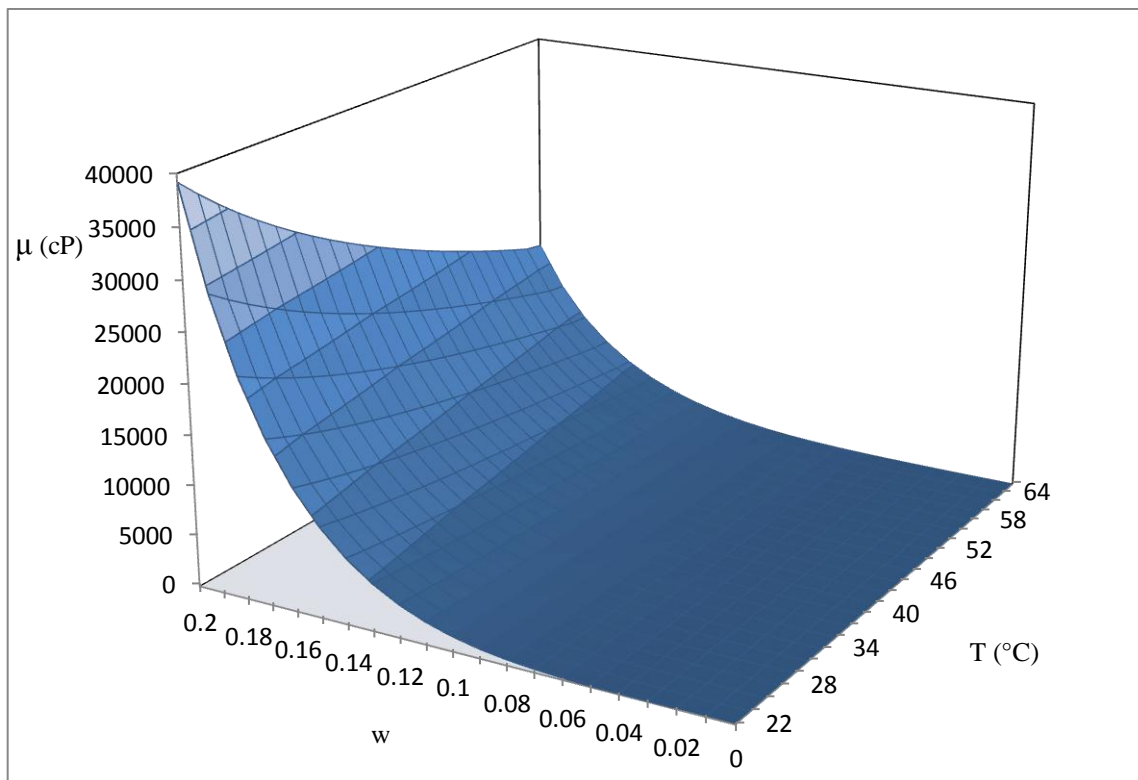


Figura 4.8-Perfil de la variación de la viscosidad en función de la fracción masa (w) de polímero y la temperatura como variables independientes.

El cambio que experimenta el coeficiente de transferencia de calor global (U) durante la polimerización, se debe a al decaimiento que tiene el coeficiente de transferencia calor (h_r) que se da en la interface

medio de reacción y la pared del reactor, influenciado por el cambio en la viscosidad de la masa reaccionante.

4.4.4.5 Ecuación funcional de U

La ecuación funcional que se ha propuesto se ha descrito en el capítulo 1 como una modificación a la ecuación de Sieder y Tate (1936) (ver deducción en apéndice A). En esta ecuación el coeficiente global de transferencia de calor depende de la viscosidad de la solución de acrilamida, cómo se muestra a continuación:

$$U = \frac{C_G \mu^g}{1 + C_G \mu^g \varphi} \quad (4.8)$$

Donde C_G y g son parámetros de ajuste y φ es la suma de las resistencias a la transferencia de calor en la pared del reactor y en la chaqueta (ecuación 4.9).

$$\varphi = \frac{d_w}{\lambda} + \frac{1}{h_j} \quad (4.9)$$

El valor de h_j es de $4.420 \times 10^3 \text{ W } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-2}$, el valor que se usó de φ fue $2.726 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C m}^2 \text{ W}^{-1}$. El valor de h_j se determinó de acuerdo con el procedimiento planteado por Lehrer, (1970) para calcular el coeficiente de transferencia de calor del lado de la chaqueta (ver procedimiento en apéndice C). El cálculo del coeficiente de transferencia de calor en el interior del reactor fue realizado a partir del ajuste de la ecuación funcional 4.8; y fue comparado con propuestas teóricas de la ecuación 4.10.

$$Nu = C Re^a Pr^b \left(\frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^c \quad (4.10)$$

Tabla 4.5-Valores reportados de los parámetros de la ecuación 4.10

C	a	b	c	Referencia
0.482	2/3	1/3	0.14	(Sandall y Patel, 1970)
0.54	2/3	1/3	0.14	(Perry y Green, 2008)

Los datos recopilados durante la experimentación, mostrados en la figura 4.5 donde se muestra UA vs T_r , se utilizaron junto con la ecuación 4.7 para conocer la viscosidad que presenta el coeficiente de transferencia de calor a la temperatura y cantidad de polímero en la solución, como lo muestra la figura 4.9, la ecuación 4.8 se ajusto a estos datos; los valores obtenidos C_G es y el de g se muestran en la tabla 4.6. El perfil del UA dependiente de la concentración de polímero y de la temperatura, como se muestra la figura 4.9.

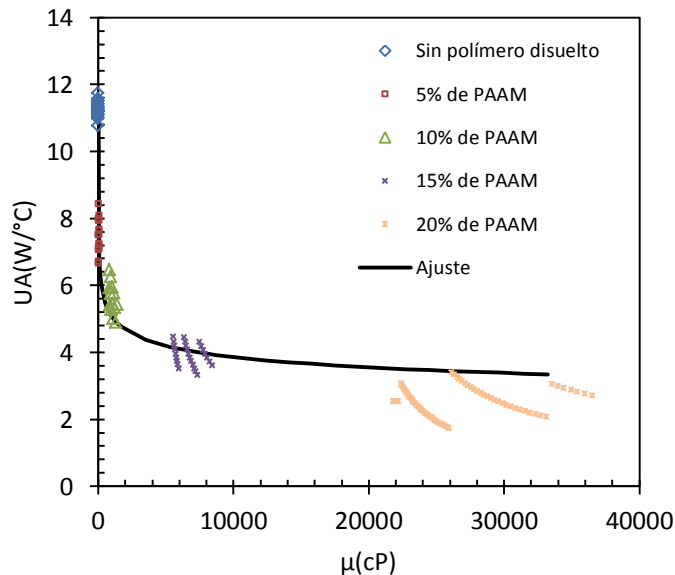


Figura 4.8-Perfil de UA a diferentes viscosidades

Tabla 4.6-Estimación de los parámetros de la ecuación 4.8

C_G ($W\ cP^{0.3}\ ^\circ C^{-1}\ m^{-2}$)	g	
3040.083	-1/3	Estimados con la ecuación de Sandall y Patel (1970)
3405.903	-1/3	Estimados con la ecuación de Perry y Green (2008)
2454.877	-0.278685	Valores ajustados de la ecuación 4.8

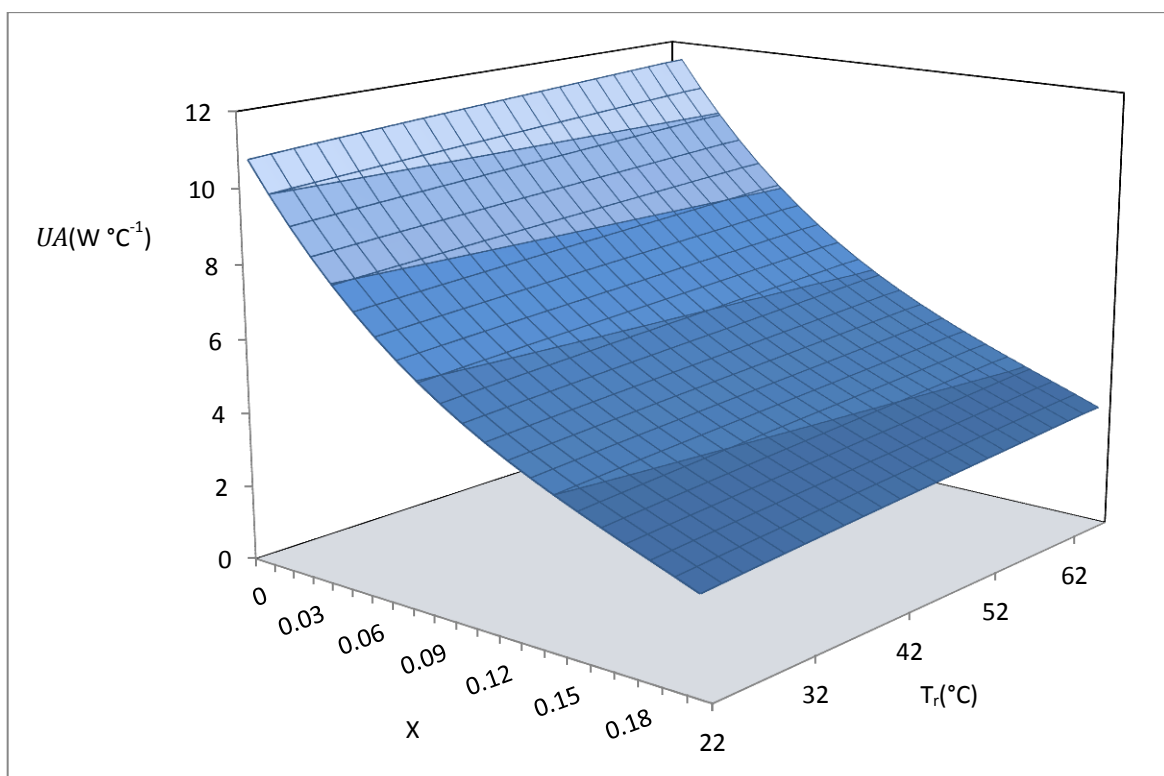


Figura 4.9-Perfil de la variación del coeficiente de transferencia de calor global por el area de transferencia (UA) en función de con la fracción masa de polímero y la temperatura.

4.4.5 Calor que se pierde del reactor a los alrededores

El flujo de calor perdido del interior del reactor a los alrededores se estima mediante la ecuación 3.2 del balance de calor en el reactor resuelta para el término $Q_{p,r}$, sabiendo que no hay reacción, que el término de calor por agitación se considera despreciable y conociendo la ecuación funcional para el término U.

$$Q_{p,r} = UA(T_j - T_r) - m_r C_{Pr} \frac{dT_r}{dt} \quad (4.11)$$

Los datos experimentales se muestran a continuación:

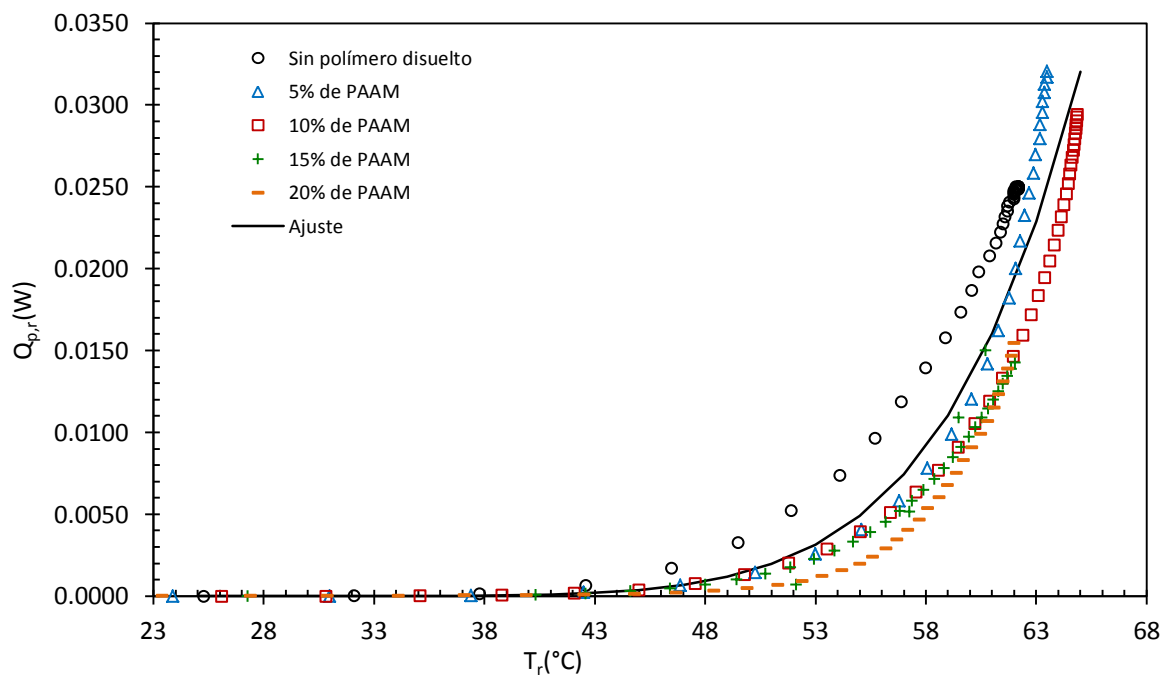


Figura 4.10.- Calor perdido del reactor a los alrededores durante la calibración en el intervalo de 0 a 20% de PAAM.

Los valores estimados de ($Q_{p,r}$) se ajustaron a la ecuación empírica propuesta por Zeaiter et al., (2002):

$$Q_{p,r} = \alpha(T_r - T_{am})^\beta \quad (4.12)$$

(T_r) es la temperatura del reactor, (T_{am}) es la temperatura ambiente, α y β son parámetros de ajuste que fueron calculados mediante mínimos cuadrados. Los valores del ajuste de la ecuación funcional son $\alpha = 1.96 \times 10^{-13} \text{ W } ^\circ\text{C}^{-6.9}$ y $\beta = 6.9$. Zaiter reporta valores de $\alpha = 10^{-7} \text{ W}^\circ\text{C}^{-\beta}$ y $\beta = 5$

4.5 Validación de la propuesta

Para validar, la propuesta presentada, se realizó el seguimiento del cambio de temperatura del reactor durante la polimerización de acrilamida en solución acuosa y se estimó la conversión que la reacción alcanza conforme avanza el tiempo de polimerización. Al mismo tiempo, se realizaron estimaciones de la conversión, muestreando el polímero resultante en intervalos de tiempo definidos, usando la técnica de gravimetría. La experimentación se llevó a cabo en el reactor descrito en la figura 4.1 y a las mismas condiciones de operación de la tabla 4.1.

4.5.1 Reacción de polimerización

La reacción de polimerización que se efectuó para validar la propuesta que la tesis presenta fue la polimerización de acrilamida en solución, usando como disolvente agua y persulfato de amonio como iniciador.

Procedimiento para llevar a cabo la polimerización:

- 1) Se realizaron reacciones a diferentes concentraciones de monómero (acrilamida) en solución, usando agua desionizada como disolvente, a 5, 6, 7.5, 9 y 10 % en peso. La solución se burbujeó con nitrógeno de 7 a 8 minutos.
- 2) Se preparó una solución de iniciador (persulfato de amonio) con una concentración de $9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- 3) Se adicionó la solución de acrilamida al reactor. El agua que circula en la chaqueta se mantuvo a 55°C. Una vez que la solución de acrilamida alcanza el equilibrio térmico se agrega la solución del iniciador.
- 4) La reacción se monitoreó midiendo el cambio de temperaturas, en el interior del reactor, y a la entrada y salida de la chaqueta de enfriamiento contra el tiempo.

4.5.2 Gravimetría

Durante el tiempo para completar la polimerización (120 minutos) se tomaron nueve alícuotas del interior del reactor, cada alícuota se pesó en una balanza analítica. Los nueve viales que recibieron las alícuotas correspondientes fueron pesados e identificados, se adicionó 5 mL de solución metanol-hidroquinona al 2% (el metanol solubiliza al monómero, no al polímero, y la hidroquinona inhibe la polimerización). La solución de las alícuotas fueron enfriadas a 3 °C aproximadamente (ésta temperatura ayuda a inhibir la reacción de polimerización).

El volumen total retirado por las alícuotas del reactor fue de 25mL correspondiente al 5% del volumen total contenido en el reactor, el volumen que se tomó por alícuota se distribuyó de acuerdo a la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Volumen tomado por alícuota durante la polimerización-

No. Alícuota	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Volumen (mL)	5	4	4	3	3	2	2	1	1

Los viales se agitaron y se dejaron reposar, se retiró el contenido de metanol y acrilamida disuelto en éstos, se dejaron secar a 50 °C durante 24 horas en una mufla, y finalmente se pesaron el vial seco con el polímero contenido. La masa del polímero se obtuvo por diferencia de peso, y en relación al peso de la alícuota se obtuvo la conversión de la reacción. La conversión resultante de la gravimetría fue comparada con la estimada en la resolución del balance de calor.

4.5.3 Estimación de la conversión por calorimetría

Para poder estimar la conversión de la polimerización (x_m) mediante la resolución de las ecuaciones de cambio (3.1 a 3.3), se ha observado, que el balance de calor en chaqueta no es necesario una vez que se conoce la ecuación funcional que describe el coeficiente de transferencia de calor del reactor a chaqueta y se sabe que la diferencia máxima de temperaturas entre la entrada y salida de la chaqueta es de 0.5 °C. Cabe mencionar que los parámetros cinéticos teóricos serán empleados sólo para comparar los resultados de la resolución de las ecuaciones de cambio. De manera que, usando la definición de conversión en el balance de especies se obtiene la ecuación 4.13, y habiendo determinado los términos involucrados en el balance de calor en el reactor se obtiene la ecuación 4.14. En éste caso particular, las ecuaciones que describen la reacción en cuestión son las siguientes:

Balance de especies:

$$[M_0] \frac{dx_m}{dt} = R_p \quad (4.13)$$

Balance de calor en el reactor:

$$m_r C_{pr} \frac{dT_r}{dt} = R_p V (-\Delta H_r) - UA(T_r - T_j) - \alpha(T_r - T_{amb})^\beta \quad (4.14)$$

Sustituyendo 4.13 en 4.14, se obtiene:

$$\frac{dx_m}{dt} = \frac{m_r C_{pr} \frac{dT_r}{dt}}{[M_0]V(-\Delta H_p)} + \frac{UA(T_r - T_j)}{[M_0]V(-\Delta H_p)} + \frac{\alpha(T_r - T_{amb})^\beta}{[M_0]V(-\Delta H_p)} \quad (4.15)$$

Para poder estimar la conversión de la reacción es necesario conocer dT_r/dt ; para ello se ajusta una ecuación de temperatura en función del tiempo $T_r(t)$ a los datos obtenidos durante la polimerización, y ésta función se deriva con respecto al tiempo. Durante la polimerización, el perfil de la curva, temperatura contra tiempo, describe una pendiente que crece en algunas zonas y decrece en otras (figura 4.11); por ello, los datos recabados en la experimentación se dividieron en cuatro regiones, descritas por cuatro ajustes de funciones respectivamente.

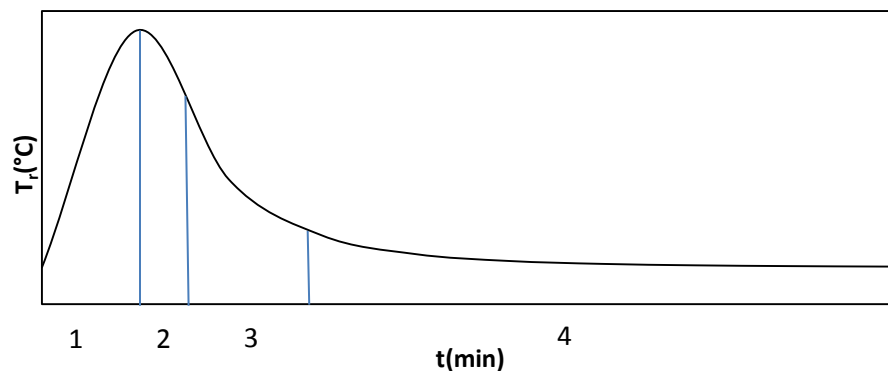


Figura 4.11- Perfil general que muestra la forma de la curva de temperatura contra tiempo durante la polimerización.

Para conocer la conversión de la reacción se procede a resolver la ecuación 4.15 de forma numérica, usando las variables conocidas: la temperatura del reactor, a la entrada y salida de la chaqueta, el tiempo de reacción, capacidad calorífica del reactor, concentración inicial de monómero, volumen del reactor, entalpía de polimerización, y las ecuaciones funcionales del coeficiente de transferencia de calor y de calor que se pierde del reactor al ambiente además de las funciones correspondientes de la derivada de la temperatura del reactor con respecto al tiempo.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Habiendo estimado los parámetros involucrados durante la polimerización, se contó con la información necesaria para resolver las ecuaciones de cambio y poder plantear el escenario para operar el reactor calorimétrico. La validación de la propuesta presentada en esta tesis fue mediante la polimerización de acrilamida. Los resultados obtenidos de la aplicación de la calorimetría posteriormente fueron comparados con los estimados teóricamente y por gravimetría.

Los datos recabados de temperatura contra tiempo durante la reacción de polimerización a diferente concentración de sólidos se representan en la figura 5.1, donde se varió desde una concentración de sólidos de 5% hasta 10%, la concentración del iniciador fue de $9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

De los resultados observados en la figura 5.1 se observa que la curva que lo describe tiene la misma forma, aunque una concentración mayor incrementa la temperatura dentro del reactor; cuando se incrementa de 5 a 10% la concentración de sólidos la temperatura del reactor tiene un aumento de 5 °C en la temperatura máxima de la curva. La recopilación de estos datos durante la polimerización permitió estimar su avance.

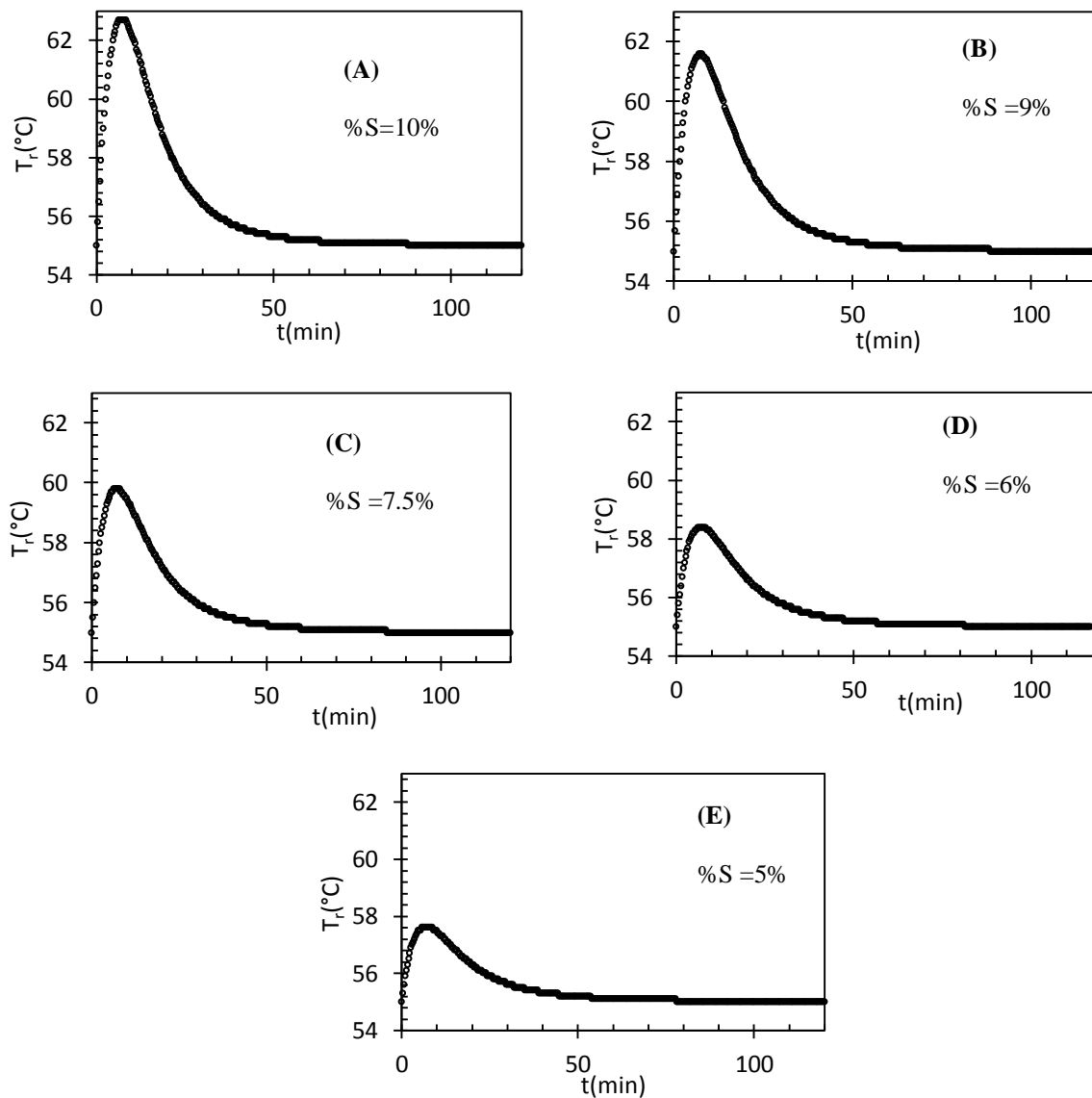


Figura 5.1- Perfil de la temperatura del reactor contra el tiempo durante la polimerización a 5, 6, 7.5, 9, y 10% en peso de concentración inicial de monómero. La operación del reactor calorimétrico es isoperibólica. La concentración del iniciador fue de $9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Conociendo el cambio de temperatura contra tiempo y los términos energéticos que participan en el sistema, se estimó la conversión de la reacción, figura 5.2, y el calor de reacción, figura 5.3, de acuerdo al procedimiento propuesto en el capítulo 4. Donde se comparan los

resultados con que predicen los parámetros cinéticos de Riggs y Rodríguez (1967). Los resultados se muestran a continuación:

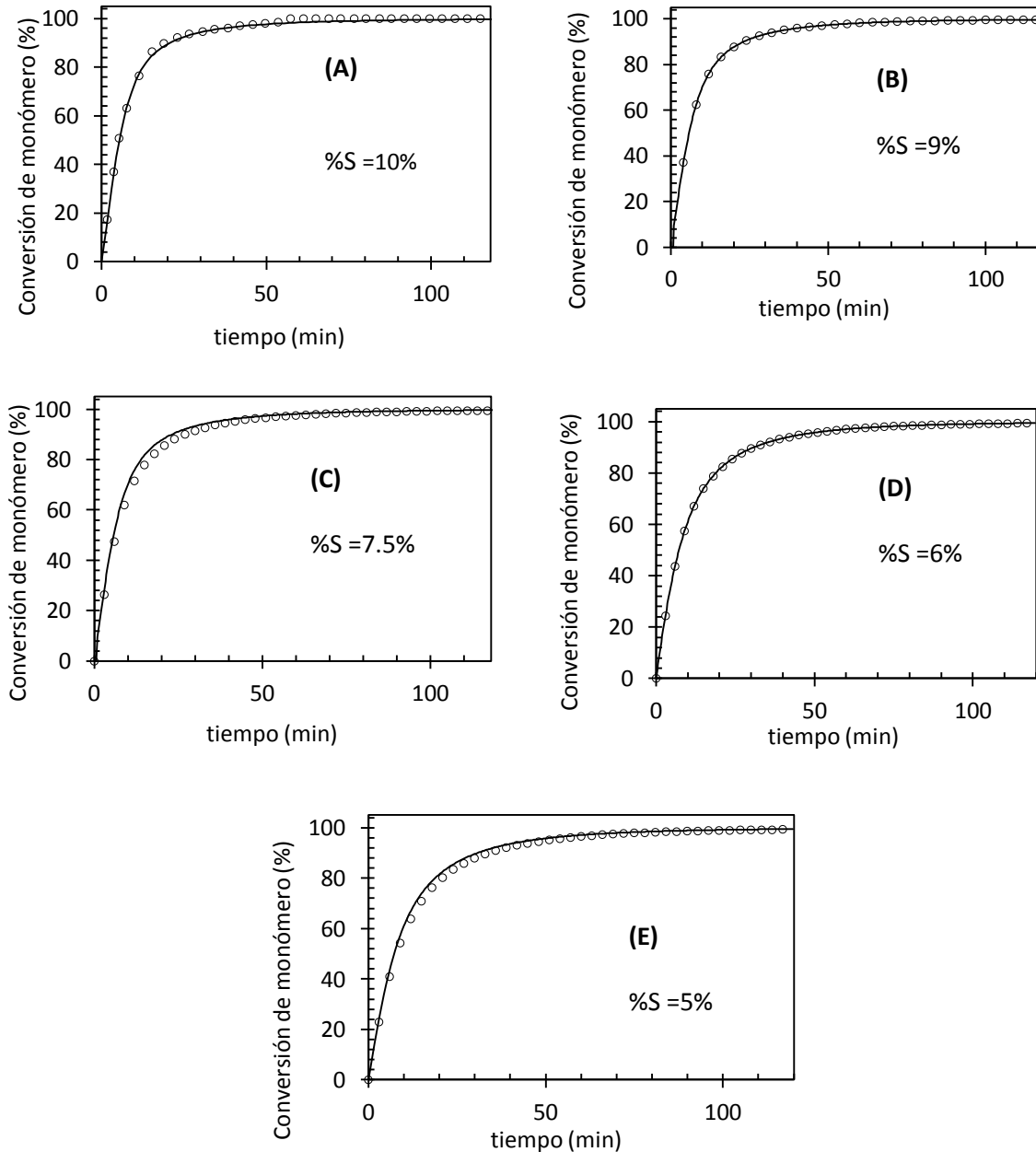


Figura 5.2- Perfil de la conversión de monómero contra el tiempo durante la polimerización a 5, 6, 7.5, 9, y 10% en peso de concentración inicial de monómero. La línea continua representa la conversión a la temperatura del reactor según los parámetros cinéticos de Riggs y Rodríguez (1967).

Se observa que los resultados obtenidos por calorimetría concuerdan con las estimaciones teóricas y también se observa una diferencia sutil entre cada dosis de sólido disuelto, la conversión del monómero es un poco más rápida a medida que la concentración de sólidos es mayor, esto es un poco más apreciable entre la gráfica (A) a 10% en sólidos y la (E) a 5% de la figura 5.2.

La figura 5.3 muestra la potencia que libera la reacción, es apreciable que a cada dosis sólidos disueltos, el calor que libera por unidad de tiempo es distinto del anterior.

La conversión del polímero con el tiempo, también se midió por gravimetría y fue comparada con la estimación que la solución de las ecuaciones de cambio proporciona (figura 5.4).

Cuando se comparó la propuesta calorimétrica contra gravimetría se obtuvieron los resultados presentados a continuación en la figura 5.4, se observó que ambas técnicas concordaban, aunque en la técnica por gravimetría se obtuvieron menos datos.

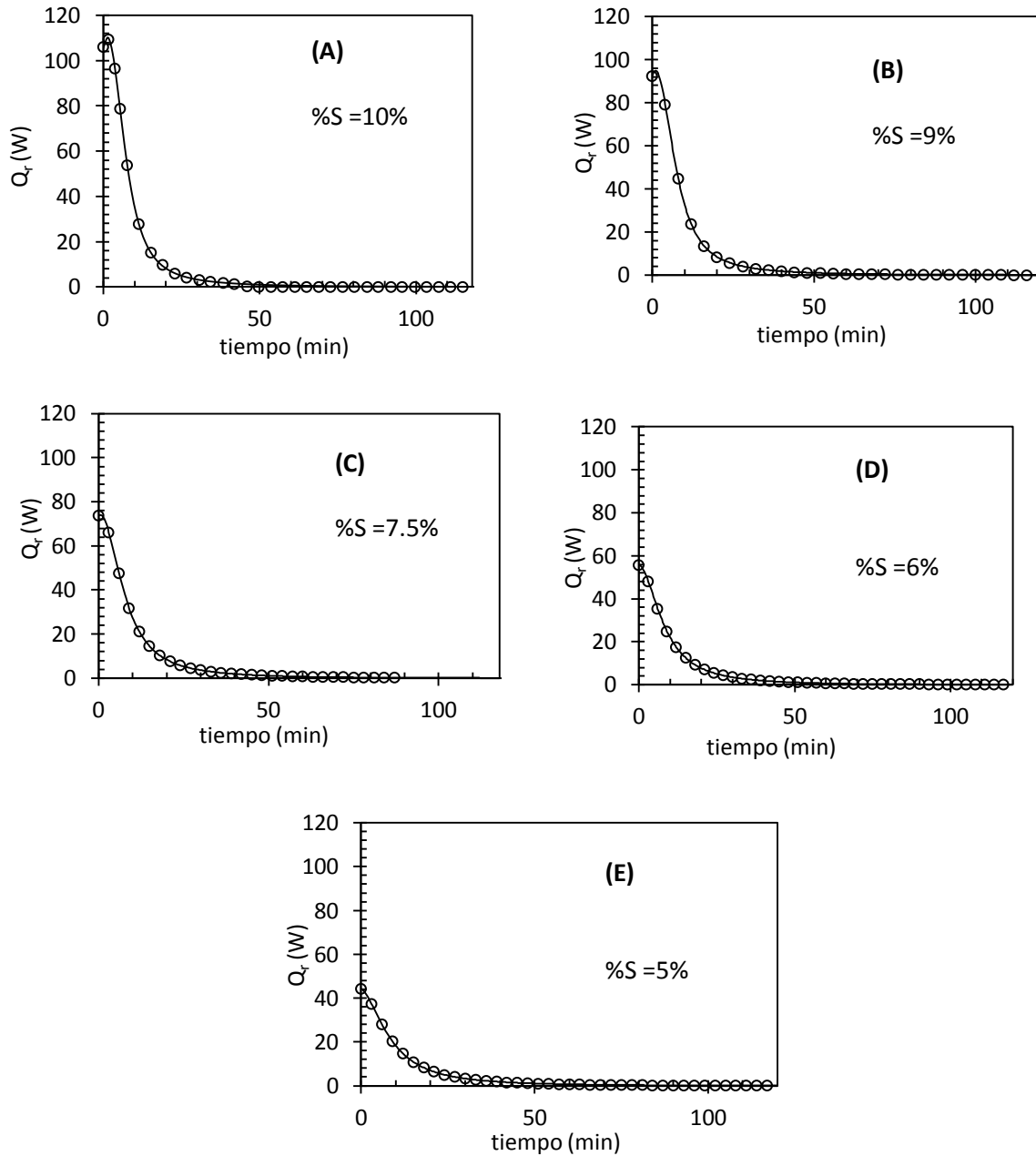


Figura 5.3- Perfil del calor de reacción contra el tiempo durante la polimerización a 5, 6, 7.5, 9, y 10% en peso de concentración inicial de monómero. La operación del reactor calorimétrico es isoperibólica. La línea continua es la estimación de la conversión a la temperatura del reactor según los parámetros cinéticos de Riggs y Rodríguez (1967).

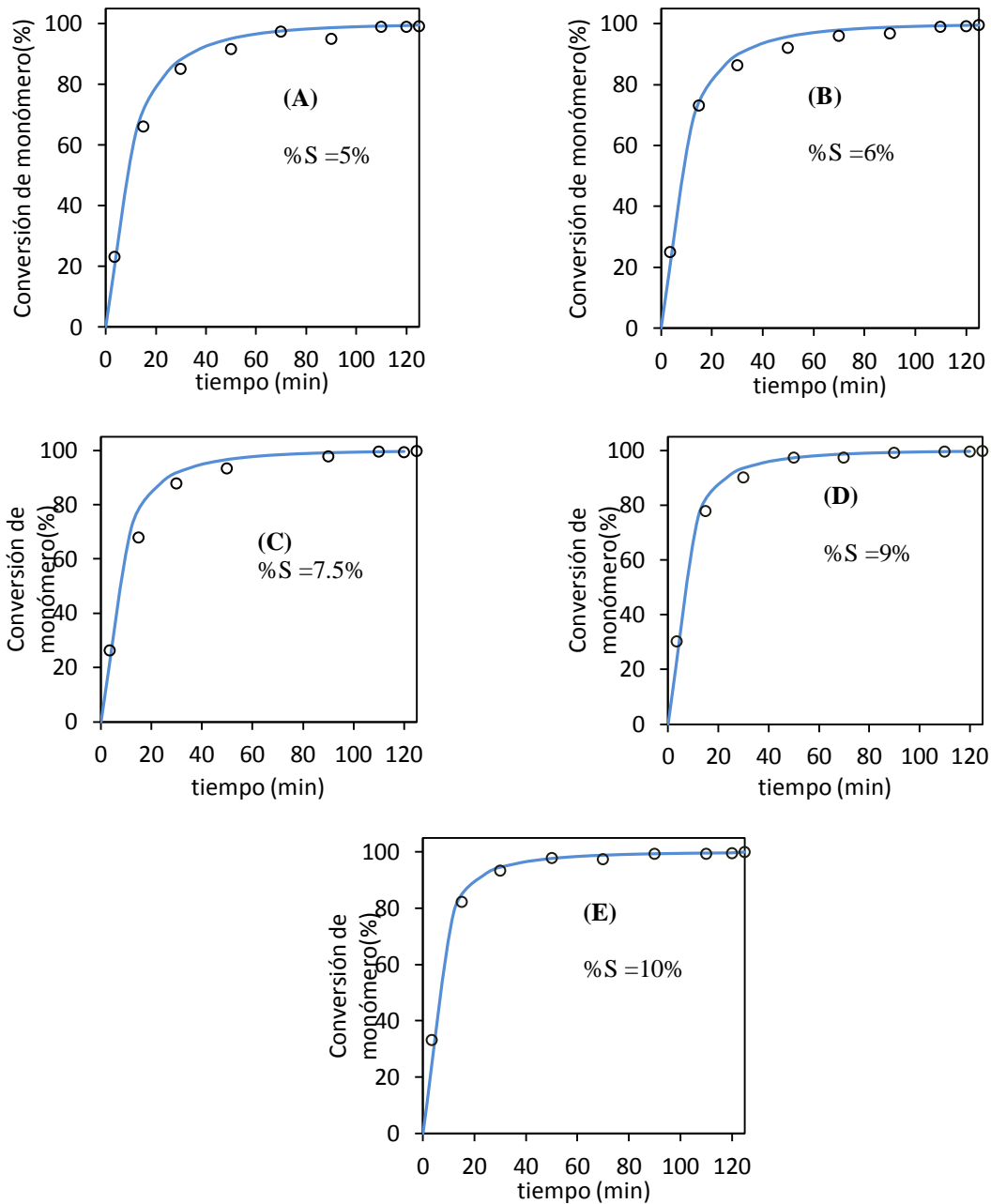


Figura 5.4- Comparación de la conversión estimada por gravimetría (puntos) con la resolución de las ecuaciones de cambio (línea continua).

Los resultados presentados en las figuras 5.1 a 5.4 permiten evidenciar que la propuesta calorimétrica mostró de manera confiable el avance de la polimerización, debido a que se comparó con datos cinéticos teóricos y por gravimetría.

CONCLUSIONES

Con la integración de los términos energéticos presentes en las ecuaciones de cambio, que describen al reactor calorimétrico, se logró proponer una metodología que permite poner en marcha un reactor calorimétrico. Mediante el monitoreo de la temperatura a través del tiempo de reacción se logró estimar el calor que se produce y la conversión durante la polimerización de acrilamida en solución acuosa.

Se observó que los factores que influyen en cambio del coeficiente de transferencia de calor entre el reactor y la chaqueta durante la polimerización son: el grado de avance de la reacción y la temperatura del reactor, siendo la concentración del polímero la principal razón del cambio en dicho coeficiente, ya que la viscosidad cambia exponencialmente con variaciones mínimas en la concentración de polímero.

En principio, la metodología empleada en esta tesis permite predecir los riesgos térmicos asociados con este proceso, y pueden ser fácilmente evaluadas y al mismo tiempo genera recursos informativos con los que se puede diseñar un experimento de la reacción de polimerización de acrilamida u otros.

Se conjuntaron conocimientos de Ingeniería Química en áreas como: balances de energía, transferencia de calor, ciencia de los polímeros y métodos numéricos, empleando la calorimetría de reacción.

TRABAJO FUTURO

Ya que el calor que una reacción química produce o absorbe es proporcional a la conversión, la propuesta presentada en esta tesis podría ser mejorada si los datos obtenidos son comparados con técnicas de espectroscopia como la UV, NIR, MIR o Raman. También técnicas de RNM con las que es posible monitorear en línea la polimerización y utilizarlas en asociación con un reactor calorimétrico.

Se pueden realizar estudios de escalamiento de reactores a planta piloto y escala industrial si al reactor calorimétrico se le acopla a un sistema de control que permita manipular más variables en el proceso y así poder operar de forma isotérmica, o cuasi-adiabática.

Una alternativa extra es el profundizar en algunas otras propiedades que se presentan en la reacción de polimerización como el estudio de parámetros cinéticos en distintas reacciones químicas y el desarrollo y optimización de procesos por lotes, semi-lotes y reacciones continuas.

Apéndice A

Desarrollo de la ecuación funcional del coeficiente de transferencia de calor

El coeficiente de transferencia de calor se expresa de acuerdo a la ecuación (A.1) derivada de la ecuación propuesta por (Sieder y Tate, 1936) y validada para fluidos seudoplásticos (Sandall y Patel, 1970) como polimeros en solución es:

$$h = C \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot \left(\frac{Dv\rho}{\mu}\right)^a \cdot \left(\frac{\mu C_p}{\lambda}\right)^b \cdot \left(\frac{D}{L}\right)^c \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^d \quad (\text{A.1})$$

h : el coeficiente convectivo de transferencia de calor ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

λ : es la conductividad térmica del fluido ($\text{W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

D : es el parámetro de longitud característico (m).

v : es la velocidad característica (m s^{-1}).

ρ : es la densidad del fluido (Kg m^{-3}).

μ : es la viscosidad del fluido (Pa s).

C_p : es el calor específico del fluido ($\text{J Kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

L : es la longitud característica donde ocurre el transporte (m).

a, b, c, d y C son parámetros de ajuste empleados como exponentes en la ecuación.

Se ha propuesto un reordenamiento de los términos que aparecen en la ecuación (A.1), reagrupando a la viscosidad μ del fluido en un solo término (μ^g) donde g es el exponente global al que se eleva el valor de la

viscosidad (A.2). Las demás variables de la ecuación (A.1) fueron agrupadas en el término C_G .

$$h = C_G \cdot \mu^g \quad (\text{A.2})$$

donde:

$$C_G = C \cdot \frac{\lambda}{D} \cdot (Dv\rho)^a \cdot \left(\frac{Cp}{k}\right)^b \cdot \left(\frac{D}{L}\right)^c \quad (\text{A.3})$$

$$\mu^g = \left(\frac{1}{\mu}\right)^a \cdot \left(\frac{\mu}{1}\right)^b \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^d \quad (\text{A.4})$$

Usando la ecuación (A.5) que define al coeficiente de transferencia de calor global (U).

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{d_w}{\lambda} + \frac{1}{h_j} \quad (\text{A.5})$$

h_r : es el coeficiente convectivo de transferencia de calor en la interface del medio de reacción y la pared del reactor ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

h_j : coeficiente convectivo de transferencia de calor en la interface de la pared del reactor y el fluido que circula a través de la chaqueta del reactor ($\text{W m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

d_w : espesor de la pared del reactor (m).

Se ha supuesto que la resistencia convectiva a la transferencia de calor de la interface de la pared del reactor y el fluido que circula a través de la chaqueta del reactor ($1/h_j$) y la resistencia conductiva a la

transferencia de calor de la pared del reactor (d_w/λ) varían muy poco por lo que se consideran constantes y se agrupan en un solo término (A.6).

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \varphi \quad (\text{A.6})$$

donde:

$$\varphi = \frac{d_w}{\lambda} + \frac{1}{h_j} \quad (\text{A.7})$$

Sustituyendo la ecuación (A.2) en (A.6). Y despejando para U se obtiene:

$$U = \frac{C_G \mu^g}{1 + C_G \mu^g \varphi} \quad (\text{A.8})$$

Si $C_G \mu^g \gg 1$

Entonces: $U = 1/\varphi$

Lo que significa que la transferencia de calor estaría gobernada por los fenómenos conductivos y convectivos que ocurren en la pared del reactor y en la interface pared-chaqueta respectivamente.

Si $C_G \mu^g \ll 1$

entonces: $U = C_G \mu^g$

Lo que significa que la transferencia de calor estaría gobernada por la convección que ocurre en la interface reactor-pared. Esta es la situación que ocurre durante la polimerización.

Apéndice B

Mecanismo y cinética de polimerización por radicales libres

Este tipo de polimerización es una reacción en cadena a causa de las interacciones de radicales libres (R^\bullet) que se forman en la solución y consta de las etapas de iniciación, propagación y terminación, principalmente.

(1) Iniciación:

En la iniciación hay dos eventos involucrados, el primero es la producción de radicales libres, el caso más usual es la disociación homolítica del iniciador (I) en un par de radicales (R^\bullet)



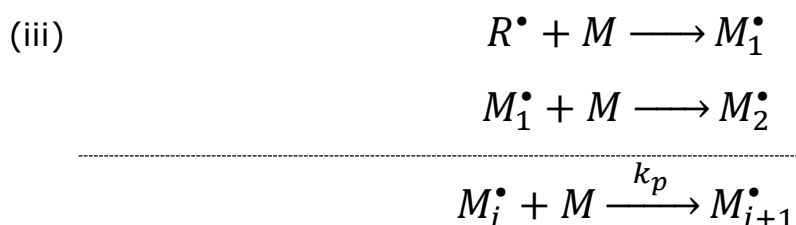
donde (k_d) es la constante de la rapidez de disociación catalítica. El segundo es la adición del radical a una molécula de monómero (M) activando el doble enlace de los monómeros creando radicales de iniciación de la cadena (M_1^\bullet)



donde (k_i) es la constante de la rapidez de iniciación. El radical (R^\bullet) es frecuentemente referido como el radical iniciador o radical primario para distinguirlo de las especies radicales de iniciación de la cadena (M_1^\bullet).

(2) Propagación de la cadena:

La etapa de propagación, sucede rápidamente, consiste en el crecimiento de (M_1^\bullet) por la sucesiva adición de una gran cantidad (cientos quizá miles) de moléculas de monómero. Cada adición crea un radical que tiene la misma identidad que el que le antecede, excepto que es más grande por una unidad.



donde (k_p) es la constante de la rapidez de propagación. Esta constante tiene valores del orden de 10^2 a 10^4 L mol⁻¹ s⁻¹ para la mayoría de monómeros, en comparación con las demás constantes cinéticas es un valor muy grande.

(3) Terminación de la cadena:

En algún punto, la propagación de la cadena polimérica detendrá su crecimiento y terminará. Esto sucede por reacción bimolecular entre radicales donde los electrones desapareados, que dan lugar a radicales inestables, eventualmente van a encontrar una forma de aparearse sin generar un nuevo radical. Una manera es cuando dos radicales reaccionaran entre si por combinación



donde $(k_{t,c})$ es la constante de la rapidez de terminación por combinación. Otra forma es la desproporción, donde los extremos de dos cadenas en crecimiento se acercan, el radical de hidrógeno de una cadena se transfiere a otra. El resultado es la formación de dos moléculas poliméricas, una saturada y otra insaturada.



donde $(k_{t,d})$ es la constante de la rapidez de terminación por desproporción. La terminación puede ocurrir por la combinación de desproporción y combinación. Y se expresa en un solo paso por:



donde k_t es la constante de la rapidez de terminación y P es el polímero muerto. Esta constante tiene valores típicos del orden de 10^6 a 10^8 L mol⁻¹ s⁻¹ (Odian, 2004; Matyjaszewski y Davis, 2003; Thomson, 1986)

Para describir la cinética de polimerización por radicales es necesario suponer que k_p y k_t son independiente del tamaño de radical, porque aunque los radicales que tienen un tamaño muy pequeño son más reactivos que los surgidos durante la propagación, el efecto tiende a desaparecer en tamaños de dímeros y trímeros (Gridnev y Ittel , 1996; Odian, 2004). La velocidad de disociación del iniciador (v_d) se expresa de acuerdo a la ecuación B.1.

$$v_d = -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (\text{B.1})$$

La velocidad de iniciación (v_i) de acuerdo a la reacción (ii) la representa la ecuación B.2

$$v_i = \frac{d[M^\bullet]}{dt} = k_i[M][R^\bullet] \quad (\text{B.2})$$

La velocidad de propagación (v_p) de acuerdo a la reacción (iii) la representa la ecuación B.3

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^\bullet] + k_i[R^\bullet][M] \quad (\text{B.3})$$

Para las cadenas largas, la cantidad de monómero consumido en la iniciación es pequeña comparada con la que se consume en la propagación, lo que permite escribir la ecuación anterior de acuerdo a la ecuación B.4.

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^\bullet] \quad (\text{B.4})$$

La velocidad de terminación por combinación ($v_{t,c}$) de acuerdo a la reacción (iv-a) la representa la ecuación B.5 y la velocidad de terminación por desproporción ($v_{t,d}$) de acuerdo a la reacción (iv-b) la representa la ecuación B.6.

$$v_{t,c} = -\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2k_{t,c}[M^\bullet][M^\bullet] = 2k_{t,c}[M^\bullet]^2 \quad (\text{B.5})$$

$$v_{t,d} = -\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2k_{t,d}[M^\bullet]^2 \quad (\text{B.6})$$

Si plantea la suposición que ambas reacciones son cinéticamente equivalentes, se puede escribir una ecuación de velocidad generalizada para el proceso de terminación de acuerdo a B.7:

$$v_t = -\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2k_t[M^\bullet]^2 \quad (\text{B.7})$$

Las suposiciones usadas para la velocidad de polimerización y el grado de polimerización (O'dian, 2004; Matyjaszewski y Davis, 2003) son:

- 1) La velocidad de formación de los radicales libres es igual a la velocidad del consumo de radicales libres (Kang, et al., 2004; Spade y Volpert, 2000). Conforme a la suposición del estado cuasi estacionario (Bodenstein, 1913), la velocidad de iniciación y de terminación tienden a igualarse y la concentración de radicales de cadena permanece constante, con lo que se supone que la suposición del estado estacionario durante casi toda la polimerización es válida:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$v_i = v_t \quad (\text{B.9})$$

- 2) En la etapa de propagación, la actividad radical es independiente de la longitud de cadena, por lo que las constantes de cada paso

de la propagación se consideran iguales, todos los pasos de la propagación se representan con una constante única (Gridnev & Ittel , 1996).

$$k_{pi} = k_p \quad (B.10)$$

3) La velocidad de polimerización (R_p) es igual a la velocidad de propagación (v_p) dado que el monómeros consumido en (ii) es insignificante comparado con (iii) de acuerdo a la hipótesis de igual reactividad de Flory (1953).

$$R_p = v_p \quad (B.11)$$

La expresión para las tres suposiciones anteriores se representa de acuerdo a la ecuación B.12.

$$v_d = 2k_d f [I] \quad (B.12)$$

La eficiencia (f) tiene en cuenta las pérdidas de radicales por actuación sobre el iniciador, el disolvente o impurezas en el monómero.

$$v_i = k_i [R^*] [M] \quad (B.2)$$

$$v_p = k_p [M^*] [M] \quad (B.4)$$

$$v_t = 2k_t [M^*]^2 \quad (B.7)$$

De acuerdo con las suposición 1 v_i debe ser igual v_t

$$2k_d f [I] = 2k_t [M^*]^2 \quad (B.13)$$

despejando para $[M^{\bullet}]$ se obtiene:

$$[M^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_d}{k_t} f [I]} \quad (\text{B.14})$$

Usando las suposiciones (2) y (3) la mayor parte del monómeros se consume en las reacciones de propagación, sustituyendo (B.14) en (B.4), la velocidad de polimerización la describe la ecuación (B.15).

$$v_p = k_p \sqrt{\frac{k_d}{k_t} f} \sqrt{[I]} [M] = R_p \quad (\text{B.12})$$

Sea:

$$k = \frac{k_p \sqrt{k_d} \sqrt{f}}{\sqrt{k_t}} \quad (\text{B.13})$$

$$R_p = k \sqrt{[I]} [M] \quad (\text{B.14})$$

En la práctica, sin embargo, se han comprobado expresiones cinéticas con la forma de la ecuación (B.15) con valores de ε entre 0,5 y 1 y de θ entre 1 y 1,5 (Riggs y Rodríguez, 1967; Hunkeler, 1991; Mahdavian, et al., 2004).

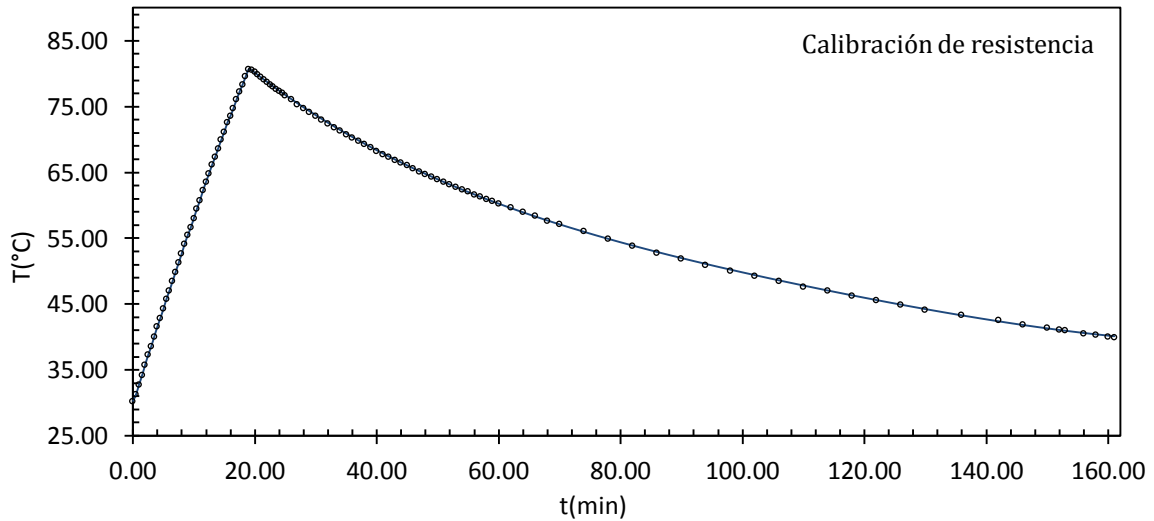
$$R_p = k [I]^{\varepsilon} [M]^{\theta} \quad (\text{B.15})$$

Apéndice C

Estimación de términos auxiliares en las ecuaciones de balance

I. Calibración de la resistencia eléctrica de inmersión

El experimento consiste en suministrar calor a rapidez constante, a un recipiente de poliestireno expandido de dimensiones conocidas, mediante una resistencia eléctrica, llenado con agua (por facilidad) para cuantificar la cantidad de calor suministrado por dicha resistencia. La masa fue de 810 g, se agitó a 150 rpm. La temperatura ambiente fue de 25°C durante el experimento. La resistencia se enciende y se monitorea la evolución de la temperatura a lo largo del tiempo. A una temperatura preestablecida se suspende el calor suministrado para evaluar las pérdidas de calor al ambiente y se continúa midiendo la temperatura. El calentamiento se llevó a cabo durante 19 min, desde 30.3°C hasta 80.7°C. El enfriamiento se realizó desde el minuto 19 hasta el minuto 161, donde la temperatura descendió desde 80.7°C hasta 40°C (Gráfica C.1). El balance de calor correspondiente se escribe a continuación:



Grafica C.1. El calentamiento se da del minuto 0 al minuto 19 y el enfriamiento del minuto 19 al 161 según los datos observados.

El balance de calor por resolver, lo muestra la ecuación (C.1).

$$m_v c_{pv} \frac{dT_v}{dt} = Q_c - UA_v(T_v - T_a) \quad (C.1)$$

Donde m_v es la masa del agua y el vaso, C_{pv} es el calor específico promedio del vaso y el agua. Q_c es la cantidad de calor suministrada por la resistencia eléctrica. UA_v es el valor del coeficiente de transferencia de calor multiplicado por el área de transferencia del vaso. Durante el enfriamiento la resistencia se apaga y el valor de Q_c tiene un valor de cero, permitiendo resolver la ecuación (C.1) para un coeficiente de transferencia cambiante. Dado que el coeficiente de transferencia de calor por el área sólo varió $0.2 \text{ W/}^\circ\text{C}$, se usó el valor medio como valor único para el recipiente de unicel, el valor de UA_v obtenido fue de $0.5 \text{ W/}^\circ\text{C}$ y el de Q_c es 176.66 W .

El calor proporcionado por la resistencia se determinó a partir de la ecuación resultante de la ley de Ohm (C.2) y la ley de Joule (C.3)

(C.2)

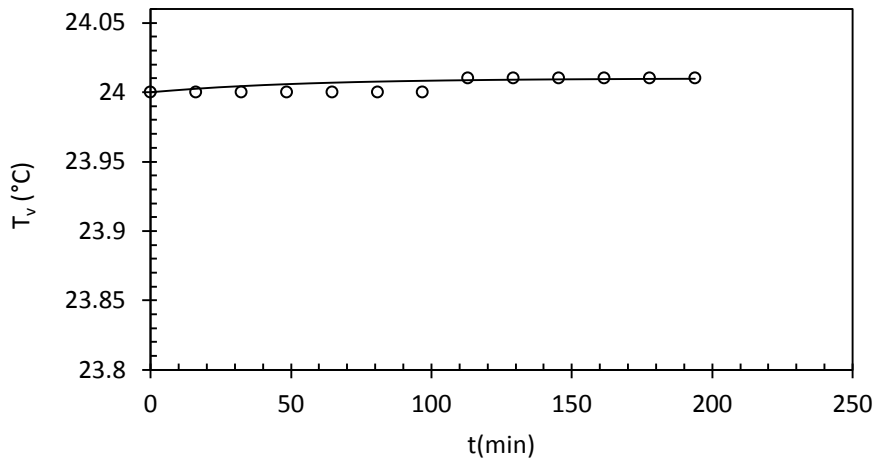
(C.3)

I [A] es la intensidad de corriente, E es la diferencia de potencial (volts), \mathcal{R} resistencia eléctrica (Ω).

Se usó la ecuación C.3 para determinar el calor disipado por la resistencia eléctrica, la diferencia de potencial del reóstato fue de 120 V, la diferencia de potencial que envía a una apertura de 60% fue de 72 V. Se sabe que el valor experimental registrado para Q_c fue de 176.66 W. Por lo que el valor de la resistencia eléctrica (R) del calentador por inmersión fue de 29.34 Ω .

II. Estimación del calor por agitación.

El calor que la agitación podría llegar a proporcionar en el reactor se estimó en primera instancia en un recipiente de poliestireno expandido (unicel), por ser un recipiente que intercambia menos cantidad de calor con el exterior que el reactor, debido a su naturaleza, y posibilita la cuantificación de éste de forma más precisa. Un parámetro que se usó de la experimentación anterior (Inicio de éste apéndice) es el coeficiente de transferencia de calor del recipiente a los alrededores; se realizaron mediciones de temperatura contra tiempo durante 190 minutos, tiempo estimado para completar la polimerización en estudio. La temperatura ambiente fue de 24°C durante todo el experimento. Los resultados se muestran en la grafica C.2



Grafica C.2 Aumento de la temperatura con el tiempo, en un vaso de unicel, por agitación a 150 rpm.

El balance de calor por resolver, lo muestra la ecuación (C.4).

$$\text{---} \quad (T \quad) \quad (C.4)$$

La ecuación C.4 se resuelve para Q_s y el resultado obtenido por experimentación es de 3.7×10^{-4} W; el valor estimado usando la gráfica reportada por McCabe et., al (2001) fue de 3.22×10^{-4} W de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(C.5)$$

El número de Reynolds del fluido en la experimentación fue de 7.56×10^3 , de acuerdo a (Zufferey, 2006) (Re) indica que hay turbulencia en el flujo, el número de potencia o número de Newton (P_o) correspondiente es de 0.35, también Metzner, et al., (1961) dicen que la propela de tres palas tiene un número de potencia de 0.15 a 1.

El calor por agitación Q_s de 3.7×10^{-4} W es una cantidad que se considera despreciable en relación a los demás efectos calóricos. Aunque durante los experimentos de calibración y reacción, el polímero disuelto varió la densidad y viscosidad de la mezcla, aumentando el calor por agitación, el término seguirá siendo prácticamente imperceptible durante la polimerización en el reactor, según lo predicho en la tabla C.1, donde se han calculado los números de potencia y el calor que generaría la de acuerdo a McCabe et., al (2001). Zeaiter et al., (2002) reportan una potencia de 0.5 W para un reactor agitado de 1 L a 395 rpm que consideran despreciable.

Tabla C.1 Estimación teórica del calor por agitación.

	Re	P_0	Q_s (W)
Solo agua	7.56×10^3	0.04093044	3.22×10^{-4}
%S=5%	8.27×10^1	0.63090455	4.96×10^{-3}
%S=10%	5.42×10^0	10.7230479	8.43×10^{-2}
%S=15%	8.93×10^{-1}	114.23505	8.98×10^{-1}
%S=20%	2.07×10^{-1}	199.430415	1.57×10^0

III. Coeficiente de transferencia de calor del lado de la chaqueta

Las propiedades del flujo en la chaqueta para determinar el valor de h se determinaron a 25°C y de acuerdo a las condiciones de operación de la chaqueta. De acuerdo con Lehrer, (1970) el procedimiento para calcular el coeficiente de transferencia de calor del lado de la chaqueta a partir del número de Nusselt es el siguiente:

$$Nu = \frac{0.03Re^{0.75}Pr}{1 + \psi(Pr - 1)} \quad (C.6)$$

donde ψ se define como:

$$\psi = 1.74Re^{-1.8} \quad (C.7)$$

En los números adimensionales de Reynolds y Nusselt se usó el diámetro equivalente en un flujo entre placas paralelas propuesto por Lohrenz y Kurata , (1960)

$$d_e = (8/3)^{0.5}s \quad (C.8)$$

donde s (m) es la distancia perpendicular entre placas paralelas, en nuestro caso es la distancia entre el vaso interno y externo del reactor. Hay dos velocidades características, relacionadas con convección forzada en la chaqueta, una es la velocidad de salida de la boquilla v_0 ($m\ s^{-1}$).

$$v_0 = \frac{4F}{\pi d_0^2} \quad (C.9)$$

d_0 (m) es el diámetro de la boquilla; la otra es la velocidad en el anillo de la chaqueta v_A ($m\ s^{-1}$):

$$v_A = \frac{4F}{\pi(d_2^2 - d_1^2)} \quad (C.10)$$

d_1 (m) es el diámetro exterior del vaso del reactor y d_2 (m) es el diámetro interior de la chaqueta. Un término extra, que es

independiente de las velocidades anteriores, asociado a los efectos del cambio temperatura ha sido despreciado. Esto se escribe a continuación:

$$v_B = (2a_g z \delta \Delta T)^{0.5} \quad (\text{C.11})$$

donde z (m) es la altura de la chaqueta, δ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) es el coeficiente de dilatación térmica, a_g es la aceleración de la gravedad (9.81 m s^{-2}) y ΔT es el cambio de temperatura en la chaqueta. Despreciando el cambio de temperatura en el flujo de la chaqueta, y por lo tanto a v_B , la velocidad característica v (m s^{-1}) queda de la siguiente forma:

$$v = (v_0 v_A)^{0.5} \quad (\text{C.12})$$

Resolviendo la ecuación C.11 y despejando a h_j se obtiene:

$$h_j = \left(\frac{\lambda}{d_e} \right) \frac{0.03 Re^{0.75} Pr}{1 + \psi(Pr - 1)} \quad (\text{C.13})$$

El valor de h_j es de $4.420 \times 10^3 \text{ W } ^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ m}^{-2}$, el valor que se usó de (φ) fue $2.726 \times 10^3 \text{ } ^{\circ}\text{C m}^2 \text{ W}^{-1}$.

IV. Capacidad calorífica del reactor y chaqueta

Para calcular la capacidad calorífica de la masa reaccionante y de la chaqueta de enfriamiento, se recurre a las ecuaciones C.14 y C.15 muestran la manera en que fueron calculadas.

$$m_r C_{p_r} = \sum_{i=1}^n m_i C_{p_i}; i = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{C.14})$$

$$m_j C_{p_j} = \sum_{i=5}^n m_i C_{p_i}; i = 7, 8 \quad (\text{C.15})$$

$m_i (g)$ y $C_{p_i} (J g^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1})$ es la masa y el calor específico de cada especie respectivamente, $m_r C_{p_r} (J \text{ } ^\circ C^{-1})$ es la capacidad calorífica del reactor y $m_j C_{p_j} (J \text{ } ^\circ C^{-1})$ es la capacidad calorífica de la chaqueta. La tabla C.2 indica los elementos constitutivos del reactor. El valor numérico se reporta en el apéndice E en la tabla E.6.

Tabla C.2 Elementos del reactor

Especie i	Elemento correspondiente
1	Agua (empleada como solvente)
2	Iniciador
3	Monómero
4	Polímero
5	Agitador
6	Pared del reactor
7	Agua que fluye por la chaqueta
8	Pared de la chaqueta

Apéndice D

Caracterización del sistema de estudio

I. Volumen que ocupan los vasos del reactor de polimerización

Los datos concernientes a las dimensiones del reactor fueron medidos en el laboratorio. Para poder realizar la medición de la masa de vidrio del reactor como componente del sistema entero, se miden las dimensiones del reactor, se estima su respectivo volumen y se multiplica por la densidad y calor específico reportado en la literatura. El reactor consta de en dos vasos de vidrio, uno contenido en el otro y están unidos. La forma geométrica que tiene cada vaso es una semiesfera unida a un cilindro. Para corroborar que las mediciones son correctas, se compara el volumen calculado con base en las mediciones con el volumen que cierta cantidad de agua ocupa al llenar cada vaso. El espesor del vaso interno se mide con ayuda de un vernier, mientras que al externo se le asocia la información recabada a la medición del perímetro externo. Las mediciones correspondientes se muestran en la figura D.1.

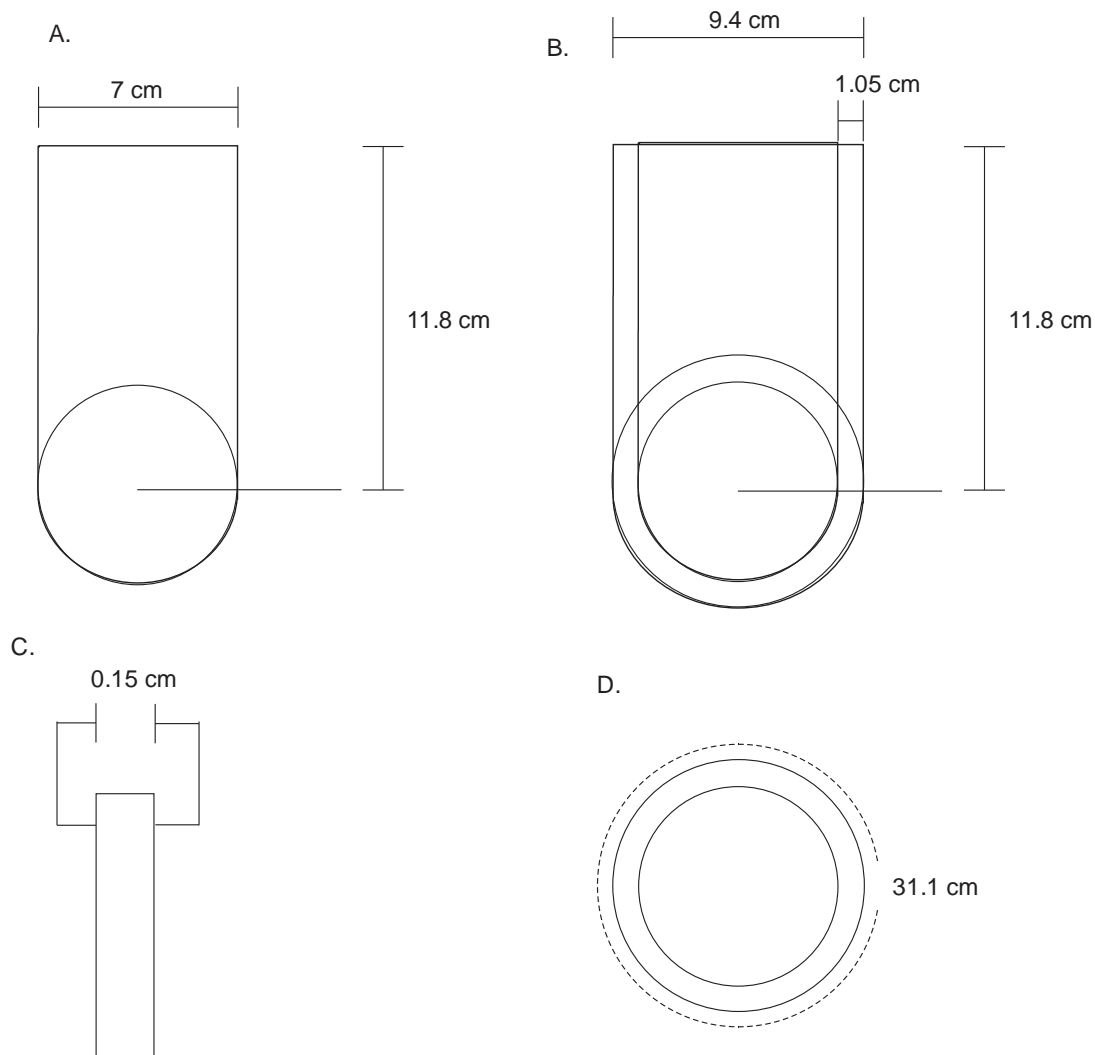


Figura D.1 Dimensiones del reactor tomadas en el laboratorio. (A) Muestra las dimensiones de altura y diámetro del vaso interno del reactor, (B) indica la separación que hay entre el vaso externo y el interno, también indica la altura y diámetro del vaso externo, (C) espesor del vaso interno, (D) perímetro del vaso externo.

Con la información recabada en la figura D.1 es posible determinar el volumen del vidrio de cada vaso del reactor, los datos se muestran en la tabla D.1. Las dimensiones de la propela se muestran en la figura D.2.

Tabla D.1 Dimensiones del vaso interno y externo del reactor.

	Vaso interno	Vaso externo	
Radio interno(cm)	3.5	4.7	
Volumen de la semiesfera (cm ³)	89.797	217.446	
Altura del cilindro	11.8	11.8	
Volumen del cilindro (cm ³)	454.117	818.894	
Volumen total	543.914	1036.340	
Perímetro externo		31.1	
Volumen de la chaqueta (cm ³)			492.426
Separación entre vasos (cm)			1.05
Radio externo(cm)	3.65	4.95	
espesor (cm)	0.15	0.25	
Volumen de vidrio (cm³)	51.8	126	

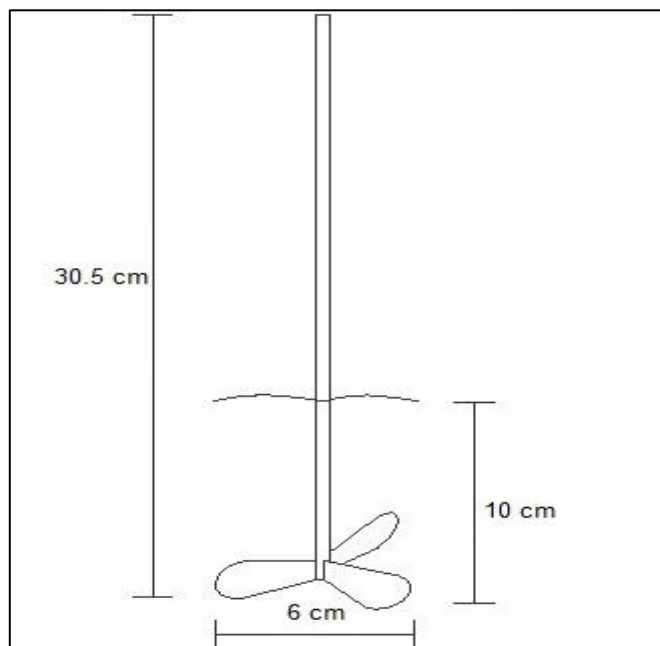


Figura D.2 – Mediciones en la propela de agitación del reactor.

II. Flujo de agua en la chaqueta del reactor

El suministro de agua al reactor se realizó mediante un baño con calentador, y se hicieron mediciones del flujo de agua a diferente velocidad de la bomba del baño. Los resultados se muestran en la gráfica D.1. Las experimentaciones, para conocer las contribuciones de los términos energéticos en las ecuaciones de cambio, fueron realizadas con un flujo de agua a 75 g s^{-1} en la chaqueta del reactor.

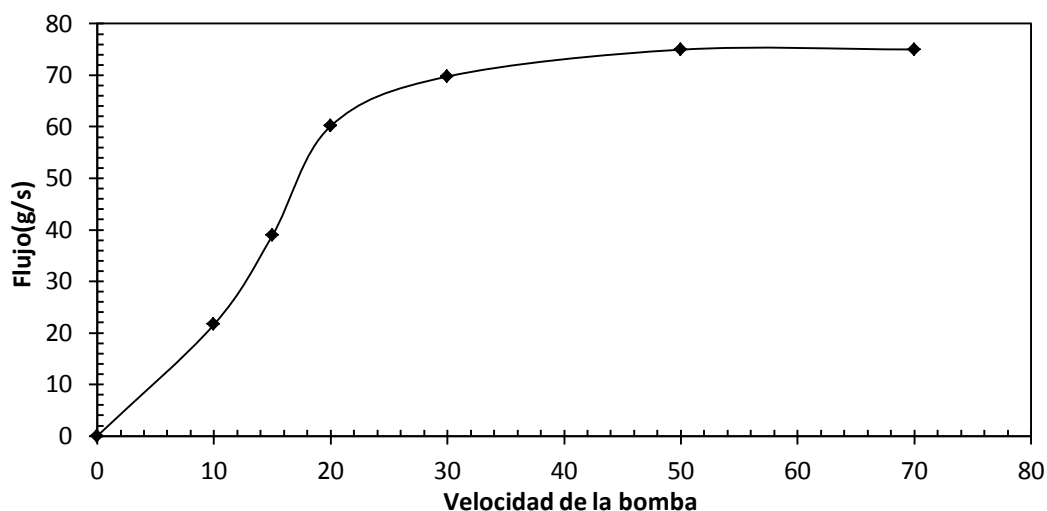


Figura D.3- Flujo de agua en la chaqueta a diferente velocidad de la bomba del baño.

Apéndice E

Ecuaciones funcionales y sus parámetros

I. Ecuaciones propuestas de $T_r(t)$

Cuando ocurre la polimerización y la temperatura se eleva a lo largo del tiempo, se observa un comportamiento de la forma que lo describe la figura E.1. Para conocer la funcionalidad de $T_r(t)$ el ajuste de la curva de temperatura del reactor contra tiempo se dividió en cuatro regiones descritas por cuatro ajustes de funciones respectivamente.

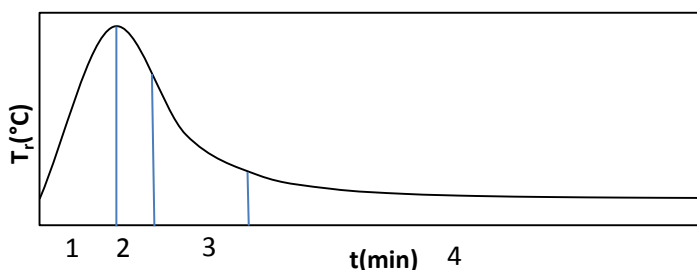


Figura E.1- Perfil de la temperatura contra el tiempo durante la polimerización de acrilamida en el reactor.

La ecuación E.1 es empleada en la región 1 (de 0 a 7 minutos), la ecuación E.2 corresponde a su derivada; los parámetros de la ecuación E.1 y E.2 se reportan en la tabla E.1.

$$T_r = a_c \exp(b_c t^2 + c_c t) + d_c \quad (\text{E.1})$$

$$\frac{dT_r}{dt} = a_c(2b_c t + c_c) \exp(b_c t^2 + c_c t) \quad (\text{E.2})$$

La ecuación E.3 es empleada en las regiones de 2 a 4, la ecuación E.4 corresponde a su derivada; los parámetros de la ecuación E.3 y E.4 se reportan en las tablas E.2 a E.4 de acuerdo a la región correspondiente. La región 2 comprende de 7 a 14 minutos, la 3 de 14 a 40 y la región 4 de 40 a 120 minutos.

$$T_r = a_{e,j} \exp(b_{e,j} t) + c_{e,j} t + d_{e,j}; \quad j = 2,3,4 \quad (\text{E.3})$$

$$\frac{dT_r}{dt} = a_{e,j} b_{e,j} \exp(b_{e,j} t) + c_{e,j} \quad (\text{E.4})$$

Tabla E.1-Parámetros ajustados en la región 1.

% AAM	a_c (°C)	b_c (min ⁻²)	c_c (min ⁻¹)	d_c (°C)
5	-2.7170606	-0.02686995	-0.36873694	57.7150364
6	-3.51839525	-0.02836013	-0.35593793	58.5155665
7.5	-4.95140242	-0.02815218	-0.33335763	59.9476408
9	-7.15635603	-0.01068929	-0.32271763	62.093147
10	-8.06981894	-0.02841684	-0.29035434	63.0641678

Tabla E.2 - Parámetros ajustados en la región 2.

% AAM	$a_{e,2}$ (°C)	$b_{e,2}$ (min ⁻¹)	$c_{e,2}$ (°C min ⁻¹)	$d_{e,2}$ (°C)
5	-6.64618818	-0.43347161	-0.13819755	58.9183241
6	-9.7976244	-0.44681257	-0.1838117	60.1300756
7.5	-14.8419729	-0.44488775	-0.26971883	62.3344743
9	-22.414642	-0.45194183	-0.37774924	65.0351998
10	-30.0629052	-0.46531022	-0.46355749	67.1383844

Tabla E.3 - Parámetros ajustados en la región 3.

% AAM	$a_{e,3}$ (°C)	$b_{e,3}$ (min ⁻¹)	$c_{e,3}$ (°C min ⁻¹)	$d_{e,3}$ (°C)
5	6.39313142	-0.05267011	0.02441328	53.5777043
6	8.43590842	-0.05480094	0.03154818	53.1918334
7.5	12.0849014	-0.05782388	0.04339324	52.561768
9	16.5646994	-0.05975114	0.05865229	51.7283223
10	19.94	-0.05976357	0.07173473	50.9794401

Tabla E.4 - Parámetros ajustados en la región 4.

% AAM	$a_{e,4}$ (°C)	$b_{e,4}$ (min ⁻¹)	$c_{e,4}$ (°C min ⁻¹)	$d_{e,4}$ (°C)
5	6.39313142	-0.05267011	0.02441328	53.5777043
6	5.03263217	-0.06776154	-0.0004959	55.0693801
7.5	7.30727343	-0.0716841	-0.00062499	55.0860808
9	10.4494404	-0.07604479	-0.00074585	55.1014441
10	13.5060815	-0.07969964	-0.00084433	55.1130929

II. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad de transporte a la que se subordina el coeficiente de transferencia de calor, depende de la cantidad de polímero presente y de la temperatura. Se ajustó una ecuación empírica de tal forma que decrezca de forma logarítmica con el aumento de la temperatura y crezca de forma exponencial con la presencia de polímero, tal como lo refleja la ecuación E.5, los parámetros de ésta ecuación se reportan en la tabla E.5.

$$\mu = [A_{\mu} \ln(T_r/B_{\mu})] [\exp(C_{\mu} + D_{\mu}w + E_{\mu}w^2 + F_{\mu}w^3)] \quad (E.5)$$

Tabla E.5-Parámetros ajustados de la viscosidad en la solución polimérica.

A_μ	(cP)	-0.02715446
B_μ	(°C)	771.972464
C_μ		-415.658026
D_μ		103.326844
E_μ		-0.77600662
F_μ		147.283398

III. Coeficiente de transferencia de calor de reactor a chaqueta

Éste coeficiente indica la facilidad con la que la chaqueta puede remover el calor que se genera en el reactor (ver capítulo 1 sección 1.3). La ecuación funcional E.6 se dedujo de acuerdo a diversas consideraciones presentadas en el apéndice A. Los parámetros se reportan en la tabla E.6.

$$U = \frac{C_G \mu^g}{1 + C_G \mu^g \varphi} \quad (\text{E.6})$$

Tabla E.6-Parámetros usados para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor del reactor a chaqueta.

C_G	(W cP ^{0.3} °C ⁻¹ m ⁻²)	2362.17434	ajustado
g		-0.3	ajustado
φ	(°C m ² W ⁻¹)	0.00272626500	estimado

IV. Parámetros usados durante la experimentación y el tratamiento de resultados

Durante la propuesta de la puesta en marcha del reactor calorimétrico se presentaron algunas ecuaciones, los valores numéricos de los parámetros que las describen se presentan en la tabla E.7

Tabla E.7-Parámetros determinados por experimentación y recopilados de la literatura

α	(W °C ^{-6.9})	1.96E-13	ajustado
β		6.9	ajustado
C_{p1}	(J g ⁻¹ K ⁻¹)	4.184	(Lide, 2004)
C_{p2}	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	187	(Lide, 2004)
C_{p3}	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	110.58	(NIST, 2011)
C_{p4}	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	84.95	(Van Krevelen, 2009)
C_{p5}	(J g ⁻¹ K ⁻¹)	0.5	(Lide, 2004)
C_{p6}	(J g ⁻¹ K ⁻¹)	0.98	(Friedrich & Dimmock, Inc., 2012)
C_{p7}	(J g ⁻¹ K ⁻¹)	4.184	(Lide, 2004)
C_{p8}	(J g ⁻¹ K ⁻¹)	0.98	(Friedrich & Dimmock, Inc., 2012)
m_2	(g)	1	Determinado en laboratorio
m_5	(g)	69.2567	Determinado en laboratorio
m_6	(g)	115.514	Determinado en laboratorio
m_7	(g)	492.426	Determinado en laboratorio
m_8	(g)	280.98	Determinado en laboratorio

H_p	(kJ mol ⁻¹)	-82.2	(Thomson, 1986)
A_p	(L ^{0.75} mol ^{-0.75} min ⁻¹)	1.70×10^{11}	(Riggs y Rodríguez, 1967)
E_p	(cal mol ⁻¹)	-16,900	(Riggs y Rodríguez, 1967)
ε		0.5	(Riggs y Rodríguez, 1967)
θ		1.25	(Riggs y Rodríguez, 1967)
ρ_6	(g cm ⁻³)	2.23	(Friedrich & Dimmock, Inc., 2012)
λ_6	(W m ⁻¹ K ⁻¹)	1.2	(Friedrich & Dimmock, Inc., 2012)
F	(g s ⁻¹)	75	Determinado en laboratorio
A	(m ²)	0.0336465	Determinado en laboratorio
s	(cm)	1.05	Determinado en laboratorio
d_5	(cm)	6	Determinado en laboratorio
N	(rpm)	150	Determinado en laboratorio

REFERENCIAS

Andersen, H. M. (1966). Isothermal kinetic calorimeter applied to emulsion polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 4(4), 783-791.

Andersen, H. M. (1969). Polymerization rates by calorimetry. II. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 7(10), 2889-2896.

Barton, J., y Rogers, R. (1997). *Chemical Reaction Hazards: A Guide to Safety (Second Edition)*. Rugby: Institution of Chemical Engineers.

Becker, F., y Walisch, W. (1965). Isothermal calorimetry with automatically controlled Peltier-cooling and continuous integration of the compensation power. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 46, 279-293.

Bentes Freire, F., y Giudici, R. (2004). Temperature oscillation calorimetry by means of a Kalman-like observer: the joint estimation of Q_r and UA in a stirred tank polymerization reactor. *Macromolecular Symposia*, 206(1), 15-28.

Biagiola, S. I., y Figueroa, J. L. (2004). A high gain nonlinear observer: application to the control of an unstable nonlinear process. *Computers y Chemical Engineering*, 28(9), 1881-1898.

Bodenstein, M. (1913). Eine theorie der photochemischen reaktionsgeschwindigkeiten. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 85, 329-397.

Bornard, G., y Hammouri, H. (1991). A high gain for a class of nonlinear systems under locally regular inputs. Brighton, UK: 28th IEEE CDC.

Büyükalaca, O., y Jackson, J. D. (1998). The correction to take account of variable property effects on turbulent forced convection to water in a pipe. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41(4-5), 665–669.

Carloff, R., Proß, A., y Reichert, K.-H. (1994). Temperature oscillation calorimetry in stirred tank reactors with variable heat transfer. *Chemical Engineering y Technology*, 17(6), 406–413.

Chilton, T. H., y Colburn, A. P. (1934). Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction. *Industrial y Engineering Chemistry*, 26(11), 1183–1187.

Chylla, R. W., y Haase, D. R. (1993). Temperature control of semibatch polymerization reactors. *Computers y Chemical Engineering*, 17(3), 257–264.

Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötz, J., Seide, C., y Stscherbina, D. (1994). *Polyelectrolytes: formation, characterization and application*. Verlag, Munich: Publishers, Hanser.

Delgado, A. E., y Sun, D.-W. (2001). Heat and mass transfer models for predicting freezing processes – a review. *Journal of Food Engineering*, 47(3), 157–174.

Erdoğan, S., Albaz, M., y Karagöz, A. R. (2002). The effect of operational conditions on the performance of batch polymerization reactor control. *Chemical Engineering Journal*, 86(3), 259–268.

Flory, P. (1953). Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press.

Frauendorfer, E., Wolf, A., y Hergeth, W. D. (2012). Polymerization Online Monitoring. Chemical Engineering y Technology, 33(11), 1767–1778.

Friedrich & Dimmock, Inc. (2012). SIMAX F y D. Recuperado el 23 de Octubre de 2012, de <http://www.fdglass.com>

Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y., Miyamoto, T., Kobatake, S., Yamada, B. (1996). Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. Macromolecules, 29(20), 6393–6398.

Gauthier, J. P., H. Hammouri, H., y Othman, S. (1992). A Simple Observer for Nonlinear Systems Applications to Bioreactors. IEEE Transactions on Automatic Control, 37(6), 875-880.

Gelb, A. (1974). Applied Optimal Estimation. Cambridge: The MIT Press.

Gesthuisen, R., Krämer, S., Niggemann, G., Leiza, J. R., y Asua, J. M. (2005). Determining the best reaction calorimetry technique: theoretical development. Computers y Chemical Engineering, 29(2), 349-365.

Goldstein, R. J., Ibele, W. E., Patankar, S. V., Simon, T. W., Kuehn, T. H., Strykowski, P. J., Tamma, K. K., Heberlein, J. V. R., Davidson, J. H., Bischof, J., Kulacki, F. A., Kortshagen, U., Garrick, S., Srinivasan, V., Ghosh, K., Mittal, R. (2010). Heat transfer—A review of 2004 literature. International Journal of Heat and Mass Transfer, 53(21-22), 4343–4396.

Gridnev, A., y Ittel, S. (1996). Dependence of Free-Radical Propagation Rate Constants on the Degree of Polymerization. *Macromolecules*, 29(18), 5864–5874.

Grolier, J.-P. E., y Dan, F. (2006). The use of advanced calorimetric techniques in polymer synthesis and characterization. *Thermochimica Acta*, 450(1–2), 47–55.

Guerrini De Luca, P., y Scali, C. (2002). Temperature Oscillation Calorimetry: Robustness analysis of different algorithms for the evaluation of the heat transfer coefficient. *Chemical Engineering Science*, 57(11), 2077–2087.

Hunkeler, D. (1991). Mechanism and kinetics of the persulfate-initiated polymerization of acrylamide. *Macromolecules*, 24(9), 2160–217.

Hurley, S. M., Stackman, R. W., y Orler, E. B. (1990). Water solubility characteristics of some ion-containing acrylic copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 40(11-12), 2151–2160.

Jansson, L., Nilsson, H., Silvegren, C., y Törnell, B. (1987). A study of rapid redox initiation by reaction calorimetry. *Thermochimica Acta*, 118, 97-105.

Julier, S. J., y Uhlmann, J. K. (2004). Unscented filtering and nonlinear estimation. *Proceedings of The IEEE*, 92(3), 401–422.

Kang, S., Choi, Y., Kim, H., Kyong, J., y Kim, D. (2004). Kinetics of acrylamide solution polymerization using potassium persulfate as an initiator by in situ IR. *Macromolecular Research*, 12(1), 107-111.

- Kedzierski, M. A. (2003). A semi-theoretical model for predicting refrigerant/lubricant mixture pool boiling heat transfer. *International Journal of Refrigeration*, 26(3), 337–348.
- Kishore, K., y Santhanalakshmi, K. (1981). Thermal polymerization of acrylamide by differential scanning calorimetry. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19(10), 2367–2375.
- Krämer, S., y Gesthuisen, R. (2005). Simultaneous estimation of the heat of reaction and the heat transfer coefficient by calorimetry: estimation problems due to model simplification and high jacket flow rates—theoretical development. *Chemical Engineering Science*, 60(15), 4233 – 4248.
- Kumar, V., y Nigam, K. P. (2007). Laminar convective heat transfer in chaotic configuration. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50(13-14), 2469–2479.
- Landau, R. N. (1996). Expanding the role of reaction calorimetry. *Thermochimica Acta*, 289(2), 101-126.
- Lehrer, I. (1970). Jacket-Side Nusselt Number. *Industrial y Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9(4), 553–558.
- Lide, D. (2004). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (85 ed.). Maryland, USA: CRC Press.
- Lohrenz, J., y Kurata, F. (1960). A Friction Factor Plot for Smooth Circular Conduits, Concentric Annuli, and Parallel Plates. *Industrial y Engineering Chemistry*, 52(8), 703–706.

Louie, B. M., Carratt, G. M., y Soong, D. S. (1985). Modeling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(10), 3985–4012.

MacGregor, J. F. (1986). On-line Reactor Energy Balances via Kalman Filtering. Akron, Ohio: IFAC Conference on Instrumentation and Automation in Rubber, Plastics and Polymerization Industries.

Mahdavian, A. R., Abdollahi, M., y Bijanzadeh, H. (2004). Kinetic Study of Radical Polymerization. III. Solution Polymerization of Acrylamide by ¹H-NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(5), 2007–2013.

Mantelis, C. A., y Meyer, T. (2008). Supercritical Reaction Calorimetry: Versatile Tool for Measuring Heat Transfer Properties and Monitoring Chemical Reactions in Supercritical Fluids. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 47(10), 3372–3379.

Mark, J. (1999). *Polymer Data Handbook*. U.S.A: Oxford University Press.

Maschio, G., Ferrara, I., Bassani, C., y Nieman, H. (1999). An integrated calorimetric approach for the scale-up of polymerization reactors. *Chemical Engineering Science*, 54(15-16), 3273-3282.

Matyjaszewski, K., y Davis, T. (2003). *Handbook of Radical Polymerization* (1 ed.). John Wiley y Sons.

Meeks, M. R. (1969). An analog computer study of polymerization rates in vinyl chloride suspensions. *Polymer Engineering y Science*, 9(2), 141–151.

- Metzner, A. B., Feehs, R. H., López Ramos, H., Otto, R. E., y Tuthill, J. D. (1961). Agitation of viscous Newtonian and non-Newtonian fluids. *AIChE Journal*, 7(1), 3–9.
- Moritz, H. U. (1989). Increase in viscosity and its influence on polymerization processes. *Chemical Engineering y Technology*, 12(1), 71–87.
- Moritz, H.-U. (1989). Polymerization Calorimetry-a-Powerful Tool for Reactor Control. En K. Reichert, y W. Geiseler (Edits.), *Polymer Reaction Engineering* (págs. 248-266). Weinheim: Verlag Chemie.
- Myagchenkov, V. A., y Kurenkov, V. F. (1991). Applications of Acrylamide Polymers and Copolymers: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 30b(2-3), 109-135.
- Nilsson, H., Silvegren, C., y Törnell, B. (1983). A calorimetric investigation of suspension and emulsion polymerization of vinyl chloride. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 112(1), 125-142.
- NIST, I. N. (2011). Libro Web de Química del NIST. Recuperado el 23 de Octubre de 2012, de www.nist.gov
- Nolan, P. F., y Barton, J. A. (1987). Some lessons from thermal-runaway incidents. *Journal of Hazardous Materials*, 14(2), 233–239.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization* (4 ed.). New York: Wiley.
- Pan, G., Sudol, E., Dimonie, V., y El-Aasser, M. (2001). Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, 34(3), 481–488.

- Regenass, W. (1976). Proceedings of the Second Symposium der Gesellschaft für Thermische Analyse.
- Regenass, W. (1985). Calorimetric monitoring of industrial chemical processes. *Thermochimica Acta*, 95(2), 351-368.
- Riggs, J., y Rodríguez, F. (1967). *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 5(12), 3151–3165.
- Sandall, O. C., y Patel, K. G. (1970). Heat Transfer to Non-Newtonian Pseudoplastic Fluids in Agitated Vessels. *Industrial y Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9(1), 139–144.
- Schäfera, M., Karasözenb, B., Uludağc, Y., Yapıcıc, K., y Uğurb, Ö. (2005). Numerical method for optimizing stirrer configurations. *Computers y Chemical Engineering*, 30(2), 183–190.
- Schildknecht, J. (1981). Reaction calorimeter for applications in chemical process industries: Performance and calibration. *Thermochimica Acta*, 49(1), 87–100.
- Schlegel, M., y Löwe, A. (1998). A reaction calorimeter with compensation heater and differential. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 37(1), 61–67.
- Schuler, H., y Schmidt, C. U. (1992). Calorimetric-state estimators for chemical reactor diagnosis and control: review of methods and applications. *Chemical Engineering Science*, 47(4), 899–913.
- Seo, K., y Chung, I. (2000). Reaction analysis of 3,4-ethylenedioxythiophene with potassium persulfate in aqueous solution by using a calorimeter. *Polymer*, 41(12), 4491–4499.

Sghaier, T., Chérif, B., y Sifaoui, M. S. (2002). Theoretical study of combined radiative conductive and convective heat transfer in semi-transparent porous medium in a spherical enclosure. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 75(3), 257–271.

Sieder, E. N., y Tate, G. E. (1936). Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes. *Industrial y Engineering Chemistry*, 28(12), 1429–1435.

Soh, S. K., y Sundberg, D. C. (1982). Diffusion-controlled vinyl polymerization. I. The gel effect. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20(5), 1299–1313.

Soroush, M., y Kravaris, C. (1992). Nonlinear control of a batch polymerization reactor: An experimental study. *AIChE Journal*, 38(9), 1429–1448.

Spade, C. A., y Volpert, V. A. (2000). On the steady-state approximation in thermal free radical frontal polymerization. *Chemical Engineering Science*, 55(3), 641–654.

Takamatsu, T., Shioya, S., y Okad, Y. (1988). Molecular weight distribution control in a batch polymerization reactor. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 27(1), 93–99.

Thomson, R. A. M. (1986). A kinetic study of the adiabatic polymerization of acrylamide. *Journal of Chemical Education*, 63(4), 362-364.

Tietze, A., Lüdke, I., y Reichert, K.-H. (1996). Temperature oscillation calorimetry in stirred tank reactors. *Chemical Engineering Science*, 51(11), 3131–3137.

Tsilingiris, P. T. (2010). Modeling heat and mass transport phenomena at higher temperatures in solar distillation systems – The Chilton–Colburn analogy. *Solar Energy*, 84(2), 308–317.

Van Krevelen, D.W. (2009). Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Oxford, UK: Elsevier B.V., 109-111.

Walters, R., y Lyon, R. (2003). Molar Group Contributions to Polymer Flammability. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(3), 548–563.

Wilson, D. I., Agarwal, M., y Rippina, D. W. (1998). Experiences implementing the extended Kalman filter on an industrial batch reactor. *Computers y Chemical Engineering*, 22(11), 1653–1672.

Wu, R. H. (1985). Dynamic Thermal Analyzer for Monitoring Batch Processes. *Chemical Engineering Progress*, 81(9), 57.

Yakovlev, V. V. (1963). Local and average heat transfer to water below boiling point in turbulent flow along a tube subject to a high heat loading. *Journal of Nuclear Energy. Parts A/B. Reactor Science and Technology*, 17(8), 365–368.

Zaldívar, J. M., Hernández, H., y Barcons, C. (1996). Development of a mathematical model and a simulator for the analysis and optimisation of batch reactors: Experimental model characterisation using a reaction calorimeter. *Thermochimica Acta*, 289(2), 267-302.

Zeaiter, J., Gomes, V. G., Romagnoli, J. A., y Barton, G. W. (2002). Inferential conversion monitoring and control in emulsion polymerisation through calorimetric measurements. *Chemical Engineering Journal*, 89(1-3), 37–45.

Zhu, S., y Hamielec , A. E. (1993). Modeling of free-radical polymerization with crosslinking: monoradical assumption and stationary-state hypothesis. *Macromolecules*, 26(12), 3131–3136.

Zogg, A., Stoessel, F., Fischer, U., y Hungerbühler, K. (2004). Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 419(1-2), 1-17.

Zufferey, B. (2006). Scale-down approach : chemical process optimisation using reaction calorimetry for the experimental simulation of industrial reactors dynamics. Lausanne: PhD Thesé EPFL.