

Simulación de un reactor industrial de copolimerización estireno-acrilonitrilo

Hernández Galván Miguel Angel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx

Recibido:
28/feb/2020

Aceptado:
29/octubre/2020

Palabras clave:
Copolimerización,
reactor,
SAN

Keywords:
Copolymerization,
reactor,
SAN

RESUMEN

Las dos fuentes de problemas encontrados en los procesos de polimerización industrial en fase líquida, son el calor liberado por las reacciones altamente exotérmicas y el gran incremento de la viscosidad del medio reaccionante durante el curso de la polimerización. El calor liberado, así como la baja difusividad térmica de la mezcla reaccionante, pueden provocar "disparos" de temperatura, por lo que el proceso es difícil de controlar. El objetivo de este trabajo es realizar un estudio de los modelos de copolimerización por radicales libres y su aplicación a la polimerización del sistema estireno-acrilonitrilo (SAN) en un reactor industrial de suspensión en condiciones no isotérmicas en presencia de iniciación química y térmica e integrando el balance de calor del reactor. Finalmente se desarrolló un programa gráfico para las personas involucradas en el proceso de producción del SAN con el fin de visualizar lo que ocurre con en el reactor, obteniendo excelentes resultados.

ABSTRACT

The problems encountered in the industrial polymerization processes in liquid phase are the heat released by highly exothermic reactions and the increase in the viscosity of the medium during the course of polymerization. The heat released and the low thermal diffusivity of the reactant mixture, can origin temperature "shots", so the process is difficult to control. The objective of this work is to study of free radical copolymerization models and their application to the polymerization of the styrene-acrylonitrile system (SAN) in an industrial suspension reactor under non-isothermal conditions in presence of chemical and thermal initiation and integrating the heat balance of the reactor. Finally, a graphic program was developed for the people involved in the SAN production process, in order to visualize the reactor, getting excellent results.

Introducción

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

Una de las variables más importantes en el proceso de la polimerización es la temperatura, el incremento de temperatura disminuye frecuentemente el grado de polimerización, por tanto, si se tienen grandes variaciones de temperatura durante el curso de la reacción se tendrá una distribución de pesos moleculares muy amplia, es decir con una alta desviación estándar, lo cual puede afectar de manera negativa las propiedades mecánicas del polímero.

Por otro lado, el incremento de la viscosidad provoca una disminución de la rapidez de terminación (O'dian, 2004), este fenómeno, conocido como Efecto Trommsdorff o "Efecto Gel" (Tulig y Tirrel, 1981,1982) es causa frecuente de reacciones incontrolables debido al aumento excesivo de temperatura y conversión, así como el taponamiento del equipo (Chiu, 1983). Este incremento de viscosidad se presenta debido al carácter creciente de las cadenas de polímero "vivo" (radicales poliméricos), produciendo un fenómeno de disminución de la constante de terminación a consecuencia del dominio de la resistencia por difusión de las cadenas largas.

Se han propuesto diversos modelos para explicar y representar el efecto gel en copolímeros que se producen por radicales libres, unos mejores que otros en el sentido de su capacidad de representación de datos experimentales reales. El modelo escogido para este trabajo es adecuado en el sentido de que es fenomenológico y de su adecuada reproducción de datos experimentales en el sistema de polimerización estudiado. Este trabajo reporta el estudio de los modelos de copolimerización por radicales libres a altas conversiones y su aplicación a la polimerización del sistema estireno-acrilonitrilo (SAN) en un reactor de suspensión.

El modelamiento del reactor industrial de SAN en suspensión se tratará de forma similar a la polimerización en masa, considerando las gotas de monómero-polímero como si fueran pequeños reactores intermitentes con enfriamiento, en donde la cinética de reacción no es afectada por el tamaño de la perla ni por el agente de suspensión. Por lo que no se considerará un sistema heterogéneo y la conversión y el peso molecular se calcularán considerando, como se mencionó

anteriormente, la gota como un reactor de polimerización en masa y lo que ocurra en esta gota es lo que se presenta en las demás. Esto ya ha sido utilizado con buenos resultados en otros trabajos, polimerización en suspensión de estireno (Valdo, 1989, 1993).

Para el modelamiento del reactor industrial de estireno -acrilonitrilo (SAN) en suspensión se realizaron modificaciones al modelo de (Lord, 1984), para poder aplicarlo, estas modificaciones incluyen la ecuación de temperatura como función del tiempo y la ecuación de iniciación térmica que es importante para el estireno, ya que se generan radicales libres durante el calentamiento de la mezcla del reactor con o sin la presencia de iniciador.

Con las consideraciones antes mencionadas se desarrolló un programa que integra numéricamente las ecuaciones diferenciales del modelo de copolimerización e incorpora el balance de materia y energía. El programa cuenta con una interfase gráfica de fácil uso para cualquier persona involucrada en la producción de polimerización de SAN en el reactor industrial y permite visualizar gráficamente las principales variables de interés del proceso para la solución del modelo de polimerización en cada paso de integración propuesto.

Metodología

Modelamiento cinético en un reactor de copolimerización

El propósito de esta sección es describir brevemente las aportaciones y resultados obtenidos por diversos autores en el modelamiento y simulación del mecanismo de copolimerización por radicales libres a altas conversiones e indicar las modificaciones necesarias al modelo empleado, para su utilización en un reactor de polimerización en suspensión, específicamente se seleccionó el copolímero SAN por ser de interés industrial. Pero, el que no se haya seleccionado otro polímero no implica que no pueda aplicarse, sino por el contrario, permite establecer las bondades del modelo y determinar la confianza del mismo, para que con las modificaciones pertinentes aplicarlo requiriendo solamente el conocimiento de los parámetros del modelo.

En el modelamiento de la copolimerización a altas conversiones, es decir el modelo cinético del mecanismo de polimerización por radicales libres, se han propuesto dos importantes modelos de copolimerización que tratan de explicar y simular el efecto gel, estos son el modelo de (Sharma y Soane, 1988) y el de (Lord, 1984), los cuales han proporcionado una excelente reproducción de datos experimentales, en un caso con el copolímero Estireno-Metilmetacrilato y en el otro con el Estireno-Acrilonitrilo.

Estos dos modelos son extensiones de los modelos de homopolimerización del modelo de (Chiu et al., 1983) y de (Marten y Hamielec, 1982) respectivamente, que también han resultado ser modelos satisfactorios en la predicción y reproducción de datos experimentales (Valdó-Lima, 1994). En el caso del modelo de Sharma & Soane no se consideró en este trabajo, por presentar un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que presentan problemas de convergencia, debido a la rigidez del sistema de ecuaciones (stiffness), lo que implica el uso de métodos especiales de integración de control de paso, cuya solución involucra tiempos de cómputo grandes, del orden de 30 horas para completar una simulación a altas conversiones, por lo que se optó por no considerar su empleo en este trabajo. Desde un punto de vista físico, la rigidez de los sistemas de ecuaciones diferenciales surge en el modelado de sistemas químicos cuando diferentes procesos en el sistema se comportan, con escalas de tiempo muy diferentes, el tratamiento numérico de estos sistemas suele basarse en algoritmos de integración implícita como el Euler implícito (Gear, 1971), Predictor-Corrector y métodos relacionados (Butcher, 1990 y 2008, Hairer y Wanner, 2010), ya que se sabe que los esquemas de integración explícita pueden requerir un tiempo excesivo de cómputo cuando se aplica a ecuaciones diferenciales rígidas. (Zapata et al., 2012) proponen un método de integración numérica eficiente para el caso de ecuaciones diferenciales rígidas en reacciones de polimerización.

Para la obtención de los resultados de la figura 1 se procedió a resolver simultáneamente las ecuaciones 3 a 5, las ecuaciones requieren de los valores de propiedades de los monómeros, polímeros, iniciador, agente de transferencia, etc. disponibles en la literatura (un resumen de los valores se dan en la tabla 1); además se requiere de algunos parámetros que aparecen en las ecuaciones de propagación y de terminación los cuales aparecen en la tabla 2 que a continuación se describen y se indica la forma de calcularlos.

$$R_{p1} = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} \left(\frac{k_{p11}k_{p22}(r_1[M_1]^2 + [M_1][M_2])}{k_{p11}r_2[M_2] + k_{p22}r_1[M_1]}\right) \quad (1)$$

$$R_{p2} = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} \left(\frac{k_{p11}k_{p22}(r_2[M_2]^2 + [M_1][M_2])}{k_{p11}r_2[M_2] + k_{p22}r_1[M_1]}\right) \quad (2)$$

Donde: $r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$ y $r_2 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$ k_t = constante de velocidad de terminación

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

Balace molar del monomero

$$\frac{dN_1}{dt} = F_{1in} - R_{p1} * V - F_{1out} \quad (3)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = F_{2in} - R_{p2} * V - F_{2out} \quad (4)$$

Volumen del reactor

$$\frac{dV}{dt} = \frac{F_{1in} * M_{w1}}{\rho_1} + \frac{F_{2in} * M_{w2}}{\rho_2} - \left(R_{p1} M_{w1} \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_p}\right) + R_{p2} M_{w2} \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_p}\right)\right) V - \frac{F_{1out} * M_{w1}}{\rho_1} + \frac{F_{2out} * M_{w2}}{\rho_2} \quad (5)$$

ρ = densidad

F = variación de la alimentación del monomero con el tiempo

Mw = peso molecular del monómero

p,1,2 = subíndices de polímero y monomero M₁ y M₂

V = volumen del reactor

En las expresiones de propagación y terminación del modelo Lord se aprecia que se requiere de los valores de los volúmenes críticos (V_{ivr}), los cuales indican el punto en donde inicia el efecto gel y el efecto vítreo, además se requiere el valor de los parámetros A y B. Para la estimación de los parámetros A y B que aparecen en las constantes de velocidad de terminación y propagación, Lord utilizó datos experimentales de la cinética a altas conversiones de la polimerización del SAN obtenidos por (García-Rubio, 1980). Los datos experimentales de la copolimerización del SAN, los obtuvo de García Rubio realizando corridas en ampollitas bajo condiciones isotérmicas a 40 y 60°C, con dos diferentes concentraciones de iniciador (0.01 y 0.05 M de AIBN) y composiciones que van de 0.5 a 0.9, en intervalos de 0.1 en fracción mol de estireno. Los valores obtenidos de los parámetros ajustados por Lord, a partir de los datos experimentales de García Rubio se reportan en las tablas 2 y 3.

El modelo de Lord toma en cuenta la terminación y propagación controlada por difusión, la gráfica 1 muestra los resultados, al resolver numéricamente las ecuaciones de 3 a 5, que están representados por la línea continua y los puntos representan los datos experimentales reportados por (García-Rubio, 1985). Al comparar las diferentes líneas con los datos experimentales, se observa que el modelo es capaz de predecir exitosamente la conversión y la fracción mol residual del estireno en un amplio intervalo de condiciones, que como se mencionó anteriormente incluyen diferentes temperaturas, concentraciones de iniciador y fracciones mol de alimentación de monómeros llevado a cabo en

polimerización en masa. En la gráfica también se aprecia que cuando la fracción mol de estireno se acerca al valor de uno (0.8 y 0.9), la representación del modelo con los datos experimentales se aleja un poco a altas conversiones y con los valores de 0.5 a 0.7, lo obtenido con el modelo se sobrepone a los puntos obtenidos a partir de los datos experimentales.

La buena reproducibilidad obtenida del modelo de copolimerización de (Lord, 1984), lo hace adecuado para este trabajo, en la representación de la reacción de copolimerización del Estireno-Acrilonitrilo en masa y por lo tanto en suspensión. Diversos estudios cinéticos indican que la polimerización en suspensión consiste comúnmente de polimerizaciones en masa enfriadas con agua en cada gota de monómero, como si se tratará de pequeños reactores intermitentes con enfriamiento, en general la cinética de reacción parece no ser afectada por el tamaño de perla, ni por el agente de suspensión utilizado. Esto ha sido utilizado con gran éxito en la polimerización en suspensión del estireno (Vivaldo, 1989). Considerando esto se procedió a realizar el modelamiento de la cinética de polimerización en suspensión, de igual forma que la cinética de polimerización en masa, sin modelar la distribución de tamaño de partículas. Cabe mencionar que el efecto de iniciadores y reguladores coincide para las polimerizaciones en masa y suspensión, siempre y cuando estos sean solubles en el monómero (Munzer y Trommsdorff, (1977)).

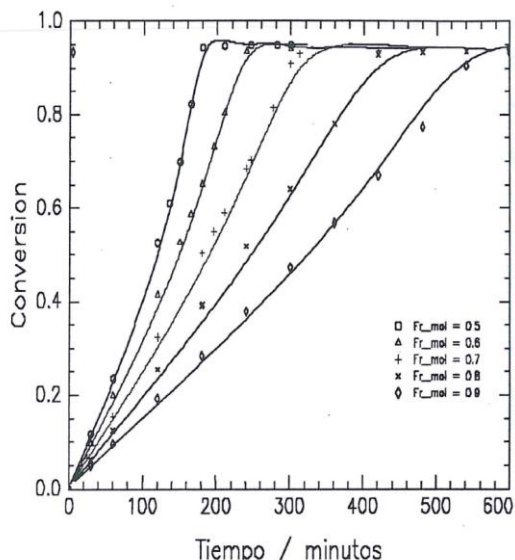


Figura 1. Curva de conversión del SAN a T=60 C y [I]= 0.05 mol/lit (línea continua obtenida con el modelo de Lord).

Como se mencionó anteriormente, no se incluye la distribución de tamaño de partículas para la modelación del reactor industrial de polimerización en suspensión de

SAN, y solo se calcula la historia de la conversión, del peso molecular y del cambio de composición del copolímero. Para poder llevar a cabo el modelamiento del reactor industrial, se realizaron modificaciones al modelo de Lord con el fin de predecir la conversión del polímero en el reactor como función del tiempo.

Modificaciones al modelo de Lord para la aplicación del reactor industrial de polimerización de SAN

Con base en el modelo del Lord seleccionado, se procedió a incluir las ecuaciones o expresiones que no están consideradas en el modelo original, para poder llevar a cabo la simulación del reactor industrial de polimerización en suspensión del SAN, como son la iniciación térmica y la ecuación diferencial de la temperatura de operación del reactor.

Iniciación térmica

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

El estireno sin inhibidor, polimeriza a temperatura ambiente y es uno de los pocos monómeros de vinilo en los que se lleva a cabo una rápida polimerización térmica. Los procesos industriales involucran la polimerización del monómero a altas conversiones y temperaturas de 100 a 200°C; (Hui y Hamielec, 1972) reportan un estudio de la cinética de polimerización a altas conversiones en el intervalo de temperatura antes mencionado. (Mayo, 1968a y 1968b) por otra parte, observó que la velocidad de iniciación es de tercer orden en estireno, y sugirió que la generación de radicales involucra la formación de un dímero Diels-Alder que subsecuentemente reacciona con el estireno.

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

$$R_i = k_{im}[M]^3 \tag{6}$$

donde k_{im} es la constante de velocidad de formación de radicales libres y $[M]$ la concentración del monómero. La expresión de k_{im} como función de la temperatura $k = Ae^{-E/RT}$, donde $A = 2.19 \times 10^5$ y $E = 115.2$ Kj/mol. Estos valores se encuentran reportados por Hui y Hamielec (1972).

Temperatura del reactor

Del balance de energía del reactor de polimerización, en presencia de los dos monómeros adicionados al reactor,

se obtiene la siguiente ecuación de temperatura como función del tiempo:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho C_p} * (\Delta H_1 * M_1 * k_{p11} * P + \Delta H_{21} * M_1 * k_{p21} * Q + \Delta H_{12} * M_2 * k_{p12} * P + \Delta H_2 * M_2 * k_{p22} * Q) + \frac{U * \text{Area}}{\rho * V * C_p} [T_{ch} - T] \quad (7)$$

donde:

- C_p = Capacidad calorífica
- ρ = Densidad
- $p, 1, 2$ = Subíndice de polímero, monómero 1 y 2 respectivamente
- ΔH = Entalpía de reacción
- Área = Área del reactor
- V = Volumen del reactor
- T_{ch} = Temperatura de la chaqueta
- U = Coeficiente de transferencia de calor

Las cantidades P y Q representan las concentraciones totales de los radicales libres en crecimiento con grupo terminal M_1 y M_2 respectivamente y están relacionadas por las siguientes expresiones:

$$P = \frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2} Q \quad (8)$$

$$Q = \left\{ \frac{2fk_d I}{k_{t11} \left(\frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2}\right)^2 + 2k_{t12} \left(\frac{k_{p21} M_1}{k_{p12} M_2}\right) + k_{t22}} \right\} \quad (9)$$

Proceso de producción de estireno-acrilonitrilo

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

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

Como se mencionó anteriormente la polimerización en suspensión es un medio excelente de disipar y controlar el calor de polimerización, gracias al agua que suspende

a las gotas de monómero-polímero; estas se comportan como pequeños reactores esféricos, en la que la reacción se puede completar sin dispararse. Cuando la reacción termina, las perlas se pueden secar fácilmente obteniéndose un producto de excelente calidad. Las principales ventajas de la polimerización en suspensión son las siguientes:

1. Buen control de temperatura
2. Buena distribución de pesos moleculares debida al rango pequeño de temperatura de polimerización.
3. Facilidad de control del porcentaje de monómero residual, debido al uso de iniciadores y etapas de polimerización a distintas temperaturas.
4. Diversidad de tipos de producción y facilidad para hacer modificaciones, debido a que el proceso es intermitente (reactor "batch").
5. Conversiones altas.
6. Fácil arranque y tiempos muertos cortos.

Por otro lado, se tienen las siguientes desventajas:

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

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

La figura 2 muestra la sección del reactor en el proceso de suspensión del copolímero **SAN**. El procedimiento para la producción del **SAN** es como sigue: todos los ingredientes son cargados al reactor (tabla 1), se purga

con nitrógeno para eliminar el oxígeno; la temperatura se mantiene a 128°C durante 3 horas y luego a 150°C por 2 horas. Una vez finalizada la reacción, los monómeros son separados por destilación y la pasta es transferida a una centrifuga para lavado y eliminación de agua. Finalmente, las perlas se secan y se empaican.

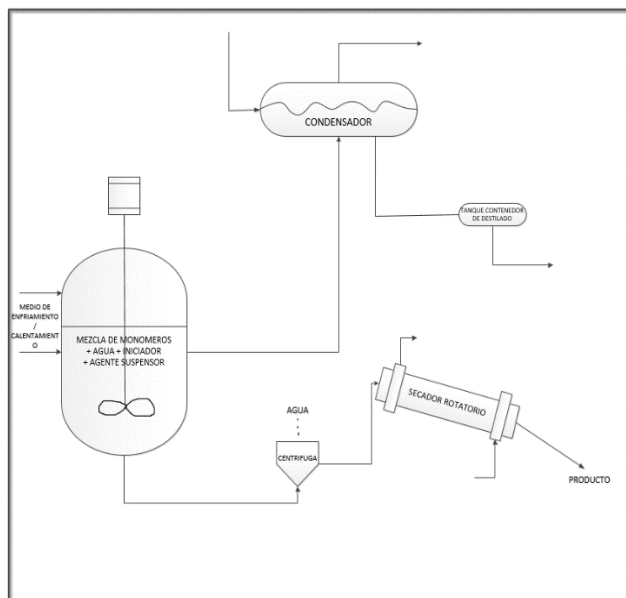


Figura 2. Reactor de Polimerización en suspensión de SAN.

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

Esta particular relación de monómeros está cerca de la composición azeotrópica, y la relación no cambia mucho hasta que la conversión ha excedido un 60 %. Si se desea, el exceso de acrilonitrilo puede ser eliminado usando el condensador y el tanque de destilado ya que este tiene una presión de vapor menor a la del estireno. Los monómeros son recuperados del reactor por destilación, las perlas obtenidas son finas y tienen una pequeña superficie de agua y son fáciles de secar. Los copolímeros de SAN que son preparados en suspensión son usados en aplicaciones de moldeo y de soplado. Una receta de SAN para este uso es como sigue:

Tabla 1. Formulación de la polimerización en suspensión del SAN (Mark et al., 1985).

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

Tabla 2. Parámetros estimados de datos experimentales SAN (García-Rubio et al., 1985).

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

$$E_t = 6335,$$

$$A = 0.30752$$

$$B = 1.7255$$

$$V_{fcr21} = 0.0316226$$

$$V_{fcr22} = 0.030214$$

Tabla 3. Parámetros utilizados en el cálculo del peso molecular (SAN) García-Rubio et al. (1985).

$$k_{f11} = 2.316 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-6337}{T}\right) \frac{\text{lt}}{\text{mol s}}$$

$$k_{f11} = k_{p11} \cdot 7.7063 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-322}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{333.16}\right)\right) \frac{\text{lt}}{\text{mol s}}$$

$$k_{f12} = 6.67 \text{ lt/mol s}$$

$$\gamma = 0.538$$

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

Estructura del programa

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

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

De los puntos anteriores el primero fue primordial para poder realizarlo en una computadora personal y utilizar las capacidades de este tipo de herramientas, además de considerar su accesibilidad. El modelo desarrollado para la simulación del reactor de polimerización en suspensión del SAN, se realiza en un tiempo menor de 2 minutos.

Para visualizar como se incluyeron los otros tres puntos, a continuación, se describe la estructura del programa utilizando para ello el diagrama Top-Down de la figura 3 en donde se muestra el problema dividido en subproblemas donde cada subproblema es un módulo o subprograma. Los módulos o subprogramas pueden contener llamadas a otros subprogramas que realizan tareas más pequeñas.

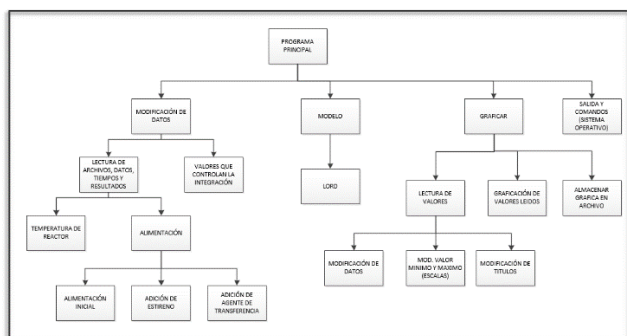


Figura 3. Diagrama Top-Down del programa integrado

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

1. Modificación de datos
2. Alimentación

Un punto muy importante en cualquier programa es la facilidad de uso del mismo, para realizar esto es necesario contar con un programa que sea fácil y flexible en la entrada de datos de las variables del proceso antes de llevar a cabo la simulación, para lo cual se implementó el módulo "Modificación de datos". Para que realizará esto se diseñó una pantalla de entrada de datos donde los valores de las variables involucradas pudieran ser modificados con bastante facilidad, y se diseñaron una serie de preguntas con comentarios al ir avanzando en la ejecución del programa, para contar con un programa interactivo con la idea de utilizar el modelo como una herramienta que permita conocer mejor a los operadores del reactor lo que sucede si se cambian las condiciones de operación, programa de temperatura, etc.

Como se puede apreciar en la figura 3 el módulo "Modificación de datos". se descompone en dos módulos que son: el módulo 1 que lee la información almacenada

en los archivos que contiene la temperatura del proceso en el reactor, la alimentación inicial de reactivos a añadir al reactor y el módulo 2, que muestra los valores que controlan la integración de las ecuaciones diferenciales empleadas en el modelo. Los módulos que se encuentran por debajo del módulo "Modificación de datos". No solo permiten visualizar los valores almacenados en los archivos de datos si no permite realizar la modificación deseada.

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

Alimentación inicial. Que contiene la alimentación inicial al reactor, como son el peso del agua, estireno, acrilonitrilo, agente de transferencia e iniciador.

Adición de estireno. Que permite incluir la dosificación tardía de estireno, que está representada por los datos: tiempo en el que se va agregando el estireno tardío y la velocidad de flujo.

Adición de agente de transferencia. Que permite incluir la dosificación posterior del agente de transferencia para el control del peso molecular y que está representada por los datos: tiempo en el que se va agregando el agente de transferencia y la velocidad de flujo.

Para visualizar los detalles de que es lo que se realiza dentro del modelo recurriremos a la figura 4. La figura presenta el diagrama de flujo simplificado de la integración y graficación de las ecuaciones de los modelos. La siguiente figura es un diagrama Top-Down del modelo de Lord.

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

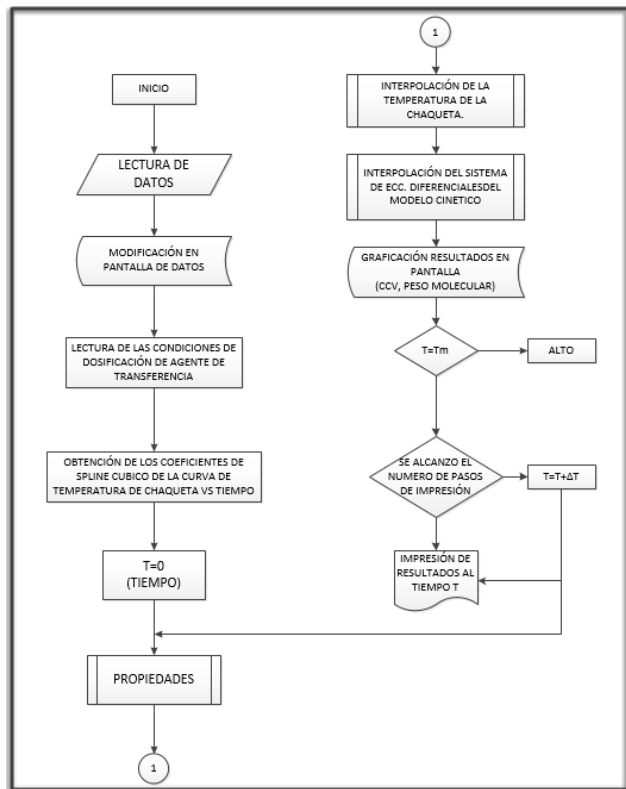


Figura 4. Diagrama de flujo del programa implementado en computadora.

La codificación del programa que tomará en cuenta todos los módulos anteriores fueron escritos en Delphi, por considerar que posee mayor facilidad para llevar a cabo la realización de las ideas presentadas, ser un lenguaje poderoso para la resolución de problemas prácticos, y proveer todas las características necesarias de estructura, al mismo tiempo, contiene gran cantidad de extensiones bien diseñadas y contener una importante colección de rutinas graficas con un relativo fácil uso para la generación de las gráficas.

Una vez concluido el diseño e implementación del programa en una computadora personal, se procedió a realizar las simulaciones necesarias a fin de determinar la reproducibilidad del modelo.

Resultados y discusión

Aplicación del modelo a un reactor industrial de polimerización de SAN con datos de planta

Una vez que se verificó la validez del modelo en un reactor batch isotérmico, se procedió a ampliar el modelo con el fin de aplicarlos al reactor de planta en el que se produce SAN en suspensión. Para comparar las predicciones del modelo, se recolecto la información

disponible del reactor de planta, la cual se menciona a continuación:

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

Para mostrar la predicción del modelo se plantearon dos estrategias:

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

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

Con la información disponible se procedió a calcular la temperatura del reactor con los modelos, para lo cual se requirió de los valores de los calores de polimerización y las capacidades caloríficas de las sustancias que participan y se dan en la tabla 1.

En la figura 5 se muestra la curva de temperatura real del proceso de polimerización en suspensión SAN. En donde a partir de esta figura 5 en adelante, las figuras solo mostraran valores relativos de las variables, no los valores reales del proceso por razones de confidencialidad. Los valores relativos se obtuvieron simplemente de dividir el valor real entre un valor escogido (t/t_0), las variables a las que se aplicó este procedimiento son: la temperatura, el tiempo, la concentración de iniciador y la fracción peso de la alimentación de estireno.

Los resultados de la temperatura del reactor predicha con el modelo Lord que se presenta en la figura 5 en la cual los triángulos son la temperatura real del reactor de SAN que se obtuvieron a partir de la lectura de la carta generada por el registrador de temperatura del reactor industrial; y la línea con cruces es la curva obtenida a partir de la solución del modelo de Lord.

En esta figura se observa una diferencia entre la temperatura real y la temperatura predicha, en donde al inicio los valores de temperatura se sobreponen en la etapa de calentamiento, y cuando inicia la reacción de los monómeros se presenta una considerable desviación, presentándose una desviación máxima de temperaturas del orden del 10%.

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

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

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

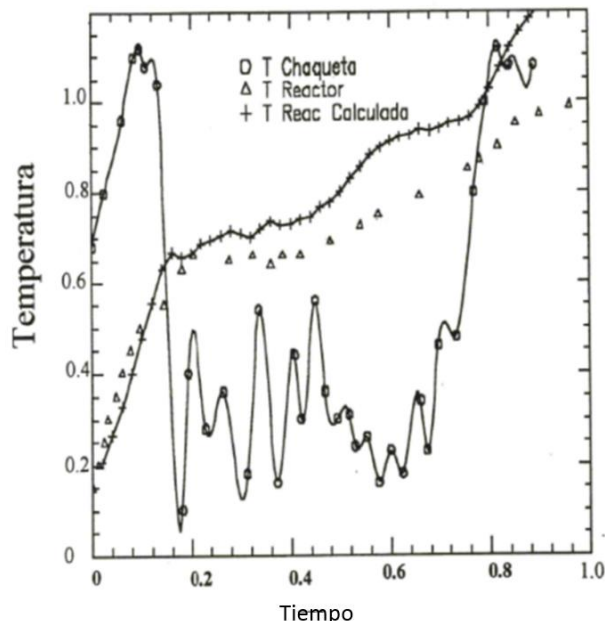


Figura 5. Curvas de temperatura de la chaqueta y del reactor del proceso SAN utilizado en el modelo de LORD.

De los resultados que se obtienen, en la figura 5 se observa que la temperatura de la chaqueta permanece gran tiempo por debajo de 0.4 en la escala de temperatura relativa y es en donde se produce la mayor diferencia entre la curva de la temperatura del reactor real y la calculada; ya que al inicio las curvas se podría decir, que se sobreponen. Lo que nos indica posiblemente un posible error atribuido a los calores de polimerización o a un valor de conversión del polímero menor a la predicha por el modelo, lo que en cualquiera de los dos casos, se produce una mayor generación de calor de reacción y por lo tanto se obtiene con el modelo una mayor temperatura del reactor.

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

Los resultados obtenidos indican que el modelo utilizado y las modificaciones realizadas van en la dirección correcta y que el programa que simula la polimerización del SAN puede ser empleado para simular cambios en las condiciones de operación y es posible obtener un

polímero de composición constante y peso molecular deseado.

Variación de las condiciones de operación y alimentación

Una vez que se observó una concordancia entre lo predicho con el modelo y los valores de planta se procedió a realizar simulaciones en donde se presentan cambios en las condiciones de operación y de alimentación.

En esta sección se analizan los cambios cualitativos y cuantitativos al variar las condiciones de alimentación u operación en las propiedades del producto como son: composición y conversión. Las figuras 6 a 8 muestran el efecto en las propiedades al variar la concentración inicial de iniciador, la composición de alimentación y la temperatura con respecto a las condiciones reales del proceso.

Con los modelos enriquecidos se procedió a realizar las simulaciones. Para realizar esto, ahora la temperatura real del reactor está como función forzante, en terminología de control (Luyben, 1999) y por tanto reemplaza a la ecuación 7; y la temperatura de la chaqueta no interviene.

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

Al variar la concentración de iniciador manteniendo el mismo perfil de temperatura y las demás condiciones de alimentación del proceso real; aparecen en la figura 6 el efecto de la variación de la concentración inicial de iniciador.

Como se puede apreciar, el comportamiento general de las reacciones indica que a medida que se incrementa la concentración del iniciador disminuye el tiempo de reacción, es decir se alcanza la conversión final más rápidamente, que es lo que se presenta en la figura.

De la misma manera que en la escala de la temperatura aquí se reportan valores relativos de concentración de iniciador; que se obtuvieron dividiendo la concentración de iniciador entre la concentración del iniciador de la formulación con que se realizó para la validación del modelo.

Es conveniente señalar que el aumento en un factor de 7.5 en la concentración de iniciador no presenta un cambio significativo con el obtenido con un factor de 2.5, y que es poco significativo si se compara con la variación

en la curva de conversión que se tiene al variar ligeramente la temperatura.

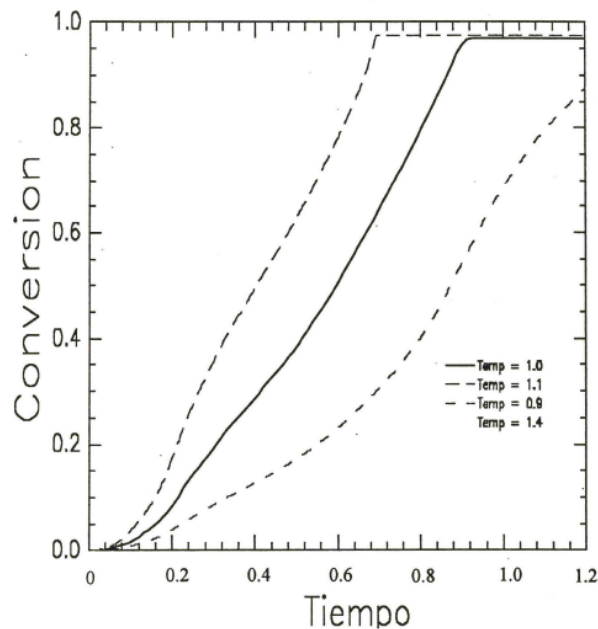


Figura 6. Curvas de conversión en el reactor SAN al variar la concentración del iniciador.

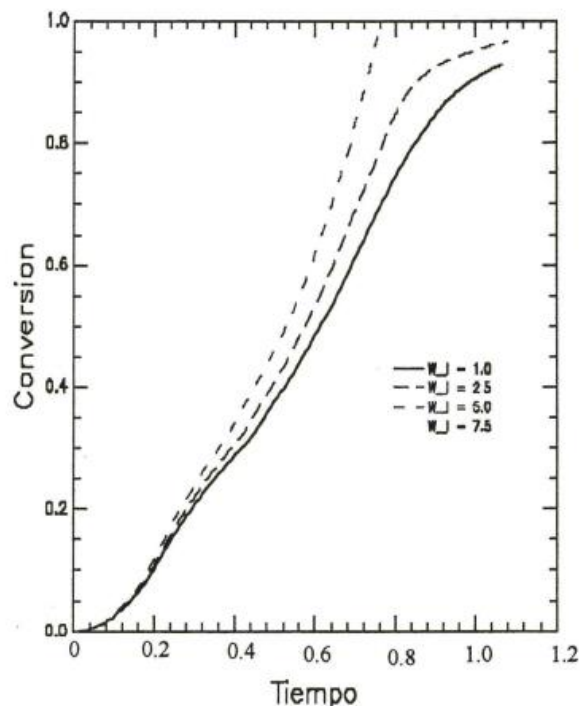


Figura 7. Efecto de la variación de la temperatura SAN sobre la conversión del SAN.

La figura 7 muestra el efecto del cambio en el programa de temperatura del reactor sobre la historia de la conversión.

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

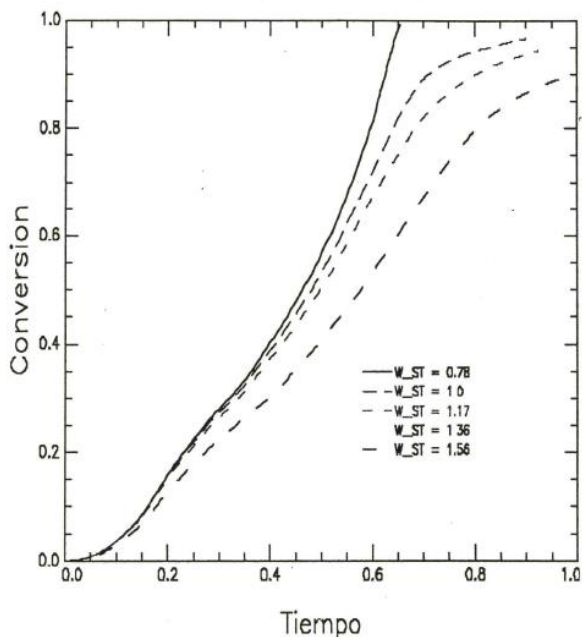


Figura 8. Curvas de conversión al variar la composición de alimentación en el reactor SAN.

La figura 8 muestra el efecto del cambio de alimentación de los monómeros sobre la historia de la conversión. La diferencia del cambio en la composición de alimentación produce una no tan marcada diferencia entre los diferentes valores de composiciones simulados. El efecto cualitativo es a mayor composición de acrilonitrilo la velocidad de polimerización es mayor, debido en este caso a una constante de velocidad de propagación de mayor magnitud a la del estireno, los mismos resultados se obtuvieron en el modelo de Lord para un reactor batch e isotérmico para este mismo sistema.

Conclusiones

Se implementó un programa de computadora con el modelo de Lord, que incluyen el efecto difusional de las cadenas poliméricas en los procesos de propagación y terminación de las reacciones de polimerización por radicales libres, para simular la historia de conversión y pesos moleculares promedio del copolímero estireno - acrilonitrilo.

La aportación de este trabajo es la aplicación y la ampliación del modelo de Lord que fueron previamente

probados obteniendo una gran reproducibilidad de los datos experimentales. La ampliación del modelo consistió en aplicarlo a un reactor de polimerización en suspensión en condiciones no isotérmicas (con un programa de temperatura) en presencia de iniciación química y el considerar la iniciación térmica que fue muy importante en la conversión y el resolver el balance de calor del reactor, que no aparece en el modelo original. La validación del modelo resultó ser correcta, al obtener una curva de temperatura muy semejante a la del proceso real. No sólo se obtuvieron tendencias adecuadas, sino que se reprodujeron satisfactoriamente los datos experimentales del proceso industrial.

El programa de simulación de copolimerización del SAN, no solo puede ser utilizado para obtener tendencias del proceso sino información confiable de la polimerización por radicales libres del reactor de polimerización en suspensión del SAN. Además, el programa es fácil de usar y puede ser utilizado por los operadores del reactor u otras personas sin importar si se tiene conocimientos del modelamiento del reactor, ya que cuenta con un menú que permite la selección de la operación a realizar y ayuda para la misma y también cuenta con una representación gráfica del proceso de las principales variables de interés del reactor al irse llevando a cabo la solución del modelo.

Referencias

- Bishop RB. (1971). *Practical Polymerization for Polystyrene*, Cahners, Boston, Massachusetts,
- Butcher J.C., Cash J.R. (1990). Towards Efficient Runge-Kutta, *Methods for Stiff Systems*, *SIAM. J. Numer. Anal.* 3, 1990, 753-761.
- Butcher J.C., (2008). *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, 2nd ed., Wiley, Chichester, West Sussex.
- Chiu W.Y., Carratt G.M., Soong (1983). Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*, 16 (3), 348-357.
- García-Rubio L., (1980). *Thesis*, Mc Master University, Hamilton Ontario, Canada.
- García-Rubio L. H., Lord M.G., MacGregor J.F., Hamielec A.E., (2013). Bulk Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile: Experimental Kinetics and Mathematical Modelling. *Polymer (Guildf)*. 1985, 26 (13), 2001.
- Gear C.W. Algorithm (1971). 407: DIFSUB for Solution of Ordinary Differential Equations [D2]. *Commun. ACM*, 14 (3), 185-190.

- Hairer E., G. Wanner, York (2010). Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems, 2nd ed., Springer, New.
- Hui A.W., Hamielec A.E. (1972). Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (3), 749–769.
- Lord M.G. (1984). M. Eng. Thesis, Mc Master University, Hamilton, Ontario.
- Luyben W.L. (1990). Process modelling, simulation, and control for chemical engineers.
- Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G. (1986). Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley & Sons.
- Mayo F.R. (1968). Free-Radical Autoxidations of Hydrocarbons. *Acc. Chem. Res.*, 1 (7), 193–201.
- Mayo F.R. (1968). The Dimerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* 90 (5), 1289–1295.
- Marten F.L., Hamielec A.E. (1982). High-Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene. I. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1), 489–505.
- Munzer M.E. (1977). Trommsdorff, "Polymerizations in Suspension," Chap. 5 in Polymerization Processes, C. E. Schildknecht, ed. (with I. Skeist), Wiley-Interscience, New York.
- Odian G. (1982). Principles of polymerization; Mc, Graw Hill.
- Sharma D.K., Soane D.S., (1988). High-Conversion Diffusion-Controlled Copolymerization Kinetics. *Macromolecules*, 21 (3), 700–710.
- Tulig T.J., Tirrell M. (1982). On the Onset of the Trommsdorff Effect. *Macromolecules*, 15 (2), 459–463.
- Tulig T. J., Tirrell, M., (1981). Toward a Molecular Theory of the Trommsdorff Effect. *Macromolecules*, 14 (5), 1501–1511.
- Vivaldo L.E., (1989). Simulación del proceso de polimerización de estireno vía suspensión, Tesis Facultad de Química UNAM.
- Vivaldo-Lima E., Hamielec A.E., Wood P.E. (1993). Auto-Acceleration Effect in Free Radical Polymerization. a Comparison of the Ccs and Mh Models." *Polym. React. Eng.* 2 (1-2), 17–85.
- Vivaldo-Lima E., Saldivar-Guerra E. (1993). Digital Simulation of Bulk and Suspension Polymerization of Styrene, Using Non-Linear Regression for Curve Fitting the Kinetic Parameters. *J. Reinf. Plast. Compos.* 12 (7), 800–812.
- Zapata-González I., Saldívar-Guerra E., Flores-Tlacuahuac A., Vivaldo-Lima E., Ortiz-Cisneros J. (2012). Efficient Numerical Integration of Stiff Differential Equations in Polymerisation Reaction Engineering: Computational Aspects and Applications. *Can. J. Chem. Eng.*, 90 (4), 804–823.