



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIERREZ

PROYECTO DE RESIDENCIA:

**“ESCALAMIENTO DE UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO
EN SOLUCIÓN”**

INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

UITZ TOALÁ CITLALI

ASESOR:

Dr. ARNULFO ROSALES QUINTERO

REVISORES:

M. C. ROCÍO FARRERA ALCÁZAR

ING. RODRIGO FERRER GONZÁLEZ

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, 10 de Enero de 2013

INDICE

Tema	Pagina
Introducción	6
Justificación	10
Objetivo.....	11
Caracterización del Área	12
Problemas a Resolver	14
Descripción de Actividades	15
Alcances y Limitaciones	17
Polímeros.....	18
Antecedentes de polimerización.....	18
Mecanismos de polimerización.....	22
Clasificación de los polímeros	27
Obtención del poliestireno.....	32
Reactores.....	35
¿Qué es un reactor?.....	35
Modo de operación.....	36
Escalamiento.....	46
Concepto de escalamiento.....	47
Método de escalamiento.....	48
Tipos de modelo de escalamiento.....	49
Criterios de similaridad.....	50
Metodología.....	58

Cinética de reacción del estireno.....	59
Resultados.....	66
Conclusión.....	69
Fuentes de Información.....	70
Anexo.....	73

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Proceso de escalamiento de manera general.....	Pág. 7
Figura 4.1 Organigrama del Departamento de Posgrado	Pág. 13
Figura 7. 1 Plástico	Pág.18
Figura 7. 2 Producción de Poliestireno.....	Pág.18
Figura 7.3 Polímero de Condensación.....	Pág.19
Figura 7.4 Polímero de Adición.....	Pág.20
Figura 7. 5 Polimerización de Etileno.....	Pág.22
Figura 8.1 Reactor SemiBatch.....	Pág.38
Figura 8.2 Reactor Flujo Pistón.....	Pág.40
Figura 8. 3 Ecuaciones de Balance.....	Pág.40
Figura 8. 4 Reactor CSTR.....	Pág.41
Figura 9.1 Reactores de diferentes tamaños con semejanza geométrica.....	Pág.52
Figura 10. 1 Esquema del Reactor.....	Pág.58
Figura 10.2 Volúmenes del reactor.....	Pág.67
Figura 10.3 diseño propuesto del reactor.....	Pág. 68

INDICE DE TABLAS

Tabla 7.1 Tipos de Polimerización	Pág.21
Tabla 7.2 Técnica Industrial para la obtención de Poliestireno.....	Pág.34
Tabla 10.1. Variables del Reactor.....	Pág.59
Tabla 10.2 Ecuaciones de Balance.....	Pág.62
Tabla 10.3 Tabla de Variables.....	Pág.64
Tabla 10.4 Parametros de las ecuaciones cineticas.....	Pág.64

INTRODUCCIÓN

El escalamiento de reactores es uno de las principales tareas de los ingenieros químicos y es un paso fundamental en la realización y optimización de plantas industriales. La actividad de escalamiento representa la síntesis del conocimiento acumulado en varias fases del desarrollo del proceso, desde el diseño de experimentos de laboratorio y la derivación de las correlaciones cinéticas, hasta los experimentos sobre dinámica de fluidos, modelado matemático, diseño y operación de plantas piloto e industriales.

El término “escalamiento” se define como “la forma de diseñar un reactor piloto o industrial capaz de replicar, por medio de una metodología estándar, los resultados obtenidos en el laboratorio”. En sí, aunque difícil de definir, es posible describir el escalamiento por medio de aquello que lo integra. El siguiente diagrama describe el proceso de escalamiento de manera general (figura 1.1)

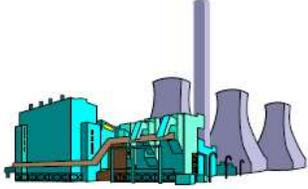
1.Planta Piloto	2. Datos de Diseño	3. Escalamiento	4. Planta Industrial
	<p>Ec. de diseño:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) $v(C_o, x, T)$ 2) $T(T_o, x, q)$ 3) $\tau(C_o, x, v)$ 4) $V_r = \tau \cdot V_o$ 		

Figura 1.1 Proceso de escalamiento de manera general.

Las decisiones en la planta no siempre son suficientemente soportadas por una adecuada evidencia experimental, es decir, gran parte de las operaciones de planta a nivel industrial son principalmente basadas en la experiencia. A partir de estas observaciones, se puede crear una definición de escalamiento más amplia, como una mezcla del saber cómo (*know how*), ideas innovadoras, metodologías estándar y criterios básicos con un ligero sentido empresarial.

Respecto a los reactores químicos, como núcleo de los procesos, no hay una regla general ni un procedimiento sencillo para lograr los objetivos del escalamiento. Las razones son varias:

- Los parámetros son propios del sistema reactivo. A menudo, la cinética es cubierta por los fenómenos de transporte y dinámica de fluidos al punto que algunas veces no tienen relevancia para el proceso.
- Es posible utilizar diferentes aparatos para la misma reacción y las reacciones pueden llevarse a cabo en diferentes fases: solución, suspensión, lecho fijo, lecho de goteo, lecho fluidizado, columnas de destilación y de extracción.
- Mecanismos de transporte como Nu , Re , Pr y Gr .

En México la producción de polímeros, al igual que el consumo interno, han mantenido un crecimiento constante durante los últimos años, lo que habla de un mercado atractivo para las empresas del sector.

En el mercado los plásticos son los polímeros más importantes, más que los hules, las fibras y las pinturas. Los plásticos tienen una amplia gama de propiedades y son muchos los materiales y los métodos de fabricación que satisfacen estos requisitos. La principal característica del uso de plásticos es la versatilidad. El poliestireno al igual que el resto de los polímeros se caracteriza por su flexibilidad y estabilidad.

2. JUSTIFICACIÓN

Este proyecto se realizará con el fin de obtener un criterio de discernimiento en los efectos generados por el escalamiento del reactor en cuanto a la eficiencia y rendimiento del reactor por lotes en solución.

El poliestireno es uno de los polímeros más importantes por su versatilidad, debido a la globalización del mercado y a la falta de tecnología en México se ha presentado en los últimos años una invasión de nuestros mercados de productos extranjeros de mala calidad. Por ello es importante construir un reactor de polimerización a nivel laboratorio para estudiar los efectos de los parámetros como la viscosidad, la temperatura, el tiempo de residencia, etc. en las características que se le proporciona al polímero.

A partir de este análisis, se puede crear una definición de escalamiento más amplia y conocer los efectos que este trae consigo debido a que no todos los números Nu , Re , Pr y Gr pueden mantenerse constantes durante el escalamiento.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Determinar un método de escalamiento para un reactor por lotes de polimerización en solución para estireno.

3.2 Objetivos Específicos

- ✦ Definir los parámetros cinéticos para la polimerización de estireno en solución.
- ✦ Diseñar el reactor Batch y calcular la capacidad de la chaqueta.
- ✦ Construir el reactor Batch.

4. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA

El proyecto se realizó en el Instituto Politécnico Nacional (Anexo 1) en la sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME), Unidad Azcapotzalco.

En la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica se cuenta con una biblioteca donde se puede obtener la información bibliográfica necesaria para el estudio del tema.

En dicha sección se realizó el estudio, análisis, organización de la información recopilada sobre los reactores, métodos de escalamiento, procesos de polimerización y los diferentes medios en los que se realiza este proceso.

Además se identificaron los posibles efectos que puedan limitar el escalamiento del reactor Batch en los procesos de polimerización tales como: las características del producto, la eficiencia, rendimiento del reactor, entre otros.

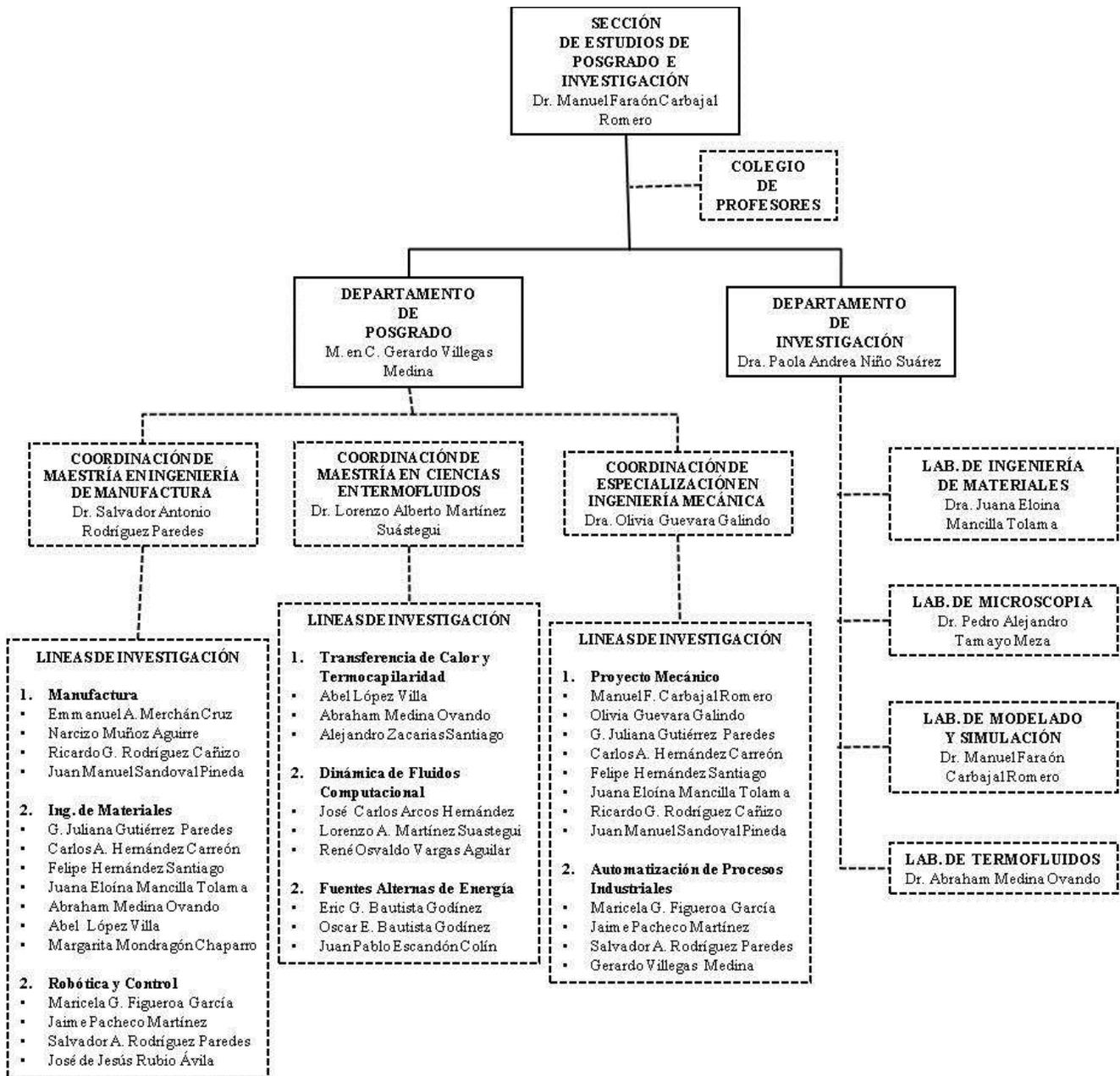


Figura 4.1 Organigrama del Departamento de Posgrado

5. PROBLEMAS A RESOLVER

Se pretende obtener información de los efectos que el escalamiento causa y las características del producto que pueden ser afectados al escalar a una escala mayor o menor. La elección del método más adecuado trae consigo menores costos de producción, mejor calidad de producto, mayor eficiencia y rendimiento del reactor.

- Obtener una cinética basada en literatura.
- Definir su capacidad para su posterior escalamiento.

El proyecto se llevará a cabo bajo el siguiente cronograma de actividades:

Actividad	Semana															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Recopilación de información	■	■	■													
Programación en Fortran			■	■	■	■										
Interpretación y Análisis de Resultados							■	■	■							
Transcripción de datos obtenidos (Word)										■	■	■	■			
Reporte Final														■	■	■

- ❖ Recopilar toda la información posible acerca la polimerización en un reactor por lotes y el escalamiento del mismo.
- ❖ Programación en Fortran: Se programaran las condiciones a las cuales se el reactor será operado para la obtención de estireno por medio del proceso de polimerización observándose los efectos que las condiciones de operación y el tamaño en escala pueden tener en la eficiencia y el rendimiento del reactor por lotes.
- ❖ Transcripción de datos obtenidos (Latex): Se realizara la transcripción de bibliografía y resultados en el programa Latex para presentar la información de manera ordenada y directa con el investigador y hacer las correcciones que él investigador señale.

- ❖ Interpretación y Análisis de Resultados: Se realizará la interpretación de los datos obtenidos en Latex y se analizarán.
- ❖ Conclusiones y Observaciones: Se anotaran los resultados obtenidos y se concluirá si los objetivos esperados fueron alcanzados satisfactoriamente.

6. ALCANCES Y LIMITACIONES

En este trabajo se definirán los parámetros de diseño del reactor basado en literatura, presentándose como resultado el diseño de reactor y su construcción para un trabajo posterior.

7. POLIMEROS

7.1 Antecedentes de Polimerización

La ciencia de los polímeros nació a raíz de la necesidad de elaborar y entender los nuevos tipos de plásticos, fibras, adhesivos y cauchos. Hoy en día una gran parte de los químicos y de los ingenieros químicos se hallan involucrados en algún aspecto de la ciencia o de la tecnología de los polímeros.

Los polímeros son importantes puesto que su campo de aplicación es muy amplio y son de uso cotidiano. Actualmente la producción de plásticos en México es de 4, 242, 000 toneladas anuales y va en aumento.

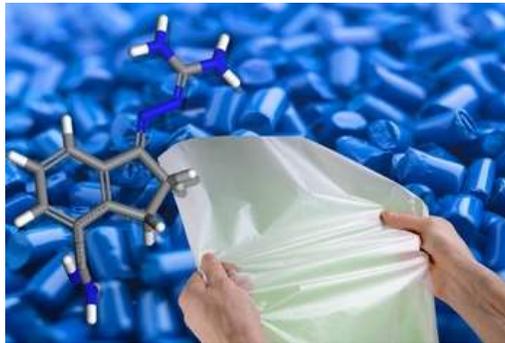


Figura 7. 3 Plástico

En el caso del poliestireno su producción actual en México es de 325,000,000 de toneladas anuales.



Figura 7. 4 Producción de Poliestireno

7.1.2 ¿Qué es un Polímero?

La palabra *polímero* se deriva del griego *poli* y *mero*, que significan mucho y partes respectivamente [1]. Los polímeros son macromoléculas acumuladas por la unión de moléculas mucho más pequeñas. Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar moléculas de polímero se denominan monómeros, y las reacciones mediante las cuales se unen se denominan polimerización.

La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina unidad repetitiva.

7.1.3 Tipos de Polimerización

El proceso de polimerización fue clasificado por Flory [3] y Carothers [2] en dos grandes grupos:

- ✚ **Los polímeros de condensación o polímeros de crecimiento por pasos o etapas** se obtienen mediante la condensación entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional más grande. En una polimerización de condensación, cualquiera de las dos moléculas pueden reaccionar. Por ejemplo, un poliéster se forma por reacciones de condensación entre monómeros bifuncionales, con la eliminación de agua.

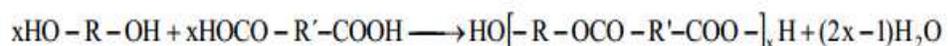
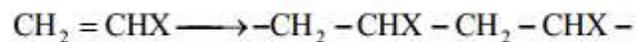


Figura 7.3 Polímero de Condensación

✚ **Los polímeros de adición** se obtienen a partir de la adición rápida de una molécula a una cadena de polímeros en crecimiento, en las cuales el portador de la cadena puede ser un catión, anión o una sustancia reactiva con un electrón inapareado llamado radical libre. El radical libre es capaz de reaccionar con el monómero de vinil, abrirlo y añadirse a este, dejando un electrón inapareado.

En un muy el rato (por lo general unos segundos o menos) muchos monómeros más se añaden sucesivamente a la cadena creciente. Finalmente dos radicales libres reaccionan para aniquilar la actividad de crecimiento de cada uno y formar uno o varios polímeros moleculares. Uno de los polímeros de adición más frecuentes es el estireno. El grupo más importante de polímeros de adición incluye aquellos derivados de monómeros de vinilo insaturados:



7.4 Polímero de Adición

Tabla 7.1 Tipos de Polimerización

Pol. Condensación	Pol. Adición
Su crecimiento tiene lugar entre monómeros, oligómeros o polímeros.	Su crecimiento es producido por sucesivas adiciones de monómeros a la cadena polimérica.
Grado de polimerización de bajo a moderado	Grado de polimerización muy alto
Monómero consumido rápidamente	Monómero consumido relativamente lento.
Peso Molecular (Mw) aumenta suavemente	Peso Molecular (Mw) aumenta rápidamente
No es necesario un iniciador	Necesita etapa de iniciación
No existe etapa de terminación. Centros activos agotados	Existen etapas de propagación y terminación.
La velocidad decrece para estabilizarse	Los mecanismos de Iniciación y propagación pueden ser diferentes.
Cualesquiera de las especies moleculares presentes en el sistema pueden reaccionar entre si.	La velocidad aumenta inicialmente conforme se generan los iniciadores; después se mantiene constante.
La polimerización solo tiene un proceso cinético.	Solo el monómero y las especies propagantes pueden reaccionar entre si.
El monómero se consume totalmente ya al comienzo de la reacción restando menos del 1 % al final.	La reacción tiene un mínimo de procesos cinéticos.
La velocidad de reacción es máxima en el comienzo y disminuye con el tiempo.	La concentración del monómero disminuye gradualmente durante la reacción.
Largo tiempo de reacción es esencial para obtener cadenas largas de polímero, las cuales se alargan durante la reacción.	La velocidad de reacción aumenta con el tiempo hasta alcanzar un máximo, en el que permanece.
La composición química porcentual del polímero es diferente de la del monómero que lo origina.	Polímeros de cadena largas se forman desde el inicio de la reacción, y no se alteran con el tiempo.
	La composición química porcentual del polímero es igual que la del monómero que lo origina.

7.2 Mecanismos de Polimerización

Los mecanismos de polimerización son:

- ✚ Mecanismo por radicales
- ✚ Mecanismo Anionico
- ✚ Mecanismo Cationico
- ✚ Mecanismo con estereoquímica controlada

7.2.1 Polimerización por Radicales Libres

Una reacción que, como su nombre lo indica, se inicia por radicales libres. En una reacción en cadena. Los electrones π del doble enlace de una molécula de monómero se juntan a los electrones π del doble enlace de otra molécula de monómero. En la figura 7.3 se ejemplifica la polimerización por radicales libres del etileno.

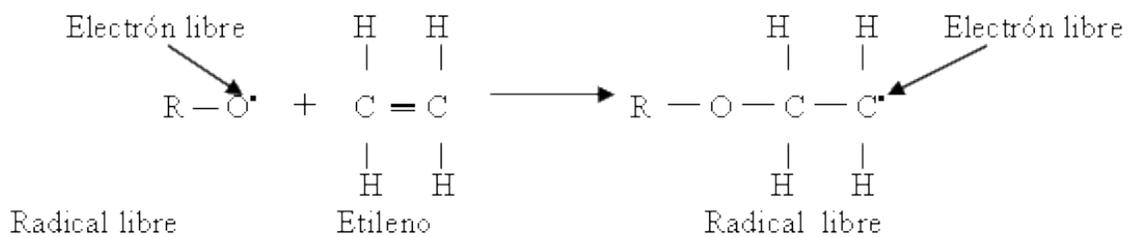


Figura 7. 5 Polimerización de Etileno

7.2.1.1 Formación de los radicales:

La formación de radicales libres se da en dos formas:

1. Por homólisis, es decir, separación de una sola unión química
2. Por transferencia de un electrón mediante una reacción Redox

Un radical libre es una molécula o una parte de molécula en donde uno o varios átomos, tiene electrones de valencia desapareados. No están cargados eléctricamente. La forma como se descomponen algunos compuestos para la formación de radicales es variable, así se tiene:

- a) **Descomposición térmica.** Es la más frecuente en polimerización industrial por radicales: ciertos compuestos orgánicos se descomponen en radicales por acción del calor.
- b) **Descomposición fotoquímica.** La fotólisis de los metales alquilados y del iodo alquilado puede dar radicales libres.
- c) **Descarga eléctrica.**
- d) **Reacción de los metales con halogenuros orgánicos.**

El mecanismo de la polimerización por radicales está dividido en tres etapas:

- ✚ **Reacción de iniciación:** en donde se forma un radical libre e inmediatamente se produce la fijación de una primera molécula de monómero.
- ✚ **Reacción de propagación:** el crecimiento de las cadenas se efectúa por fijación sucesiva del monómero sobre los centros activos.
- ✚ **Reacción de terminación:** el crecimiento de los radicales se detiene por combinación de los radicales entre ellos mismos.

A estas tres reacciones conviene añadir una reacción que puede ocurrir: la reacción de transferencia que es de hecho un desplazamiento de radicales.

Una polimerización por radicales se puede resumir como:

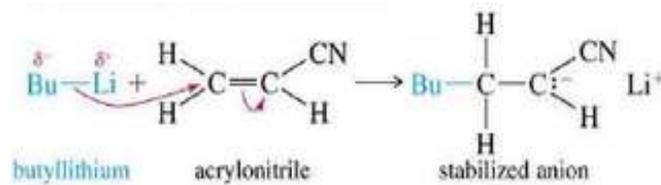
- Iniciación: $I \xrightarrow{k_d} 2R$
- Propagación $R + xM \xrightarrow{k_p} P$
- Terminación:
 - Adición $P_x + P_y \xrightarrow{k_t} P_x - P_y$
 - Disminución $P_x + P_y \xrightarrow{k_t} P_x - H + P_y$
- Transferencia $P_z + A - H \xrightarrow{k_{tr}} P_z - H + A$

El estudio teórico de la polimerización por radicales es posible solamente con la ayuda de ciertas hipótesis que podemos justificar en la mayoría de los casos con la experimentación.

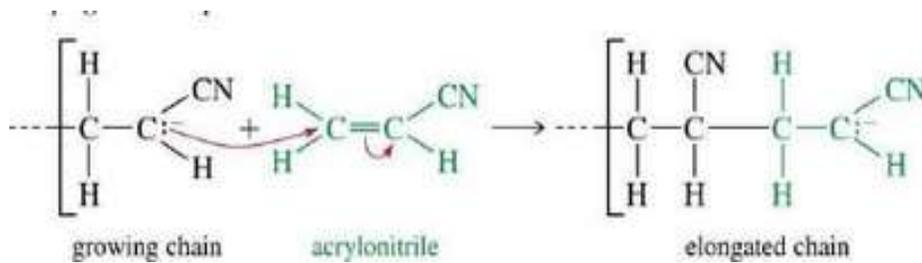
7.2.2 Mecanismo Aniónico

El proceso está favorecido para vinil-olefinas con grupo electroattractor del tipo $C\equiv O$, $C\equiv N$, o NO_2 . El iniciador es un reactivo de Grignard o un organolitico.

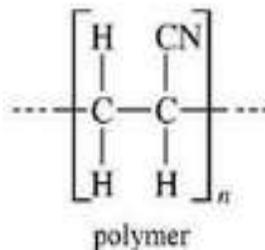
✚ Iniciación: El iniciador se adhiere al monómero para formar al anión.



✚ Propagación: Otra molécula de monómero se adhiere a la cadena.



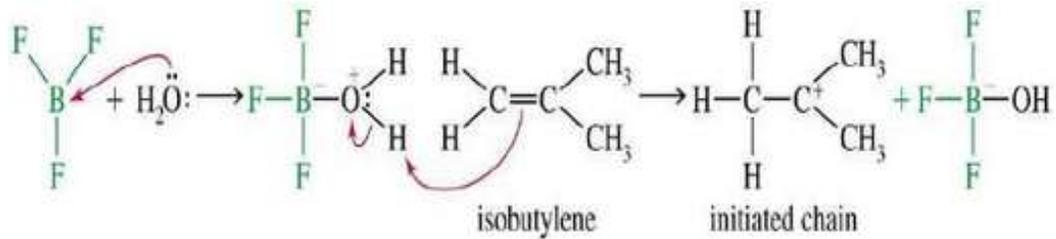
✚ Terminación: Se forma el polímero.



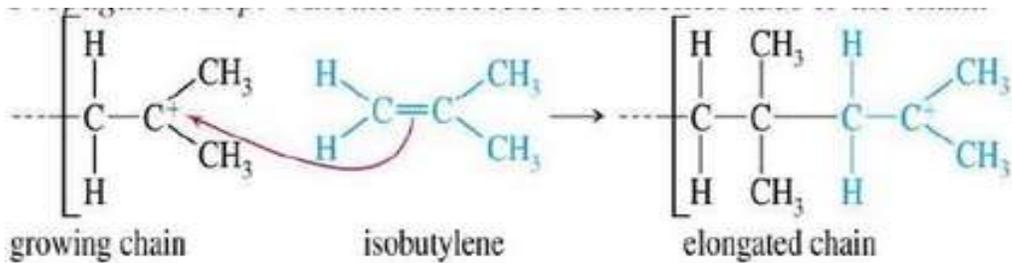
7.2.3 Mecanismo Cationico

Las olefinas se tratan como una especie ácida, el intermedio o especie activa debe ser un carbocatión. La imagen describe los pasos que sigue el mecanismo Cationico. Mecanismo de polimerización catiónico.

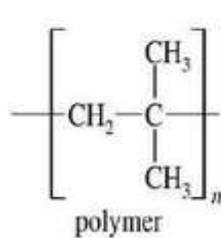
✚ **Iniciación:** El catalizador protona al monómero, iniciando la cadena.



✚ **Propagación:** Otra molécula de monómero se adhiere a la cadena.



✚ **Terminación:** Finalmente se forma el polímero.



7.3 Clasificación de los polímeros según la técnica industrial

Los medios de polimerización pueden llevarse a cabo en diferentes maneras según la naturaleza del monómero y el uso que vaya a tener el polímero. Estos medios se clasifican en sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos.

7.3.1 Sistemas Homogéneos

7.3.1.1. Polimerización en masa

La polimerización en masa es practicada en la fabricación de los polímeros de condensación en reacciones son ligeramente exotérmica, la mayor parte de la reacción tiene lugar cuando la viscosidad de la mezcla es todavía lo bastante baja para permitir con facilidad el mezclado, la transferencia de calor y la eliminación de las burbujas. Ejemplos de esta son polimetacrilato de metilo, polímeros vinílicos, policloruro de vinilo entre otros.

7.3.1.2 Polimerización en Disolución

La polimerización de los monómeros en disolución es ventajosa desde el punto de vista de disipación de calor y su control, pero presenta dos grandes desventajas:

La elección del disolvente debe ser cuidadosa para evitar la transferencia de cadena, el polímero debe utilizarse preferentemente en disolución, ya que la eliminación completa del disolvente de un polímero frecuentemente puede ser impracticable. Ejemplo de esta son el poliacetato de vinilo.

7.3.2 Sistemas Heterogéneos

7.3.2.1 Polimerización en masa

Los monómeros líquidos se polimeriza al reaccionar con calor y en presencia del iniciador conveniente pero en ausencia de disolvente. El medio reaccionante se hace cada vez más viscoso y puede solidificarse. A partir de cierto grado de polimerización el polímero insoluble en el monómero, se precipita.

Este procedimiento proporciona polímeros muy puros pero muy polidispersos, esto es debido a que la masa al hacerse más viscosa dificulta la agitación y el calentamiento uniforme.

Este método se emplea para obtener directamente polímeros con la forma de un molde. Con los monómeros de bajo punto de ebullición, la polimerización en masa se realiza en algunos casos bajo presión. Algunos ejemplos de esta son poliacrilonitrilo, policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno y policlorotrifluoretileno.

Algunas ventajas que presenta este método son:

- ✚ No se utiliza disolvente.
- ✚ Obtención de polímeros de alto grado de pureza.
- ✚ Se obtienen polímeros en forma de molde.

Las desventajas son:

- ✚ El medio reactivo puede solidificarse.
- ✚ Los polímeros son muy polidispersos.
- ✚ Dificultad en la agitación y el calentamiento uniforme.
- ✚ Reacciones de carácter explosivo.

7.3.2.2 Polimerización en suspensión

El monómero se dispersa en un medio acuoso en pequeñas gotas, utilizándose como únicos aditivos un estabilizador que impide la coalescencia de las gotas y un agente tenso activo que regula su tamaño.

Dado que el iniciador debe ser soluble en las gotas del monómero. Se utilizan principalmente peróxidos orgánicos. El polímero se obtiene en forma de perlas fáciles de lavar que retienen pocas impurezas debido a su pequeña superficie específica, y por medio del electrolito fuerte se elimina el agente tenso activo.

Este método se utiliza para preparar polímeros vítreos como el poliestireno, el polimetacrilato de metilo, el policloruro de vinilo, el policloruro de vinilideno y el poliacrilonitrilo.

Algunas ventajas de este método son:

- ✚ Solo se utiliza un estabilizador.
- ✚ El tamaño se mantiene regulado.
- ✚ Se facilita la eliminación de calor.
- ✚ Retención de pocas impurezas debido a su superficie específica.

Las desventajas que presenta el método son:

- ✚ El iniciador debe ser soluble en el monómero.
- ✚ Se necesita eliminar al agente tenso activo

7.3.2.3. Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión, este proceso tiene como ingredientes principales al agua, un monómero de baja solubilidad, el iniciador soluble en agua y un tenso activó, creándose una fase rápidamente.

Este método presenta la ventaja de sustituir por agua los disolventes costosos utilizados como medios de dispersión [4]. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan y eventualmente en presencia de coloides protectores, reguladores de tensión superficial, pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso [5].

La iniciación de la polimerización está localizada en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotas del monómero. El crecimiento de las cadenas tiene lugar, en el interior de las gotas monómero polímero. Existe una disminución regular del volumen de las gotas del monómero, mientras que aumenta el volumen de las del polímero. Ejemplo de este método es el Latex.

Las Ventajas que presenta este método son:

- ✚ Sustituir por agua los disolventes costosos.
- ✚ Las partículas de polímero crece muy rápido.
- ✚ La velocidad de polimerización es constante.

Sus desventajas son:

- ✚ Se utilizan agentes emulsificantes.
- ✚ Polímeros difíciles de separar de las impurezas.
- ✚ Se añaden cantidades bastante importantes en el medio reaccionante.

La reacción de polimerización ocurre principalmente en tres etapas:

Etapa I: Se lleva a cabo la formación de partículas y gotas de monómero, de tenso activo (siempre y cuando las micelas estén por debajo de la concentración crítica, CMC) y partículas precursoras (una partícula pequeña, coloidalmente inestable que propague el crecimiento, coagulación y adsorción del tenso activo que con el tiempo crece a un coloide y a una partícula estable "madura").

Etapa II: Se produce después de la culminación de formación, durante este período las partículas maduras de látex están presentes; la densidad numérica de partículas (N_p , el número de partículas por unidad de volumen de la fase continua) se mantiene constante y las partículas crecen por propagación en la presencia de las gotas de monómero. Como la difusión de monómeros a partir de una gota a una partícula es rápida en la escala de tiempo de polimerización, las gotas actúan como almacenes de monómero que aseguran la concentración constante de monómero dentro de una partícula [6]. Tras el agotamiento de las gotas de monómero la etapa III inicia.

Etapa III: Comienza cuando el monómero restante contenido dentro de las partículas es polimerizado. Esto con frecuencia, corresponde a un aumento en la velocidad de polimerización encima de una cierta fracción del peso del polímero (w_p), cuando el efecto "gel" se hace presente [8, 9] la velocidad se reduce.

La polimerización por emulsión es el modo más común para obtener látex de monómeros.

7.3.2.3 Polimerización en solución

En este tipo de polimerización el polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. La polimerización de la solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige, una cantidad de disolvente bastante importante, para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado del polímero y recuperado cuidadosamente.

Este método presenta la ventaja de que se limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición bajo, se obtienen polímeros de peso moleculares muy elevados en donde la polimerización es exotérmica.

Un ejemplo de la polimerización en solución es la obtención del poliestireno.

7.4 OBTENCION DEL POLIESTIRENO

El estireno fue obtenido por primera vez en Alemania por la I.G. Farbenindustrie, en el año 1930. La polimerización del estireno puro da como resultado un sólido incoloro, rígido, frágil y con flexibilidad limitada. A este poliestireno puro se le denomina "poliestireno cristal" o "poliestireno de uso general". La temperatura de transición vítrea del poliestireno es de 95 °C, por encima de esta temperatura es más blando y puede moldearse.

El poliestireno es un termoplástico con muchas propiedades, mecánicas y térmicas razonablemente buenas, pero es ligeramente frágil y se reblandece a menos de 100 °C.

7.4.1 Estructura y Propiedades del Estireno

El poliestireno es un polímero lineal, siendo el producto comercial atáctico y por lo tanto amorfo. Los solventes del estireno son usualmente etilbenceno. El solvente es utilizado al principio para controlar la viscosidad y el tamaño del polímero deseado.

La segunda función del solvente es controlar el peso de la cadena, aunque también agentes para la transferencia son usados.

7.4.2 Polimerización.

El poliestireno se obtiene por polimerización en masa o suspensión, aunque puede ser por solución.

En la polimerización del estireno se usa usualmente al etilbenceno como solvente. El disolvente es usado en el control de la viscosidad con la cantidad determinada por la configuración exacta del reactor y el peso molecular del polímero deseado. Una función secundaria de disolvente es el control del peso molecular por transferencia de cadena, aunque otros agentes más eficaces de transferencia de cadena también se utilizan. En el reactor se ejecutan temperaturas crecientes, la temperatura de inicio es de 90°C cuando se utiliza iniciador. El control del calor de disipación y el problema de viscosidad se

resuelve mediante el uso de un disolvente de conversión, lo que limita a menos de 100 % y el aumento secuencial de la temperatura de de reacción.

La polimerización y copolimerización son frecuentemente usadas para incrementar la utilidad del estireno.

Tabla 7.2 Técnica Industrial para la obtención de poliestireno.

TIPO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Masa	<ul style="list-style-type: none"> Alto grado de pureza Requiere equipos sencillos 	<ul style="list-style-type: none"> Control de temperatura difícil. Distribución de peso molecular ancha.
Solución	<ul style="list-style-type: none"> Control de temperatura fácil. La disolución polimérica formada puede ser utilizada directamente. 	<ul style="list-style-type: none"> El disolvente causa reducción en el peso molecular y en la velocidad de reacción. Dificultades en la extracción del disolvente.
Emulsión	<ul style="list-style-type: none"> Polimerización rápida. Obtención de polímeros con alto peso molecular. Fácil control de la temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> Contaminación del polímero con agentes emulsionantes y agua.
Suspensión	<ul style="list-style-type: none"> Control de temperatura fácil. Obtención del polímero en forma de perlas. 	<ul style="list-style-type: none"> Contaminación del polímero con agentes estabilizadores y agua. Requiere agitación continua.

8. Reactores

8.1. Introducción

Las transformaciones químicas clásicas incluyen todas las que involucran interacciones entre moléculas. A nivel industrial (procesos unitarios) son las operaciones que tienen por objeto redistribuir los átomos de las especies reactivas (compuestos reaccionantes o reactantes) para formar los productos de la reacción. El lugar físico donde se llevan a cabo las reacciones químicas se denomina Reactor Químico.

8.2. ¿Qué es un reactor químico?

Un reactor químico industrial es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas como la transmisión de calor y transferencia de materia. Esta unidad procesadora está constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas y está gobernado por un algoritmo de control [10].

Los reactores químicos tienen como funciones principales [10]:

- ✚ Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes.
- ✚ Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción.

- ✚ Permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

8.3 Modos de operación

Existen diversos de tipos de reactores químicos, y cada uno responde a las necesidades de una situación en particular. Fundamentalmente las diferencias de características en los reactores tienen una influencia significativa sobre la estructura del polímero, el empleo de uno u otro tipo de reactor se basa en combinaciones específicas de cinética y propiedades del polímero deseado [12].

Los más empleados en los proceso de polimerización:

- ✚ Reactor por lotes (BR)
- ✚ Reactor Semicontinuo (SBR)
- ✚ Reactor de Flujo Pistón (PFR)
- ✚ Reactor de Tanque Agitado Continuo y por sus siglas en ingles (CSTR)

[16].

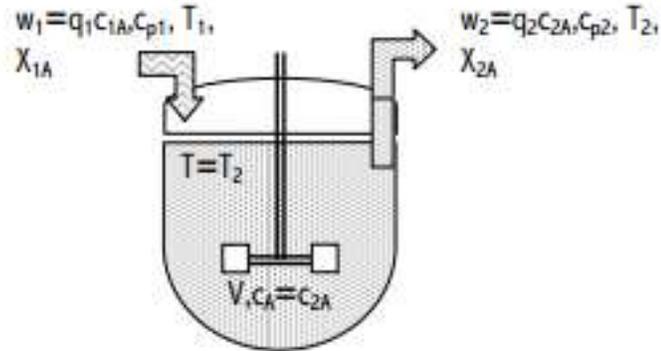
8.3.1. Reactor Semicontinuo

En los reactores SemiBatch o semicontinuo algunos de los reactivos se alimentan al reactor como una sola carga y los restantes se alimentan posteriormente, de forma gradual. La figura 1.6 muestra la imagen de un reactor SemiBatch. Este modo de operación está especialmente indicado en sistemas de reacción en los que se producen grandes variaciones de calor y cuando la capacidad de transmisión de calor es limitada y la limitación de concentración de algunos de los reactivos para controlar la velocidad de reacción de los polímeros de manera que sea posible ralentizar la velocidad de generación de calor en el caso de reacciones exotérmicas y de mantener la velocidad de consumo de calor cuando se trate de reacciones endotérmicas.

Otra situación que hace aconsejable esta clase de funcionamiento se plantea cuando la presencia de altas concentraciones puede influir sobre la formación de productos colaterales indeseables, o cuando uno de los reactivos son gases de solubilidad limitada, de forma que solo pueda alimentarse en función de su solubilidad [11]. Se escribe de manera general a un reactor semicontinuo (Figura 8.1).

La copolimerización semicontinua se hace con frecuencia en un intento de mantener una composición de copolímero razonablemente constante cuando los comonómeros son de reactividades muy variables [13]. Agregar de manera gradual el iniciador se hace a menudo para mantener el control de temperatura en una transferencia de calor limitada. Las estrategias cuantitativas para

SemiBatch pueden ser desarrolladas a través de la experimentación empírica en el banco o en escala piloto, los modelos matemáticos están disponibles y las técnicas clásicas de optimización de la trayectoria se puede usar [14, 15].



8.1 Reactor SemiBatch

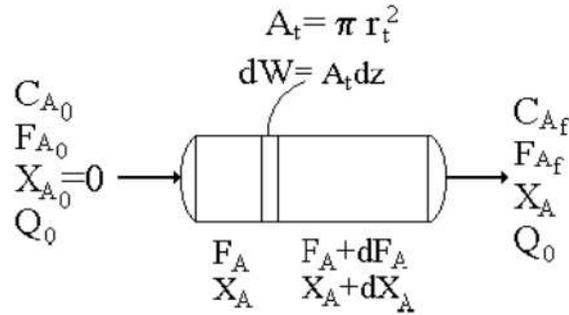
8.3.2. Reactor de Flujo Pistón

En un reactor de flujo en pistón, la concentración varia con respecto a la posición puede ser visto como un reactor CSTR individuales.

El reactor de flujo pistón se puede operar de manera continua. En a figura 1.7 se representa un reactor flujo pistón. Este proceso se ha empleado en la producción de polímeros como el poliéster y nylon donde se requiere de un alto grado de reacción para obtener un producto uniforme y bajo costo de producción [16].

Para soluciones viscosas, el utilizar un reactor tipo PFR se debe considerar los siguientes aspectos: el perfil de velocidad no es radial, la temperatura no es radial es axial, la concentración es axial, la solución del polímero cerca de la pared del tubo se moverá más lentamente que los que cerca del centro del tubo, debido a que el polímero de movimiento lento cerca de la pared permanece en el reactor más largo. Una conversión más alta agravaría el problema de la viscosidad. Estudios sobre el efecto de esta desviación del flujo en pistón en la polimerización tubular fueron hechos por Hamer y Ray [17, 18].

Los reactores tubulares se usan para llevar a cabo reacciones en fase líquida y en fase gaseosa, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial. Si dichos reactores están diseñados de manera que la razón L/D cumple con los criterios establecidos (>50 , Rase, 1977), se pueden comportar como reactores de flujo en pistón. Reactor flujo pistón (Figura 8.2).



8.2 Reactor Flujo Pistón

En un reactor de flujo en pistón la concentración varía a lo largo del mismo. No se puede suponer que la concentración es uniforme y por tanto tampoco r_j es uniforme. En el caso de la T radial no variable se puede escribir lo siguiente:

$$\frac{dt}{dz} = \frac{1}{C_p \rho} [FH_0 - FH - r_A \Delta H_{rRn}]$$

El modelo de flujo supone sólo la existencia de gradientes de concentración en la dirección del flujo (axial), siendo radialmente uniforme. En consecuencia, para un volumen suficientemente pequeño la composición puede suponerse prácticamente uniforme verificándose: $dR_A = r_A dV$. Se describen las ecuaciones que rigen al reactor flujo pistón (Figura 8.3)

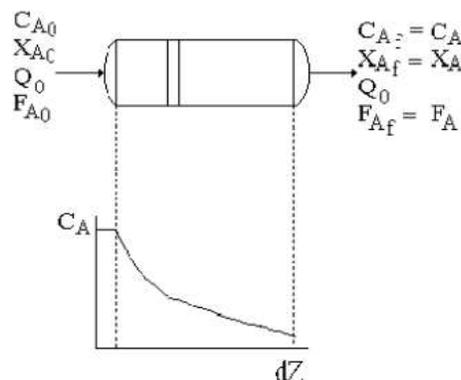


Figura 8. 3 Ecuaciones de Balance

8.3.3. Reactor de tanque agitado continuo

Los reactores CSTR (CSTR en una sola etapa o de múltiples etapas en serie CSTR) se utilizan principalmente para productos de alto volumen. La naturaleza de los resultados del sistema de reactores en los costos de procesamiento son bajos, de alto rendimiento, y en la mayoría de los casos se obtiene un producto altamente uniforme. El hecho de que la velocidad de polimerización es constante contribuirá a la homogeneidad del producto, pero puede ser eclipsado por la falta de homogeneidad inducida por la distribución del tiempo de residencia ancha, en particular para las polimerizaciones en emulsión de radicales libres. (La Figura 8.5 representa a un reactor CSTR).

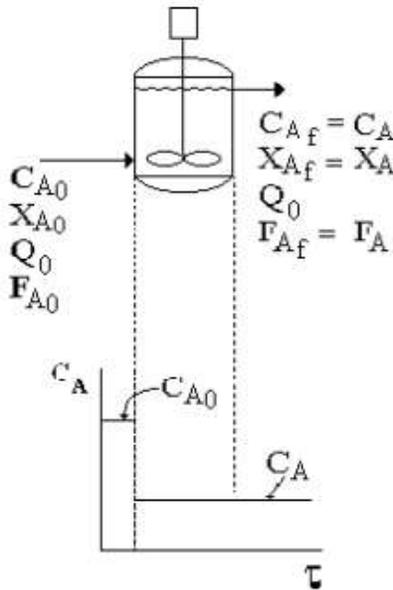


Figura 8. 4 Reactor CSTR

En los sistemas CSTR el tiempo de residencia no es flexible y, por lo tanto, no es adecuado para bajos volúmenes de producto. Debido a que la velocidad de polimerización puede variar con las condiciones de funcionamiento, un sistema

CSTR debe ser dimensionado para la velocidad de polimerización en condiciones de diseño. Una capacidad adecuada de transferencia de calor debe ser incorporada porque la mayoría de los sistemas operativos son de transferencia de calor limitada.

Las características principales de este tipo de reactores son las siguientes:

- a) La reacción química se lleva a cabo en un sistema abierto.
- b) Los reactivos y productos se añaden y descargan continuamente.
- c) Operan a régimen estable.

Algunas de las ventajas de este tipo de reactores son las siguientes:

- a) Su costo de operación es bajo comparado con el de los reactores intermitentes.
- b) Su operación es continua.
- c) Se facilita el control automático de la producción.
- d) Se tiene una sola temperatura en el sistema de reacción.

Algunas desventajas de este tipo de reactores son las siguientes:

- a) Su costo inicial es alto.
- b) Para tiempos de residencia muy grandes, su tamaño es también muy grande.

8.3.4. Reactor por lotes

Los reactores BR pueden variar en tamaño desde un BR planta piloto de 5 gal a un 30 000-gal.

Estos se construyen generalmente de acero inoxidable o, en los casos en que el ensuciamiento de las paredes con polímero es grave, puede ser glasslined [25]. Pueden ser muy instrumentado o funcionar sin controles. La eliminación del calor de polimerización se lleva a cabo haciendo circular refrigerante a través de una chaqueta o por reflujo de monómero y disolvente.

Los reactores discontinuos tienen la ventaja de ser flexibles para acomodar productos múltiples, pero sufren de la desventaja de variabilidad lote a lote. Si todos los reactivos se añaden al comienzo de la polimerización, se dice que el reactor está operando en el modo por lotes.

Cinéticamente, el significado del polimerizador por lote radica en el hecho de que todos los reactivos se añaden al comienzo de la polimerización, y nada se elimina hasta el final. Por lo tanto, la velocidad de polimerización cambia constantemente con el tiempo mientras la concentración del iniciador disminuye. En una polimerización por crecimiento en etapas, el tiempo de crecimiento de una cadena individual es de aproximadamente, el tiempo de residencia en el reactor, los efectos de las condiciones no son críticas porque todas las cadenas formadas se verán iguales.

En una polimerización por radicales libres, donde el tiempo de formación de una sola cadena es una pequeña fracción del tiempo en el reactor, se produce una reacción por lotes en la falta de homogeneidad debido a que las cadenas del polímero se forman bajo condiciones muy diferentes. Esto es especialmente significativo en la copolimerización por lotes, donde las cadenas de polímero formadas al comienzo de la reacción pueden contener un alto porcentaje del monómero más reactivo, mientras que las formadas posteriormente contienen un alto porcentaje de los monómeros restantes (menos reactivo).

Las características principales de los reactores por lotes como también se les denomina son las siguientes:

- ✚ La reacción química se lleva a cabo en un sistema cerrado.
- ✚ Todos los reactivos son cargados al reactor de inicio de la operación.
- ✚ Al final de la operación, la masa reactiva se descarga a un mismo tiempo.
- ✚ Operan en régimen inestable.

La consideración que generalmente se toma es que la concentración de cualquier especie reactiva, al igual que la temperatura y presión, es que tengan el mismo valor a un tiempo determinado en cualquier punto del reactor.

Alguna de las ventajas de los reactores por lotes son:

- ✚ Es más versátil que un reactor continuo.
- ✚ El costo inicial es menor que el de los reactores continuos.

Las desventajas que presenta son:

- ✚ El costo de operación es mayor que el de los reactores continuos.
- ✚ Requiere de ciclos de operación planificados.

9. Escalamiento

Las reacciones químicas son por lo general las etapas más significativas de los procesos, y las que deciden su viabilidad económica; la conjugación de los factores puramente económicos y los aspectos químicos y físicos del problema constituye la parte de la ingeniería más distintiva del ingeniero químico, denominada diseño de reactores químicos.

Durante el diseño de una planta de procesos químicos, se requiere una atención especial en procedimientos que involucran el escalamiento en escala ascendente o descendente que son parte del proceso de desarrollo. El desafío es encontrar el óptimo entre la química, el diseño, el EHS (medio ambiente, higiene y seguridad), el cumplimiento y factores económicos.

El proceso de escalamiento es iterativo, requiere conceptos de discriminación en la fase temprana del desarrollo del proceso. Una transferencia directa desde la escala de laboratorio a la escala industrial rara vez es factible. Es por ello que se tienen escalas tales como escala de banco, mini planta piloto, piloto planta, escala trimestre, la escala media, la unidad de demostración a menudo varían de una compañía a otra [19].

Un proceso de desarrollo requiere una buena comprensión del sistema químico en términos de cinética, termodinámica, hidrodinámica y las propiedades del producto. El factor económico se vuelve cada vez más importantes, otros

aspectos como la calidad del producto, EHS, y la productividad no debe ser olvidada.

A continuación se describen los principios de similitud geométrica, mecánica, térmica y química. Se Presentan las ecuaciones, básicas y los criterios de aplicación de estos. Se hace referencia al análisis dimensional para realizar cualquier proceso de escalamiento.

9.1. Escalamiento

El concepto de *escalamiento* parte de la propia definición de medición: Medir es asignar números a las propiedades de los objetos u operaciones, de acuerdo con ciertos criterios y reglas. El escalamiento es el proceso mediante el cual se desarrollan los criterios y las reglas de asignación numérica que determinan las unidades de medidas significativas para llevar de un tamaño dado a otro mayor o menor una operación u objeto [22].

Escalar un proceso o equipo es llevarlo de su escala de investigación (laboratorio o piloto) a escala industrial (producción).

Actualmente, la complejidad de las necesidades humanas así como el avance tecnológico hacen cada vez más complicadas las operaciones de escalamiento debido a que ya no sólo se desea escalar hacia las grandes naves industriales, sino también hacia la microescala y la nanoproducción.

El escalamiento es necesario en una Industria de procesos por tres razones principalmente:

1. Establecer la viabilidad de escalamiento del proceso.
2. Recolectar los datos del proceso de diseño necesarios para la planta.
3. Proporcionar muestras a gran escala para las pruebas.

9.2. Métodos de Escalamiento

9.2.1. Plantas Piloto

Se define como *Planta Piloto* al proceso que consiste en partes específicas ensambladas con el propósito de reproducir, a escala, procesos productivos.

En estos procesos intervienen fenómenos, simples o complejos, permitiendo el análisis de las interacciones presentes en operaciones como la termodinámica, el flujo de fluidos, la transferencia de masa y energía, el control de procesos, entre otras. El proceso facilita la posterior operación y aplicación a nivel industrial o en algún área determinada, sirve para la confrontación de la teoría (modelos) con la práctica y la experimentación en las áreas del conocimiento antes mencionadas [23].

El uso de este método tiene como propósito principalmente:

Predecir el comportamiento de una planta a nivel industrial, operando la planta piloto a condiciones similares a las esperadas. En este caso los datos obtenidos serán la base para el diseño de la planta industrial.

Estudiar el comportamiento de plantas industriales ya construidas, en donde la planta piloto es una réplica y estará sujeta a condiciones de operación previstas para la planta industrial. En este caso a la planta piloto se le llama modelo y tiene como función principal mostrar los efectos de los cambios en las condiciones de operación de manera más rápida y económica que si se realiza en la planta original.

9.3 Tipos de modelo de escalamiento

El paso fundamental en el escalamiento [24, 25] consiste en pasar los datos obtenidos en la planta piloto a un modelo que puede ser:

FENOMENOLÓGICO: Fundamentado en algunos razonamientos teóricos pero de tipo microscópico. No involucra consideraciones moleculares y permite hacer predicción en rangos o intervalos de operación no estudiados experimentalmente.

EMPÍRICO: El cual se postula sin bases teóricas y se espera solamente que ajuste la interacción entre los datos en el rango o intervalo de experimentación.

DE SIMILARIDAD: Obtenido a partir de un análisis de similaridad con respecto a analogías físicas de tipo térmico, mecánico, geométrico, químico.

El tipo de escalamiento depende tanto del proceso como la geometría en los equipos involucrados.

9.3.1 Principios de Similitud

El principio de similitud involucra el sistema físico y el tamaño de los mismos, este es uno de los principales en el escalamiento de procesos físicos y químicos.

Los sistemas físicos se caracterizan de manera general por tres características: tamaño, forma y composición; las tres variables son independientes.

El principio establece lo siguiente: La configuración espacial y temporal de un sistema físico está determinada por las relaciones de las magnitudes dentro del propio sistema y no dependen del tamaño ni de la naturaleza de las unidades en las cuales se miden esas magnitudes. Dentro de la ingeniería química son de interés cuatro tipos de similitud:

1. Similitud geométrica
2. Similitud mecánica
3. Similitud térmica
4. Similitud química

Cada una es necesaria para realizar el escalamiento de cualquier sistema.

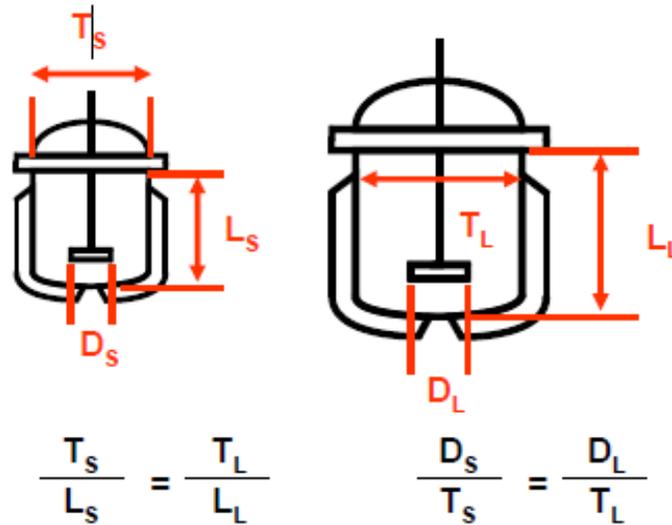
9.3.2. Similaridad Geométrica

La similaridad geométrica se define con mayor precisión en términos de correspondencia. Considerando dos cuerpos sólidos, cada uno con tres ejes imaginarios que se interceptan en el espacio a fin de ser descritos de igual forma en todos sus puntos en un mismo sistema de coordenadas. Un punto en el primer cuerpo está dado por las coordenadas x,y,z , mientras que en el segundo cuerpo un punto correspondiente está dado por las coordenadas X,Y,Z . Ambos grupos de coordenadas están relacionadas por la ecuación:

$$\frac{X}{x} = \frac{Y}{y} = \frac{Z}{z} = L$$

Donde la relación de escalamiento lineal L es constante. Estos dos puntos y todos los demás pares de coordenadas espaciales están relacionados en términos de L son conocidos como puntos correspondientes. Con esto se define que: Dos cuerpos son geoméricamente similares cuando para todo punto en el primer cuerpo existe un punto en el segundo.

El concepto de similaridad se ilustra en la figura 9.1



9.1 Reactores de diferentes tamaños con semejanza geométrica

Esto es posible cuando cada punto en el primer cuerpo puede tener más de un punto correspondiente en el segundo. Esto ocurre cuando el segundo cuerpo está compuesto por elementos idénticos múltiples geoméricamente similares al primero. No es necesario que la relación de escalamiento sea la misma en cada uno de los ejes. A continuación se presenta una definición más general acerca de los puntos correspondientes está dada por:

$$\frac{X}{x} = \mathbf{X}; \quad \frac{Y}{y} = \mathbf{Y}'; \quad \frac{Z}{z} = \mathbf{Z}'$$

donde: X' , Y' , y Z' son relaciones de escalamiento constantes pero p necesariamente iguales. La relación entre dos cuerpos en los cuales las razones de escalamiento son diferentes en diferentes direcciones de denominada similaridad distorsionada.

9.3.3 Similaridad Mecánica

La similitud mecánica presupone a la geométrica. Esta comprende en su área a las similaridad estática, cinemática y dinámica. Cada una de estas puede considerarse como una extensión del concepto de similaridad geométrica en sistemas fijos o en movimiento sujetos a fuerzas externas o internas.

9.3.4 Similaridad estática

La similaridad estática se presenta en los cuerpos sólidos sujetos a esfuerzos constantes y se define de la siguiente manera: Cuerpos geoméricamente similares, son también estáticamente similares cuando al estar sujetos a esfuerzos constantes sus deformaciones relativas son tales que permanecen geoméricamente similares. La reacción de los desplazamientos correspondientes será entonces igual a la relación de escala.

Este modelo de similaridad es interesante en el campo de la ingeniería mecánica para medir deformaciones elásticas y plásticas en cuerpos con miembros y estructuras de forma compleja.

9.3.5. Similaridad cinemática

Esta concepción tiene aplicación para sólidos o fluidos en movimiento. Como en la similaridad geométrica, se implican las tres coordenadas espaciales pero, además, se introduce en este caso la dimensión tiempo. Los tiempos se miden desde un criterio arbitrario para cada sistema y los tiempos correspondientes se

definen como aquellos para los cuales T es constante y se define como la relación de escala del tiempo:

$$T = \frac{t'}{t} \quad (\text{Ec. 1})$$

La similaridad cinemática es de especial interés ya que si dos fluidos geoméricamente similares son también cinemáticamente similares entonces los patrones de flujo son geoméricamente similares y las velocidades de transferencia de calor y masa entre los sistemas se encuentran en relación simple.

9.3.6 Similaridad dinámica

La similaridad dinámica está relacionada con las fuerzas que aceleran o retardan el movimiento de las masas dentro de sistemas dinámicos. Las fuerzas del mismo tipo que actúan sobre determinadas partículas en tiempos determinados se llaman fuerzas correspondientes. Se define de la siguiente manera: Sistemas en movimiento con similaridad geométrica son dinámicamente similares cuando las relaciones de todas las fuerzas correspondientes son iguales. Si las fuerzas que actúan en un punto dado son n tipos diferentes y se requiere que de acuerdo con la ecuación

$$\frac{F1'}{F1} = \frac{F2'}{F2} = \dots \frac{Fn'}{Fn} = \mathbf{Cte} \quad (\text{Ec.2})$$

La similaridad dinámica es de gran importancia en sistemas de flujo de fluidos para predecir caídas de presión o consumo de potencia.

9.3.7 Similaridad térmica

Esta similaridad involucra a los sistemas en los cuales se presenta flujo de calor por lo que se le introduce la dimensión de temperatura además de la longitud fuerza y tiempo. El calor puede fluir por convección, conducción y radiación y a diferencia de temperatura a tiempos correspondientes entre un par de puntos de un sistema y entre el par de puntos de otro se definen como temperaturas correspondientes. La similaridad térmica requiere que los fluidos correspondientes de calor guarden una relación constante en cada sistema. Si H_r , H_c y H_v representan cantidades de calor transferido por segundo por radiación, conducción y convección, respectivamente, para tener similaridad térmica se requiere que: $H_r'/H_r=H_c'/H_c=...H_v'/H_v=cte$.

9.3.8 Similaridad química

Esta similaridad está relacionada con sistemas que presentan reacciones químicas donde la composición varía de un punto a otro, ya sea en procesos intermitentes o continuos, en diferentes instantes. No es necesario que ambos sistemas contengan la misma composición química, sino solamente que exista una relación fija entre las concentraciones puntuales de algunos componentes de las cuales se realiza la comparación.

9.4 Criterios de similitud

Las similitudes mecánica, térmica o química entre sistemas de similitud geométrica pueden especificarse en términos de criterios cantidades éstas son adimensionales y existen dos métodos para obtenerlos cuando las ecuaciones diferenciales del modelo no se conocen uno de ellos por medio del criterio de similitud de análisis dimensional y otro en el caso de conocer las ecuaciones diferenciales del sistema, el criterio de similitud se obtiene de la misma forma diferencial.

9.4.1 Análisis dimensional

El análisis dimensional permite simplificar el estudio de cualquier fenómeno en el que se involucran magnitudes físicas. Su resultado fundamental, el teorema de Vaschy-Buckingham (teorema II), permite cambiar el conjunto original de parámetros de entrada dimensionales de un problema físico por otro conjunto de parámetros de entrada adimensionales más reducido. Estos parámetros adimensionales se obtienen mediante combinaciones adecuadas de los parámetros dimensionales y no son únicos. De este modo, mínimo se consigue:

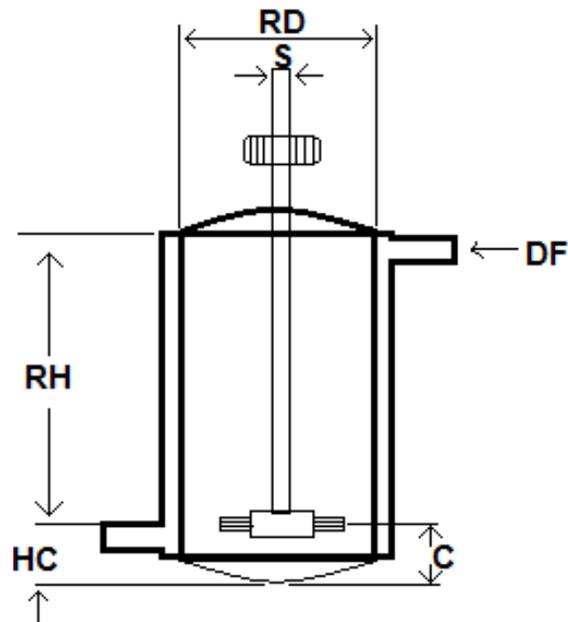
- ✚ Analizar con mayor facilidad el sistema de estudio.
- ✚ Reducir drásticamente el número de ensayos que deben realizarse para averiguar el comportamiento o respuesta de un sistema determinado.

Para reducir un problema dimensional a otro adimensional con menos parámetros, se siguen los siguientes pasos:

1. Contar el número de variables dimensionales n .
2. Contar el número de unidades básicas (longitud, masa, tiempo, temperatura, etc.) m .
3. Determinar el número de grupos adimensionales.
4. Hacer que cada número π_i dependan de $n-m$ variables fijas y que cada uno dependa además de una de las m variables restantes.
5. El número π_i contenga la variable que se desea determinar se pone como función de los demás números adimensionales.
6. El modelo debe tener sus números adimensionales iguales a las del prototipo para asegurar similitud.
7. Se determina la dependencia del número adimensional requerido experimentalmente.

10. Metodología

Muchos trabajos se han dedicado al estudio de la polimerización en solución. En este proyecto se emplea un reactor Batch con chaqueta debido a la información obtenida en bibliografía para la producción de Estireno. En la figura 1.9 se muestra el esquema del reactor Batch que se empleó en el cálculo de las dimensiones del reactor que se empleara en el proyecto.



10. 1 Esquema del Reactor

En el esquema anterior se observan las dimensiones relativas del reactor las cuales se describen en la tabla 10.1.

Tabla 10.1. Variables del Reactor

Variable	Símbolo	Dimensiones Relativas
Diámetro del tanque	RD	RD
Altura del tanque	RH	1.5 RD
Diámetro del álabe	RD B	RD/3
Diámetro de Shapt	S	RD/30
Diámetro de chaqueta	B	D/12=RD/36
Espesor del álabe	W	D/5=RD/15
Longitud del álabe	I	7D/15=7RD/195
Distancia entre el fondo y el álabe	C	H/3=1.4 RD/3
Diámetro del tubo flujo	DF	RD/13
Altura de casquete	HC	0.15*RD

10.1 Cinética de reacción del estireno

El mecanismo general de la polimerización en cadena consiste en tres pasos: la iniciación, la propagación y la terminación.

Iniciación:

Consiste en dos reacciones, donde la primera es la producción de radicales libres a través de la disociación del catalizador:



donde kd es la constante de rapidez de disociación catalítica, I es el iniciador y R^2 el radical. La segunda reacción de la iniciación es la adición del radical a la primer molécula de monómero que produce la primer cadena con radical M_1 .



Propagación:

La propagación consiste en el crecimiento de M_1 por sucesivas adiciones de moléculas de monómeros. Al adicionarse se crea un nuevo radical que es idéntico al anterior pero que ya no es una unidad de monómero sino una cadena.



En términos generales:



La propagación en la polimerización en cadena sucede rápidamente. En un punto, la propagación se detiene y termina el crecimiento.

Terminación:

La etapa de terminación ocurre por la aniquilación del radical y puede suceder en tres diferentes maneras.

Terminación por combinación:

Cuando dos radicales activos de dos cadenas distintas y en crecimiento se combinan para formar una molécula larga de polímeros.



Terminación por desproporción:

Entre dos cadenas distintas o iguales, puede producirse un proceso de desproporción obteniéndose al final dos cadenas distintas [26].



Terminación por transferencia al monómero:

Esta se lleva cuando una cadena activa transfiere su radical a una molécula de monómero, ella deja de crecer y la molécula de monómero inicia su crecimiento.



Cinética de reacción del estireno

Basándose en el esquema cinético general visto anteriormente, se ha propuesto el siguiente esquema cinético para la polimerización del Estireno tomando en cuenta la terminación por transferencia al monómero [27]:

Iniciación:



Propagación:



Terminación por transferencia al monómero.



donde $[P_j]$ es la concentración del polímero con longitud de cadena j , y $[M]$ es la concentración del monómero. En la ecuación tenemos que P_1 es el monómero activado mientras que D_j es el polímero desactivado de un número de unidades j y que no participa en ninguna reacción.

Basándonos en el esquema cinético anterior de las ecuaciones podemos escribir las ecuaciones de balance que describen el proceso considerando la tabla 1.5 de variables y 1.6 para su programación.

Tabla 10.2 Ecuaciones de Balance

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{V} (Q_i I_f - QI) - k_{dI} I \quad (\text{Ec.14})$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{V} (Q_m M_f - QM) - k_p M \lambda_0 - 3k_{dM} M^3 \quad (\text{Ec.15})$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{V} (T_f - T) + \frac{-\Delta H r}{\rho c_p} - k_p M \lambda_0 - \frac{UA}{\rho c_p} (T - T_j) \quad (\text{Ec.16})$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{Q_j}{V_j} (T_{j,f} - T_j) + \frac{UA}{\rho c_p} (T - T_j) \quad (\text{Ec.17})$$

$$\frac{dM_0}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_0^2 - \frac{Q}{V} M_0 \quad (\text{Ec.18})$$

$$\frac{dM_1}{dt} = k_{tc} \lambda_0^2 + k_p M \lambda_0 - \frac{Q}{V} M_1 \quad (\text{Ec. 19})$$

$$\frac{dM_1}{dt} = 2k_{tc}\lambda_0^2 + 5k_pM\lambda_0 - 3\frac{k_p^2}{k_{tc}}M^2 - \frac{Q}{V}M_2 \quad (\text{Ec.20})$$

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{2\text{effic } k_{dI}I + 2k_{dM}M^3}{k_{tc}}} \quad (\text{Ec.21})$$

$$Pr = k_pM\lambda_0 \quad (\text{Ec. 22})$$

$$x = \frac{M_1}{M_1 + M} \quad (\text{Ec.23})$$

$$Mn = M_{wM} \frac{M_1}{M_0} \quad (\text{Ec.24})$$

$$Mn = M_{wM} \frac{M_2}{M_1} \quad (\text{Ec.25})$$

$$Pd = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Ec.26})$$

$$(UA) = (UA_0) \frac{A}{A_0} \quad (\text{Ec.27})$$

10.3 Tabla de Variables [20]

$\bar{I} = \frac{I}{I_{f0}}$	$\bar{M} = \frac{M}{M_{f0}}$	$\bar{I}_f = \frac{I_f}{I_{f0}}$	$\bar{M}_f = \frac{M_f}{M_{f0}}$	$\bar{T} = \frac{T - T_{f0}}{T_{f0}}$
$\bar{T}_j = \frac{T_j - T_{f0}}{T_{f0}}$	$\bar{T}_f = \frac{T_f - T_{f0}}{T_{f0}}$	$\bar{T}_{j,f} = \frac{T_{j,f} - T_{f0}}{T_{f0}}$	$\bar{M}_0 = \frac{M_0}{M_{f0}}$	$\bar{M}_l = \frac{M_l}{M_{f0}}$
$\bar{Q}_l = \frac{Q_l}{Q_0}$	$\bar{Q}_m = \frac{Q_m}{Q_0}$	$\bar{Q}_s = \frac{Q_s}{Q_0}$	$\bar{Q}_t = \frac{Q}{Q_0}$	$\bar{t} = \frac{Q_0 t}{V_0}$

Tabla 10.4 Parametros de las ecuaciones cineticas [20].

<i>effic</i>	0.6^a	$\rho_j C p_j$	$4045.7048 J L^{-1} K^{-1a}$
$A_{d,AIBN}$	$5.95 \times 10^{13} s^{-1a}$	$I_f = I_{f0}$	$0.5888 mol L^{-1a}$
$E_{d,AIBN}$	$123853.658 J mol^{-1a}$	$M_f = M_{f0}$	$8.6981 mol L^{-1a}$
$A_{d,TBPP}$	$8.439 \times 10^{13} s^{-1b}$	T_{f0}	$330 K$
$E_{d,TBPP}$	$133888 J mol^{-1b}$	Q_0	$0.2625 L s^{-1a}$
A_p	$1.06 \times 10^7 L mol^{-1} s^{-1a}$	M_{wM}	$104.15 g mol^{-1}$
E_p	$29572.898 J mol^{-1a}$	M_{wMAIBN}	$164.2 g mol^{-1}$
A_{tc}	$1.25 \times 10^9 L mol^{-1} s^{-1a}$	M_{wMTBPP}	$194.2 g mol^{-1}$
E_{tc}	$7008.702 J mol^{-1a}$	a	$3.1536 \times 10^7 s year^{-1}$
V_0	$3000 L$	c_1	$1.32 \times 10^4 \$ L^{-1c}$
$-\Delta H_r$	$69919.56 J mol^{-1a}$	c_2	$1.1 \times 10^{-2} \$ g^{-1d}$
UA_0	$293.076 J s^{-1} K^{-1a}$	c_3	$7.5 \times 10^{-3} \$ g^{-1d}$
$\rho C \rho$	$1507.248 J L^{-1} K^{-1a}$		

10.3 Transferencia de calor

En el cálculo del coeficiente de calor total en el reactor por lotes se calcula tomando en cuenta la pared interior del reactor (U_{r-jw}), y la pared de la chaqueta de enfriamiento (U_{iw-j}), y para la pared de la chaqueta en el ambiente (U_{j-a}). A continuación es calculada por medio de la relación:

$$\frac{1}{U_{r-iw}} = \frac{1}{h_r} + \frac{1}{h_{f, scale}}$$

$$\frac{1}{U_{iw-j}} = \frac{1}{h_j} + \frac{1}{h_{f0}}$$

$$\frac{1}{U_{j-a}} = \frac{1}{h_{ew,es}} + \frac{d_{ew,es}}{2k_{rw}} \ln \frac{d_{ew,es}}{d_{ew,is}} + \left(\frac{1}{h_j} + \frac{1}{h_{f0}} \right) \frac{d_{ew,es}}{d_{ew,is}}$$

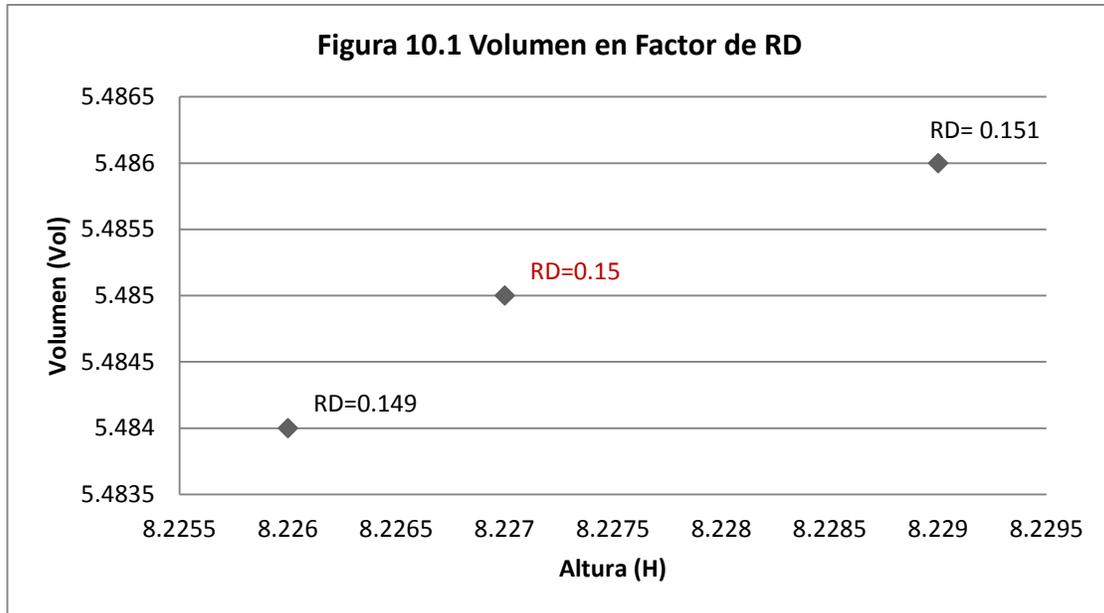
Mientras el coeficiente térmico del reactor ($h_{f, scale}$) se origina en el contacto del polímero con la pared interna del reactor, que también se encuentra a escala. Esto causa una resistencia adicional que es calculada con la siguiente ecuación.

$$h_{f, scale} = \frac{k_p}{1.410^{-7}t} = \frac{1}{h_j} + \frac{1}{h_{f0}}$$

Resultados

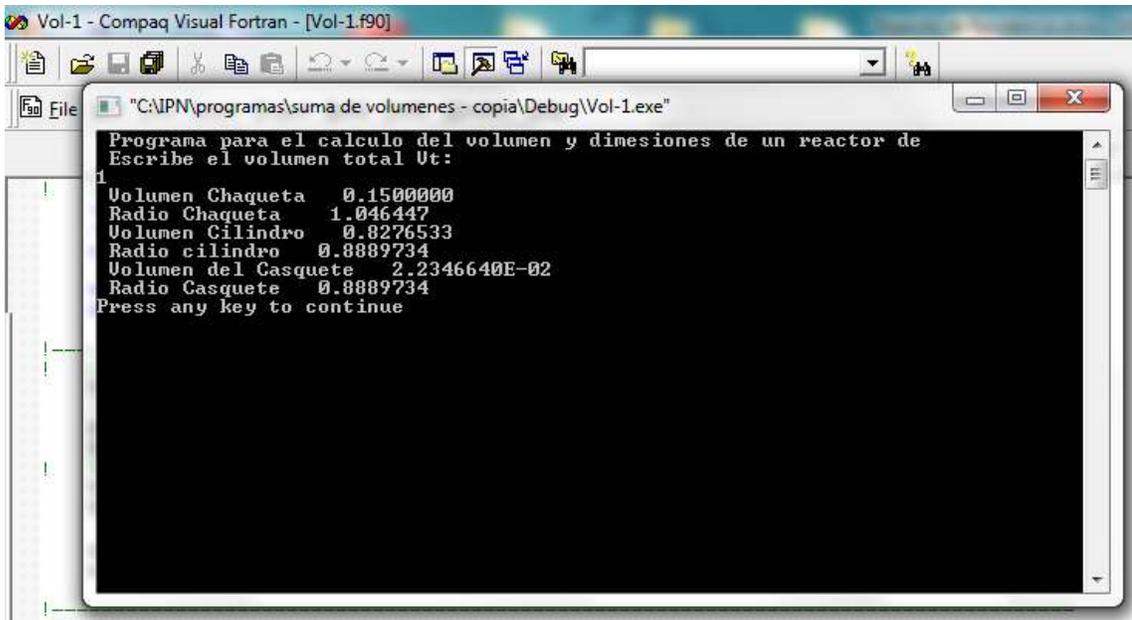
Para el cálculo de las dimensiones del reactor se aplicó la ecuación 10.1, considerando como base una capacidad de 1 litro.

$$\text{Volumen de la chaqueta} = 0.15 * \text{Volumen del Total} \quad (10.1)$$



Usando la ecuación 10.1 se grafica el volumen y se obtiene la grafica anterior y se puede observar la relación que existe entre el volumen y la altura del reactor.

Arrojando los siguientes resultados los cuales sirvieron en la construcción del reactor que se presenta en la imagen siguiente. (Figura 10.2)



The image shows a screenshot of a Windows-style window titled "Vol-1 - Compaq Visual Fortran - [Vol-1.f90]". The window contains a terminal window titled "C:\NIPN\programas\suma de volúmenes - copia\Debug\Vol-1.exe". The terminal displays the following text:

```
Programa para el calculo del volumen y dimesiones de un reactor de
Escribe el volumen total Ut:
1
Volumen Chaqueta  0.1500000
Radio Chaqueta   1.046447
Volumen Cilindro  0.8276533
Radio cilindro   0.8889734
Volumen del Casquete  2.2346640E-02
Radio Casquete   0.8889734
Press any key to continue
```

Figura 10. 2 Volúmenes del Reactor

Reactor diseñado utilizando el programa SolidWorks proyectándolo con sus vistas geométricas (figura 10.3)

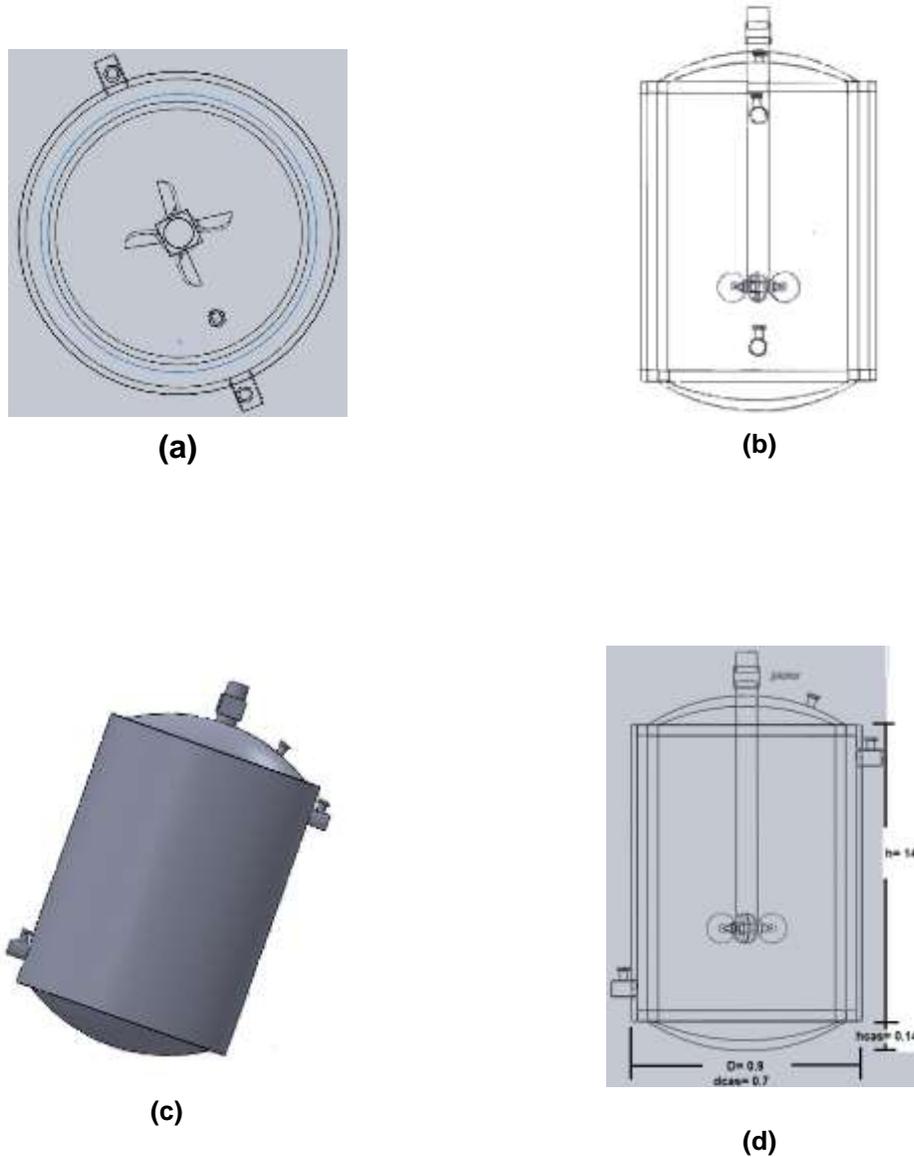


Figura 10.3 Diseño propuesto del reactor, (a) Vista superior, (b) Vista Lateral, (c) Vista Isométrica y (d) Vista con dimensiones. Medidas en cm.

Conclusión

Con este trabajo se logro diseñar el reactor de polimerización de estireno en solución, se busco información en bibliografía de las principales variables que intervienen en la polimerización, encontrando una cantidad importante de información.

Se definieron los parámetros cinéticos para la polimerización del estireno en solución, por medio de trabajos anteriores realizados para este tipo de procesos y que se describían en literatura.

Esto llevo a definir el tamaño y la capacidad del reactor que se determino en un litro para su posterior construcción a nivel laboratorio, para estudiar los efectos que trae consigo el escalamiento a nivel industrial, sus limitaciones y los efectos adversos en las características del polímero.

Al final se logro el diseño del reactor basándolo en el volumen total, volumen de la chaqueta, volumen de los casquetes a través del programa de diseño SolidWorks.

Fuentes de Información

[1] Seymour, R., Carraher, C., Negro, M.J., 2002. Introducción a la ciencia de los polímeros, Historia de los polímeros.

[2] Mark 1940 H Mark and G Stanford Whitby, eds , Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric substances, Interscience, New York, 1940.

[3] Flory 1953 Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

[4] Velazco 2003 Miguel U. Velazco, "Los Polímeros", Instituto Politécnico Nacional, México, Distrito Federal, 2003.

- [5] Thickett C.Stuart., Gilbert G.R., Shoham Y., 2008, "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms", *Polymer* 48 (2007) 6965-6991.
- [6] Morton M, Kaizerman S, Altier MW. *J Colloid Sci.* 1954;9:300.
- [7] Hawkett BS, Napper DH, Gilbert RG. *J Chem. Soc. Faraday Trans* 1981;77:2395.
- [8] Norrish RGW, Smith RR. *Nature* 1942;150:336.
- [9] Trommsdorff E, Kohle E, Lagally P. *Makromol Chem* 1948;1:169.
- [10] Denbigh,K.G., Turner,J.C.R (1990). "Introducción a la teoría de los reactores químicos", Limusa. México.
- [11] Perry,H.P., Green,w.D., (2010). "Manual del Ingeniero Químico"., McGraw-Hill. España.
- [12] McGreavy,C., (2007). "Polymer reactor engineering". McGraw-Hill. Universidad de Michigan.
- [13] Tirrell,M., Gromley,K., (1981)."Composition Control of Batch Copolymerization Reactors". *Chem. Eng. Sci.*, 36, 367375
- [14] Tirrell,M., Gromley,K., (1981)."Advanced Process Control". McGraw-Hill, New York.
- [15] Hicks,A.J., Mohan,A., Ray,H.W.,(1969)."The Optimal Control of Polymerization Reactors". *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 590597.
- [16] Schork,F.J., Deshpande,P. B., Leffew,K. W.(1993)."Control of Polymerization Reactors"., Marcel Dekker, Inc.

[17] Hamer, J., Ray, W., (1986). "Continuous Tubular Polymerization Reactors-I. A Detailed Model", Chem. Eng. Sci., 41, 3083-3093.

[18] Hamer, J., Ray, W., (1986). "Continuous Tubular Polymerization Reactors-II. Studies of Vinyl Acetate Polymerization" Chem. Eng. Sci., 41, 3095-3100.

[19] Euzen, J.P., Trambouze, P., Wauquier, J.P., (1993). "Scale-up Methodology for Chemical Processes"; Gulf Pub. Co.: Houston, TX, Paris, EAA Editions Technip.

[20] Asteasuain, M., Bandini, A., Sarmoria, C., Brandolin, A., (2006) "Simultaneous process and control system design for grade transition in styrene polymerization". Año 2006, número 61, Bahía Blanca, Argentina. Diciembre-Febrero 2006, pp. 3362, 3378.

[21] Dhanasekharan, K., Bezzo, F., Macchietto, S., (2003) "General Hybrid Multizonal/CFD Approach for Bioreactor Modeling" Aiche, J. 49, 2003, pp. 2133, 2148.

[22] Anaya, D.A., Pedroza, F.A., (2008) "Escalamiento el arte de la ingeniería química; plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina" Año/vol. 23, número 001, Enero-Junio 2008, pp. 31-39.

[23] Baasel, W.D., (1990) "Preliminary Chemical Engineering Plant Design" Van Nostrand Reinhold, 2a Ed, pp. 32-37. Nueva York, NY, EEUU.

[24] Anaya-Duran,A.,(1999) "Utilización de la información experimental para su educación en el diseño de equipo de proceso" Rev. IMIQ número5, Vol.6, pp.10-19. Nueva York. NY

[25] Nauman,E.B,(1987) "Chemical Reactor Design", Ed. Wiley, New York.

ANEXO 1

Calculo de las dimensiones del reactor por medio de la programación en fortran:

Program Vreac

Implicit none

!-----

! Programa para el calculo del volumen y dimesiones de un reactor de polimerización

! En este programa se calcula las dimensiones del reactor en base a los articulos

! Simultaneous Process and Control System design for grade trnsition in styrene

! Polymerization y Process Design and Contol.

! Elaborado Citlali Uitz Toalá

! Fecha 22 de septiembre de 2012

!-----

Integer :: i,j,k

Real(4) :: Voltot,Volchac,Volcil,Volcas

Real(4) :: rchaq,rtanq,RDchaq, RDtanq

Character(len=16) :: name

Parameter pi=3.1416

!-----

Open(15,file='variables.dat')

Open(25,file='variables2.dat')

! Leer los datos

write (*,*) 'Programa para el calculo del volumen y dimesiones de un reactor de '

write (*,*) 'Escribe el volumen total Vt:'

read (*,*) Voltot

```
write (15,*) 'Programa para el calculo del volumen y dimesiones de un
reactor de '
```

```
write (15,*) 'Escribe el volumen total Vt:'
```

```
!-----
```

```
! Calculos
```

```
Volchac=0.15*Vtot
```

```
! Radio del tanque y chaqueta
```

```
RDtanq= ((2.207075625*Vtot)/(pi))**(1.0/3.0)
```

```
RDchaq= ((3.6*Vtot)/(pi))**(1.0/3.0)
```

```
! Volumen interno
```

```
Volcil=pi*(RDtanq**3)*(0.375)
```

```
Volcas=((0.010125*(RDtanq**3))*pi
```

```
rchaq=RDchaq
```

```
rtanq=RDtanq
```

```
!-----
```

```
!Escritura
```

```
write(*,*) 'Volumen Chaqueta ', Volchac
```

```
write(15,*)' Volumen Chaqueta ', Volchac
```

```
write(*,*) 'Radio Chaqueta ', rchaq
```

```
write(15,*)' Radio Chaqueta ', rchaq
```

```
write(*,*) 'Volumen Cilindro ', Volcil  
write(15,*)' Volumen Cilindro  ', Volcil
```

```
write(*,*) 'Radio cilindro ', rtanq  
write(15,*)' Radio cilindro  ', rtanq
```

```
write(*,*) 'Volumen del Casquete ', Volcas  
write(15,*)' Volumen del Casquete ', Volcas
```

```
write(*,*) 'Radio Casquete ', rtanq  
write(15,*)' Radio Casquete ', rtanq
```

Stop

End Program Vreac