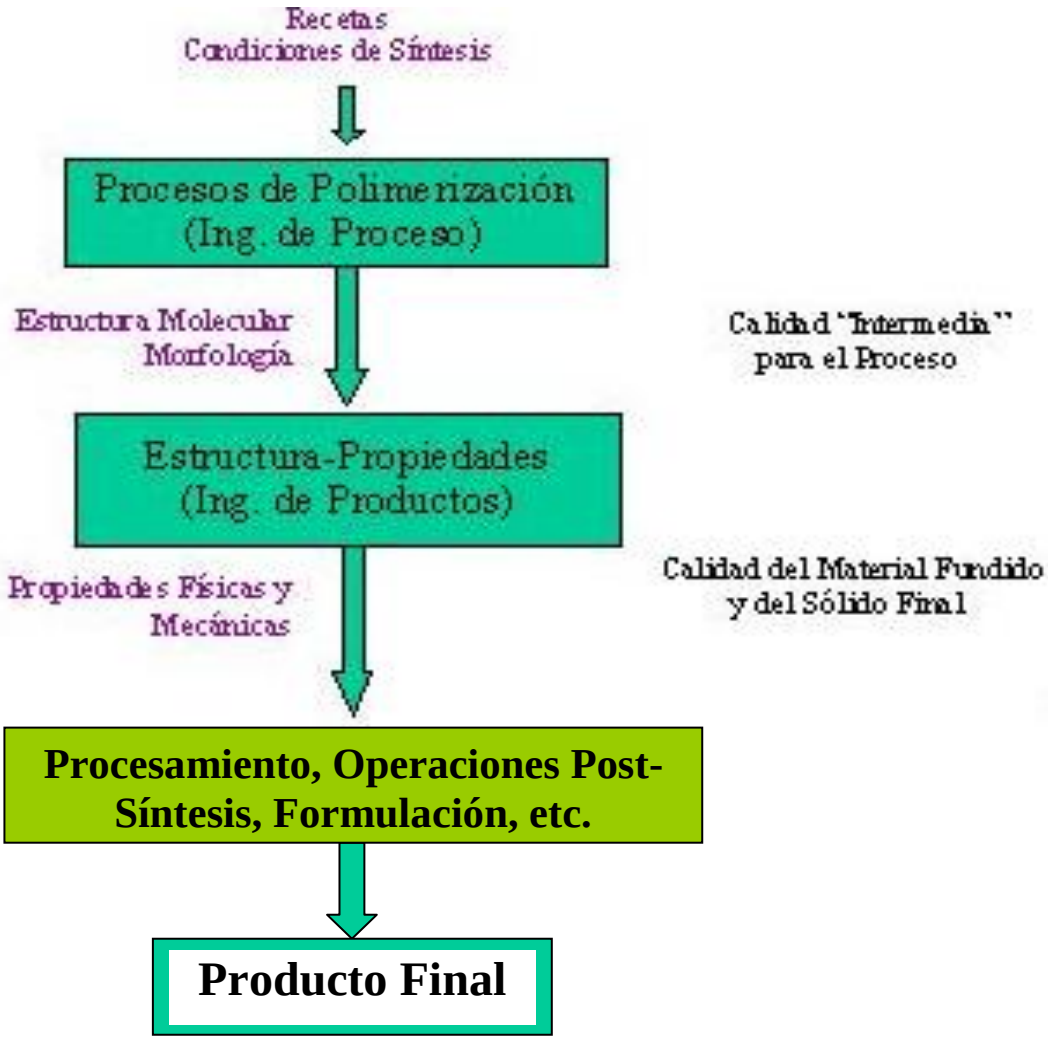
B.21) INGENIERÍA de REACTORES de POLIMERIZACIÓN

La calidad de los materiales poliméricos queda determinada fundamentalmente en la etapa de síntesis; por lo que es fundamental comprender y controlar dicha etapa.

En general, es imposible o económicamente inviable modificar la micro- o macroestructura molecular mediante procesos de post-síntesis. Estos procesos solamente se justifican en algunos casos de polímeros de altísimo valor agregado (p.ej.: funcionalización de micropartículas esféricas para uso cromatográfico o el fraccionamiento/ degradación de masas molares para producir materiales biomédicos).

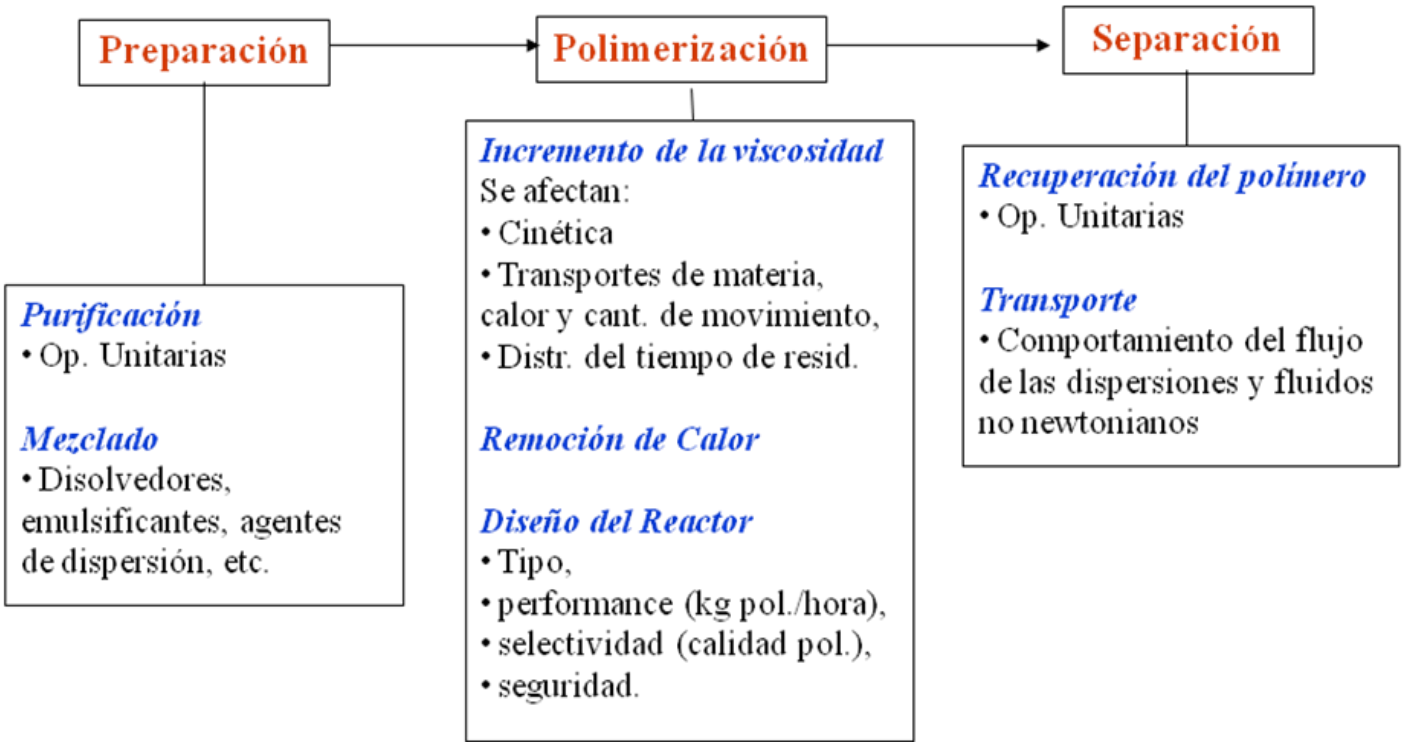
Existe una gran cantidad de variables asociadas a la polimerización y a la calidad de los productos obtenidos. Ello se debe a la naturaleza estadística de las características moleculares y a las complejas interrelaciones entre las propiedades moleculares, de procesabilidad, y de uso final.



Los modelos matemáticos ayudan a comprender y a cuantificar: a) los procesos de polimerización; b) las relaciones estructura-propiedades; c) el procesamiento y formulación; y d) las propiedades físicas del artículo final.

Proceso de polimerización y problemas ingenieriles asociados

Se distinguen 3 etapas:



Al diseñar un proceso de polimerización, se deben tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Productividad del sistema (cantidad de polímero generado/ u. tiempo y volumen de reacción);
- Selectividad (asociado a la calidad molecular, morfológica y termomecánica del polímero obtenido);
- Seguridad, dinámica y control;
- Factores económicos, etc.

Mecanismos / Procesos / Tipo de Reactores y DMMs Obtenidas

Existen muchas combinaciones posibles de tipos de mecanismos, tipos de procesos y tipos de reactores.

Mecanismos típicos de Polimerización

- Adición de monómero con terminación (ej.: pol. radicalaria convencional)
- Adición de monómero sin terminación (ej.: pol. aniónica viviente)
- Adición de polímero (ej.: policondensaciones).

Procesos de Polimerización (clasificados según el estado físico del monómero)

- Monómeros en fase líquida (caso más común):
    a. Pol. en masa
    b. Pol. en solución
    c. Pol. en suspensión
    d. Pol. en emulsión
- Monómeros en fase gas (caso de algunas poliolefinas)
- Monómeros en fase sólida (caso de algunas reacciones por pasos)

Reactores de Polimerización (clasificados según sus Distr. de Tiempos de Residencia, DTR)

- Discontinuos o “Batch” (DTR de Dirac)
- Semicontinuos (DTR controlada en alguno de los reactivos)
- Continuos:
    a. *Reactor Tanque Agitado Continuo Homogéneo en EE* (distribución ancha de tiempos de residencia).
    b. *Reactor Tubular Continuo en Flujo Pistón en EE* (distribución angosta de tiempos de residencia).

1.3.1. Monomer Solid State Polymerization (Direct SSP)

There are many monomers capable of undergoing polymerization in the solid (crystalline) state. The monomer crystals react at a temperature lower than the melting point (T_m) of both monomer and polymer (Table 1.5) under inert gas or vacuum or high pressure. In many cases, the direct SSP reactions are topotactic, and the single-monomer crystals can be converted into polycrystalline polymer aggregates, permitting the preparation of highly oriented polymers. Polyamide monomers (salts and amino acids) SSP under high pressure are discussed in Chapter 6.

TABLE 1.5. Direct PA SSP Conditions[a] and Polymerization Conversion Achieved

Polymer	Starting Material	SSP Conditions
PA 46 [45]	Tetramethylenediammonium adipate (PA 46 salt, $T_m = 190^\circ$C)	$T = 151^\circ$C, $t = 7$ h, $p = 0.37$
PA 66 [45]	Hexamethylenediammonium adipate (PA 66 salt, $T_m = 192^\circ$C)	$T = 151^\circ$C, $t = 7$ h, $p = 0.27$
PA 610 [45]	Hexamethylenediammonium sebacate (PA 610 salt, $T_m = 171^\circ$C)	$T = 138^\circ$C, $t = 9.5$ h, $p = 0.12$
PA 126 [46]	Dodecamethylenediammonium adipate (PA 126 salt, $T_m = 151$–152°C)	$T = 138^\circ$C, $t = 14$ h, $p = 0.90$
PA 1210 [45]	Dodecamethylenediammonium sebacate (PA 1210 salt, $T_m = 138^\circ$C)	$T = 126^\circ$C, $t = 8$ h, $p = 0.25$
PA 6 [47]	ε-Aminocaproic acid ($T_m = 210$–212°C)	$T = 170^\circ$C, $t = 12$ h, $p = 0.98$

[a] T, reaction temperature; t, time; p, polymerization conversion.

Despite its laboratory scale, direct SSP presents considerable practical interest, since polymerization occurs from the beginning in the solid state, and consequently, all the problems associated with the high temperatures of melt technology (e.g., energy consumption and polymer degradation) are avoided.

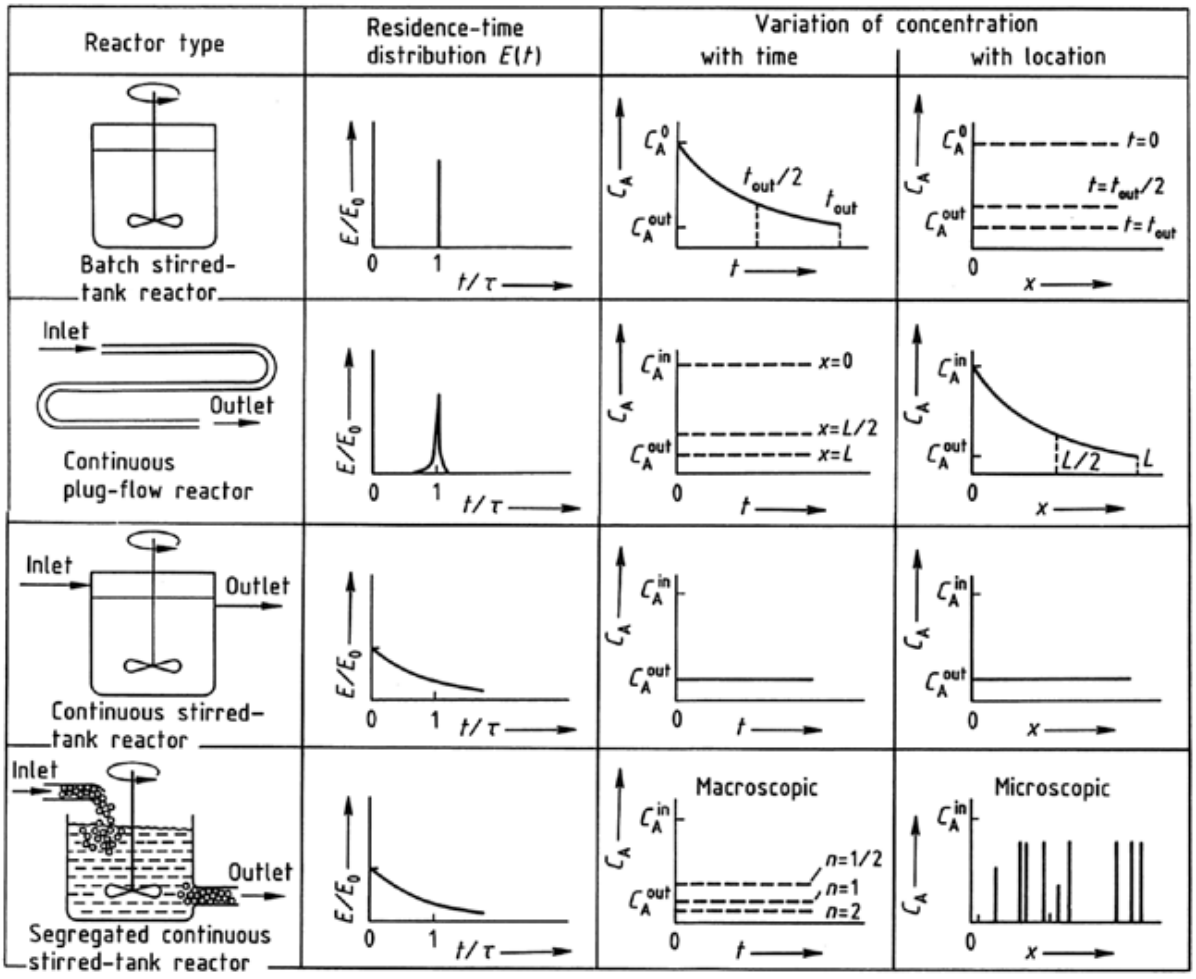
Ordenamiento de reactores ideales según sus distribuciones de tiempos de residencia (DTR)

Un reactor "batch" homogéneo y perfectamente agitado (RBH) equivale a un reactor tubular continuo homogéneo en flujo pistón operando en el estado estacionario (RTFP); donde el tiempo en el RB equivale a la distancia en el RTFP.

Un reactor tanque agitado continuo homogéneo operando en el estado estacionario (RTACH) exhibe una DTR muy ancha (cuyo valor medio depende del caudal y del volumen de reacción) y concentraciones fijas tanto en el tiempo como en el espacio.

En un reactor tanque agitado continuo segregado (RTACS), existe segregación de las concentraciones en el tiempo y en el espacio pero sin modificar la DTR con respecto al RTACH equivalente. La segregación puede ser intrínseca al proceso (p. ej., una emulsión) o debida a una pobre agitación.

Un tren de reactores continuos homogéneos del mismo volumen total que un único RTACH posee una DTR intermedia entre el RBH y el RTACH. Idem con los reactores semi-continuos (no mostrados en la figura).



E/E_0 = mass fraction of the material throughput traversing the reactor with a residence time between t and $t + dt$;

C_A = concentration of component A; t = time; $\bar{t}$ = mean residence time; x = spatial coordinate; L = reactor length; n = order of the reaction

Efectos del tipo de mecanismo, del tipo de reactor y del tipo de proceso (homogéneo/ heterogéneo) sobre las DMMs obtenidas

Hay 9 combinaciones básicas (el RB y el RTFP se consideran del mismo tipo).

Reaction	Reactor		
	Continuous plug flow (CPFR) or batch (BR) reactor	Homogeneous continuous stirred-tank reactor (HC-STR)	Segregated continuous stirred-tank reactor (SCSTR)
1. Monomer coupling with termination (e.g., radical polymerization)	1.1. distribution increasingly broader than Schulz–Flory distribution with increasing conversion	1.2. Schulz–Flory distribution PDI = 2 for $k = 1$ PDI = 1.5 for $k = 2$	1.3. increasingly broader distribution than 1.1 with increasing conversion
2. Monomer coupling without termination (e.g., anionic living polymerization)	2.1. Poisson distribution for $K_I \geq K_p$ Gold distribution for $K_I < K_p$	2.2. Schulz–Flory distribution	2.3. Schulz–Flory distributon for $x = 0$ Poisson distribution for $x = 1.0$
3. Polymer coupling (e.g., polycondensation)	3.1. Schulz–Flory distribution	3.2. much broader than the Schulz–Flory distribution	3.3. between 3.1 and 3.2

Más diferencias entre los 3 mecanismos básicos de polimerización

Radicales Libres	Aniónicas "Vivientes"	Polim. por Pasos
Es imposible de eliminar la etapa de terminación; que por lo tanto siempre compite con la propagación. El polímero crece durante una fracción de segundo. Y el polímero desactivado puede no intervenir más en la reacción.	En condiciones de alta pureza, es posible evitar la desactivación de los aniones crecientes. Esto genera reacciones "vivientes"; con el polímero activo durante toda la polimerización.	Todas las especies continúan potencialmente reactivas durante la polimerización. Desde este punto de vista, también pueden ser consideradas como "vivientes".
En reactores "batch", la DPM más angosta es sólo la que se produce instantáneamente o a conversiones muy bajas. Pero al aumentar la conversión, se modifican las medias instantáneas, y la DPM acumulada resulta más ancha que las instantáneas.	En reactores "batch" se obtienen las DPM más angostas posibles obtenibles por mecanismos sintéticos (de Poisson). Con iniciación lenta, la distribución es más ancha (de Gold).	En reactores "batch", y debido a la reversibilidad de la reacción, puede ser necesaria una segunda etapa con alto vacío y aumento de temperatura para eliminar el agua de condensación.
En RTACHs, las concentraciones de los reactivos y radicales crecientes se mantienen constantes en el tiempo. La cte. de tiempo de la polimerización es muchísimo menor que la cte. de tiempo fluodinámica del reactor. Y si además el polímero acumulado permanece inerte, resulta que las menores dispersidades y más angostas distr. de composición en copolímeros se obtienen en RTACs (a pesar de su ancha DTR!). En cambio, en el caso de existir reacciones con el polímero muerto (p. ej. con generación de ramificaciones largas), el polímero puede considerarse de nuevo como "viviente"; se ve afectado por la DTR. En tal caso, ya no es cierto que el RTACH produce la DPM más angosta.	En RTACHs, la DTR aumenta notablemente la DPM. A pesar de ello, los RTACHs son también usados por su alta productividad y porque es más fácil mantener las condiciones necesarias de pureza (con respecto al caso "batch").	En RTACHs, la DTR aumenta tanto la DPM, que por ello no son usados. Otro inconveniente es que para obtener las altísimas conversiones que son necesarias en estos casos, se requerirían bajísimos caudales de alimentación, y se operaría siempre con altísima viscosidad.

Polimerizaciones radicalarias: procesos y sistemas típicos

Polimerizaciones en *masa*

- Como veremos luego, en general resultan insuficientes los sistemas de enfriamiento de camisa y tubos tradicionales, y entonces requieren de sistemas de enfriamiento adicionales.
- Las viscosidades máximas permitidas en reactores industriales típicos varían entre 20000 y 25000 cp; lo que limita las conversiones de procesos en masa al 55-65%.

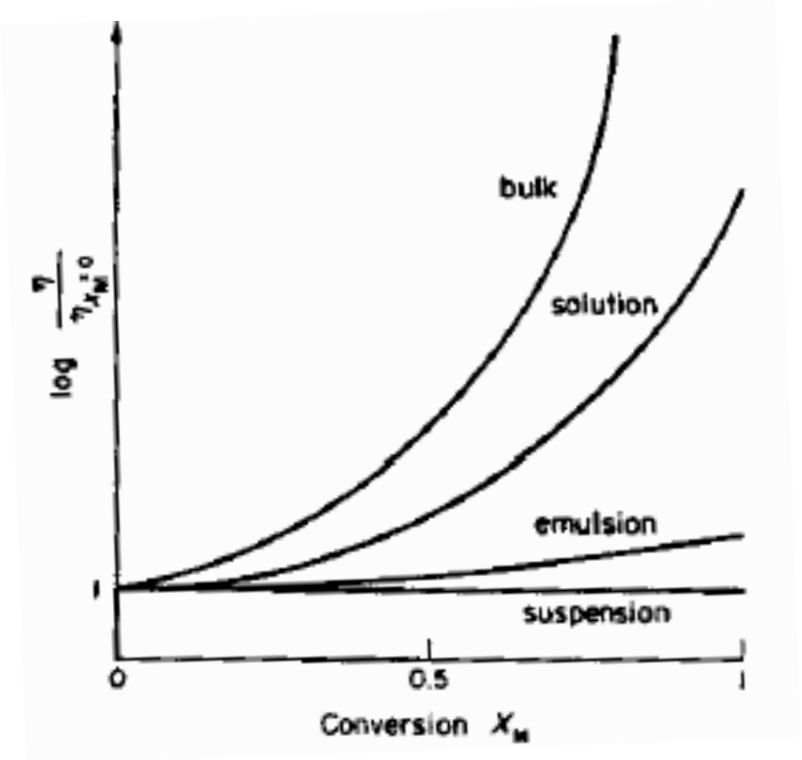
Polimerizaciones en medio disperso (emulsión y suspensión)

- Resuelven los 2 principales problemas de los reactores de polimerización: el incremento de la viscosidad y la evacuación del calor generado.
- Son básicamente aplicables sólo a las pol. radicalarias.
- Son más caras, porque es necesario eliminar el agua del producto, requiere de reactores más grandes, etc.

Polimerizaciones en solución

- Generalmente, se requieren solventes orgánicos. Pero con los polielectrolitos, también se emplean solventes acuosos.
- Ciertas polimerizaciones como las aniónicas sólo pueden llevarse a cabo en solventes orgánicos.

Cambio relativo en la viscosidad con la conversión del monómero



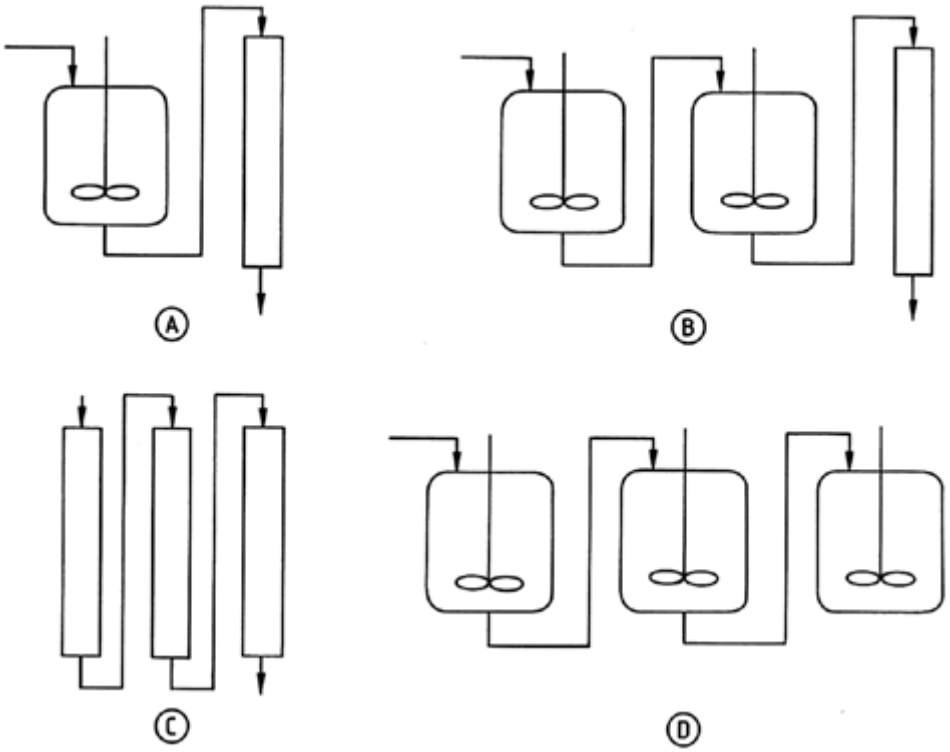
“Commodities”, Procesos de Polimerización y Tipo de Reactores

Batch		Continuous	
Polymer	Reaction Type*	Polymer	Reaction Type*
Poly(vinyl chloride)	3,4,5	Styrene-butadiene copolymer	4
Polystyrene	1,2,5	Polychloroprene	4
Styrene-acrylonitrile copolymer	1	Polyisoprene	4
High impact polystyrene	3 + (5)	Polyethylene(LD)	1
Polybutadiene	2	Polyethylene(HD)	2,6
Poly(methyl methacrylate)	1,4,5	Polypropylene	6
Poly(vinyl acetate) and copolymers	4,2	Polystyrene and copolymers	1
Isobutylene-isoprene copolymer	2	Polybutadiene	2

1. Masa homogénea
2. Solución homogénea
3. Masa heterogénea.
   Ej 1: PVC (polim. insoluble en su monómero);
   Ej 2: HIPS (PS incompatible con PB)
4. Emulsión
5. Suspensión
6. Solución suspendida (heterog.).
   Ej.: pol. Ziegler-Natta del propileno en n-heptano. El propileno es soluble en el solvente, pero el PP precipita en forma de barro (“slurry”).

Tipos de trenes continuos de polimerización

A) RTAC + RFP;
B) RTAC + RTAC + RFP;
C) Tren de RFPs;
D) Tren de RTACs

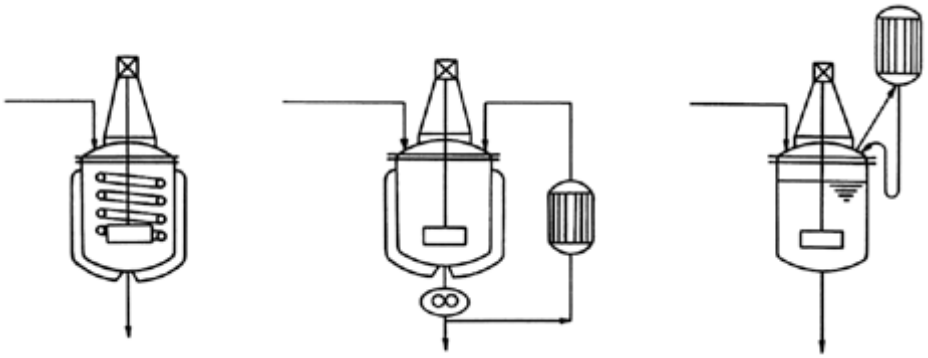


Sistemas de extracción del calor en RTACs:

a) Camisa + Serpentines internos

b) Camisa + Enfriador externo

c) Enfriador por reflujo



El enfriamiento por reflujo es muy eficiente, ya que se extrae calor latente de vaporización. Se lo utiliza en polimerizaciones en masa, solución o emulsión cuando el monómero o el solvente son relativamente volátiles y no forman espuma.

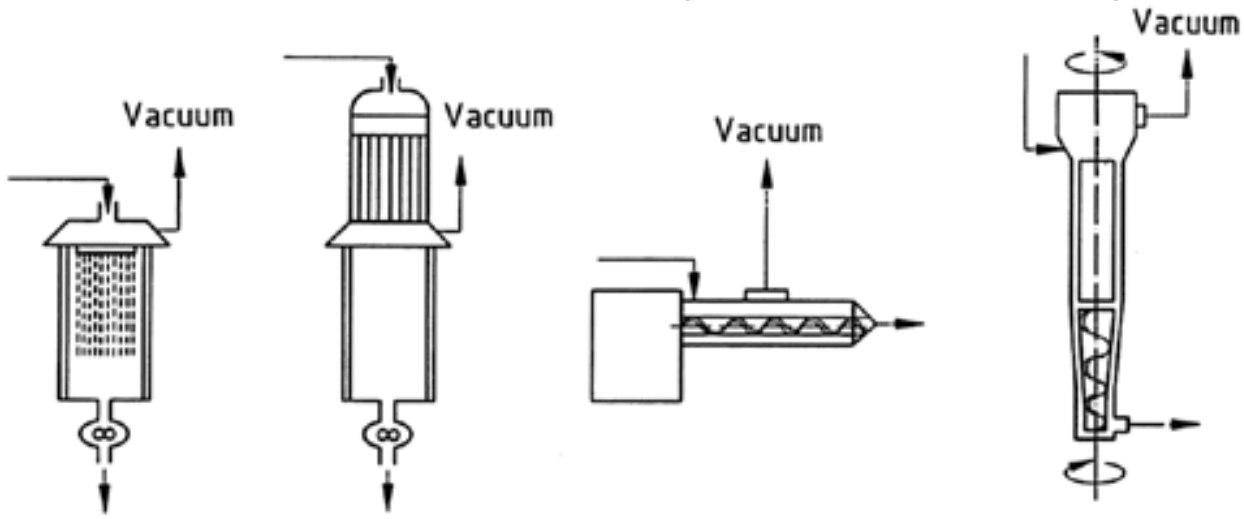
Sistemas continuos de devolatilización del solvente y del monómero residual

A) Desgasificador de chorro

B) Evaporador tubular

C) Extrusora desgasificadora

D) Evaporador de capa delgada



Ventajas de los RTACs en polimerizaciones radicalarias

Con polimerizaciones radicalarias convencionales, los RTAC presentan varias ventajas con respecto a los RB:

1. Resulta más angosta la DMMs (cuando no hay reacción con el polímero acumulado).
2. Resulta más angosta la distribución de la composición química (en copolimerizaciones con relaciones de reactividad muy distintas).
3. Se reduce el problema de la extracción del calor, ya que parte del mismo se elimina en el flujo caliente del producto (cuando el flujo de entrada es más frío).
4. Se evitan las operaciones de llenado y vaciado de los reactores “batch”.
5. La productividad aumenta mucho cuando se opera en un EE con autoaceleración por efecto “gel” (típico de los procesos en emulsión).
6. La T de reacción está más determinada por la masa molar del polímero obtenido que por la vel. de polimerización. Esto permite desacoplar los balances de masa y energía, y simplificar el diseño.

Analicemos la naturaleza de los puntos de equilibrio de los balances de energía y de masa, suponiendo que ambos balances se encuentran desacoplados entre sí.

1) RTAC: Balance de energía en estado estacionario

- Característica común a todas las poliadiciones: generan mucho calor de reacción (entre 15 y 20 kcal/mol).
- Si el calor de reacción se extrae a través de paredes frías, es común que las mismas se recubran con una capa de polímero aislante de alta masa molar; y esto empeora enormemente la transferencia del calor.
- Mientras que el calor generado es proporcional al volumen de reacción, el área de transferencia de la camisa aumenta con el volumen elevado a 0,67. Por ello, en los reactores de gran tamaño (mayores que 10000 galones), la evacuación del calor a través de las paredes del reactor resulta insuficiente, por lo que requieren formas adicionales de extracción de calor como los condensadores externos.

En el equilibrio, debe verificarse:

Calor generado	=	Calor que extraído a través de las paredes del reactor + Calor que extraído por otros medios (p.ej.: condensador de reflujo)

$$\mathbf{R_p\,(-\Delta H_p)\,V = U\,A_w(T - T_c) + Q_E}$$

R_p = vel. de polimerización
$-\Delta H_p$ = calor de polimerización
V = volumen de reacción

U = coef. transf. de calor a través de la pared
A_w = área de transferencia de la pared
T = temp. de reacción
T_c = temp. del refrigerante ("cooler")
Q_E = calor extraído por el condensador

Ejemplo:

$-\Delta H_p$ = 650 BTU/lb
R_p = 15 %/hora = 4 lb pol./hr ft^3
U = 50 BTU/ hr ft^2 ºF
$(T - T_c) = \Delta T$ = 110 ºF ó 50 ºF

Reactor volume gal.	ΔT = 110°F		ΔT = 50°F	
	$UA_w\Delta T$	Q_E	$UA_w\Delta T$	Q_E
5000	2.28	-	1.04	0.68
10000	3.62	-	1.65	1.79
20000	5.75	1.13	2.61	4.27
50000	10.58	6.61	4.81	12.38

Se observa que con $\Delta T = 50$ ºF, los sistemas suplementarios de refrigeración son necesarios, aún para el reactor más pequeño de 5000 gal.

Requerimos ahora extraer todo el calor vía la pared, es decir: $Q_E = 0$

Además, adoptamos: $-\Delta H_p = 600$ BTU/lb; y $U = 50$ BTU/ hr ft^2 ºF

- Término de generación $(-\Delta H_p)\, R_p$: aumenta exponencialmente con T debido al Arrhenius en R_p (curva punteada).
- Término de extracción: consideremos varias posibles rectas de operación, con las variables de ajuste son A_w, V, y T_c.

$$U\, A_w(T - T_c)/V = U\,(A_w/V)\,T - U\,(A_w/V)\,T_c.$$

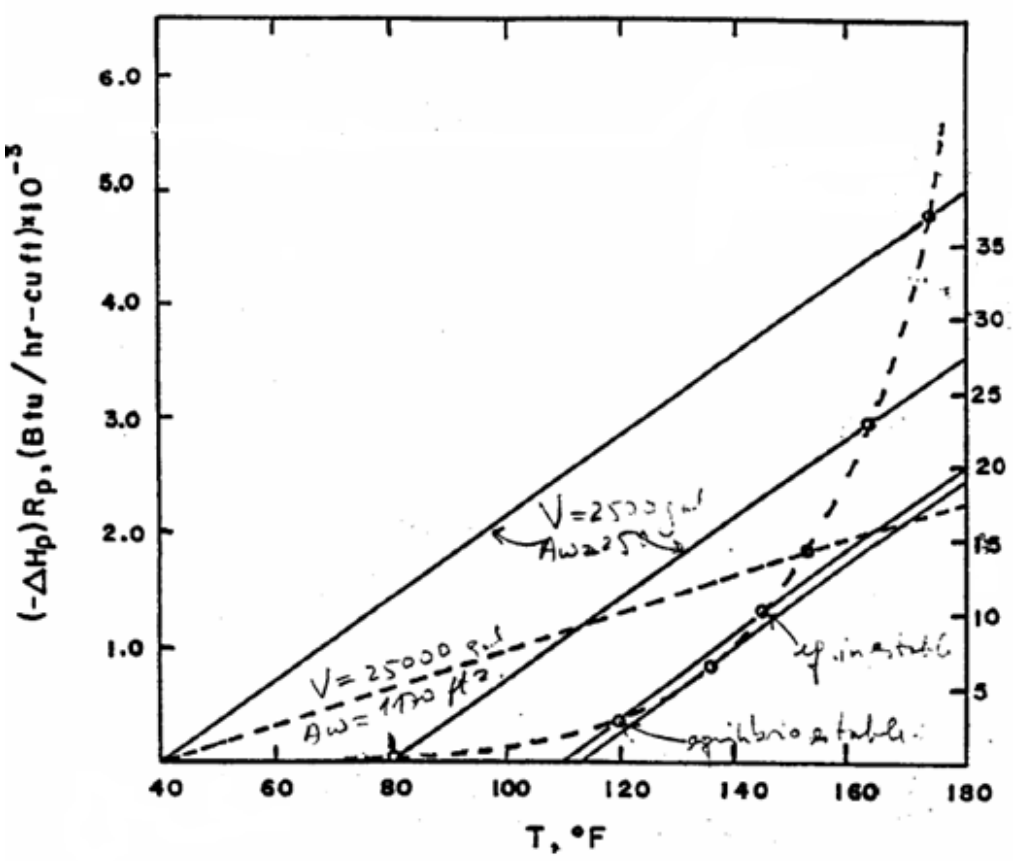


FIGURE V-4. Graphical solution of eq.(V-1). $(-\Delta H_p) = 600$ BTU/lb $U = 50$ Btu/hr-sq.ft.-°F. The dashed curve represents the maximum specific heat generation rate. The solid operating lines correspond to a reactor with V = 2500 gal. and $A_w = 250$ sq.ft. The dashed operating line correspond to a reactor with V = 25000 gal. and $A_w = 1170$ sq.ft.

CASO 1: V = 2500 gal y $A_w = 250$ ft^2 ($A_w/V = 0{,}1$ ft^2/gal).

En trazo continuo, se muestran 4 posibles rectas de operación, según se disponga de $T_c = 40$, 80, 110 ó 113 ºF.

- Con $T_c > 113$ ºF, no existe solución y la reacción se disparará térmicamente.
- Con $T_c < 113$ ºF, existen 2 soluciones: una inestable de alta T y otra estable de baja T.

CASO 2: V = 25000 gal y A_w = 1170 ft^2 (A_w/V = 0,047 ft^2/gal).

En trazo punteado, se muestran la recta de operación para T_c = 40 ºF. Debido a la menor la capacidad de refrigeración, se alcanza un EE inestable de menor R_p.

A efectos de lograr una R_p alta, es generalmente conveniente operar en el punto estacionario inestable (!). Pero en tal caso, se requerirá incluir un adecuado control de T.

2) RTAC: Balance de masa en estado estacionario

En los puntos de equilibrio del balance de masa, debe verificarse que:

$$R_p\ V = f_{entr}[M]_0 - f_{sal}[M]$$

Con: $f_{entr} \cong f_{sal} = f$; $\theta = V/f$ (tiempo medio de residencia), resulta:

$$R_p = \frac{1}{\theta}([M]_0 - [M]);$$

Pero como además:

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

entonces:

$$R_p = \frac{x\,[M]_0}{\theta} = \frac{1}{\theta}([M]_0 - [M])$$

Ejemplo

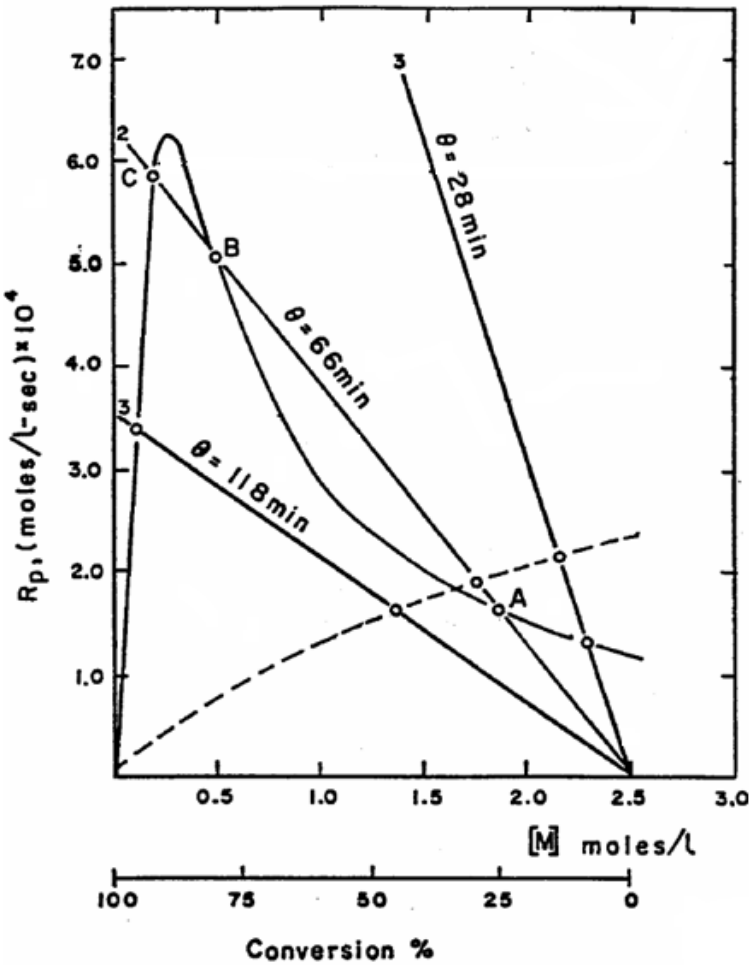
Se parte de monómero puro, con $[M]_0 = 2{,}5\ \text{mol/l}$.

En el gráfico siguiente, se muestran 2 curvas posibles para $R_p(x)$:

a) curva punteada: decrecimiento exponencial, típico de una polimerización de 1er orden sin autoaceleración; y
b) curva continua: polimerización con autoaceleración por efecto gel.

También, se muestran 3 posibles rectas de operación, correspondientes a 3 distintos tiempos medios de residencia (θ = 28; 66; y 118 min.)

$$R_p = \frac{x\,[M]_0}{\theta} = \frac{1}{\theta}([M]_0 - [M])$$



Sistema de 1er orden: se observan a 3 puntos de equilibrio estables.

Sistema con autoaceleración: la recta de operación de θ = 66 min. muestra 3 puntos de equilibrio: 2 estables (A y C) y uno inestable (B).

- En polimerizaciones en masa, en general se trabaja a bajas conversiones y en sistemas estables sin autoaceleración.
- En polimerizaciones en emulsión, puede convenir trabajar en puntos inestables como el B, pero en tal caso el sistema deberá estabilizarse con un adecuado sistema de control que realimente la conversión del monómero.

Dinámica y Control de Reactores

Principales Dificultades

1) Los objetivos de control son variados y muchas veces muy poco claros. Generalmente, se puede mejorar la "performance" del reactor a costa de la calidad del producto. Existen al menos 2 niveles de control.

- Un nivel más básico que normalmente está asociado a sistemas automáticos de control en lazo cerrado, para controlar variables como nivel, T, caudal, composición y conversión.
- Un nivel superior, asociado a las variables de calidad (distribuciones de pesos moleculares, grados de ramificación, tamaños de partícula, etc.). El control de estas variables requiere de mediciones de laboratorio fuera de línea, y lazos de control manual que se cierran a través de los operadores de planta, y de realimentaciones externas por parte de los usuarios de los productos finales.

2) Lamentablemente, son casi inexistentes los medidores en línea de la calidad del polímero. Y para poder ser controlada, una variable debe poderse medir o al menos estimar a través de mediciones indirectas.

3) Los procesos de polimerización son altamente multivariables, y por ello los modelos matemáticos representativos correspondientes son necesariamente complejos. Se utilizan tanto los modelos muy no lineales basados en los balances de masa y energía (modelos caja blanca), como también modelos lineales tipo "caja negra" basados en conjuntos de relaciones entrada-salida (obtenidas en planta).

Ej. 1: Obtención de un látex de recubrimiento via copolimerización en emulsión de cloruro de vinilo y etileno

El poli(etileno-*co*-cloruro de vinilo) es un copolímero que se emplea como impermeabilizante de materiales de la construcción.

El sistema es altamente multivariable.

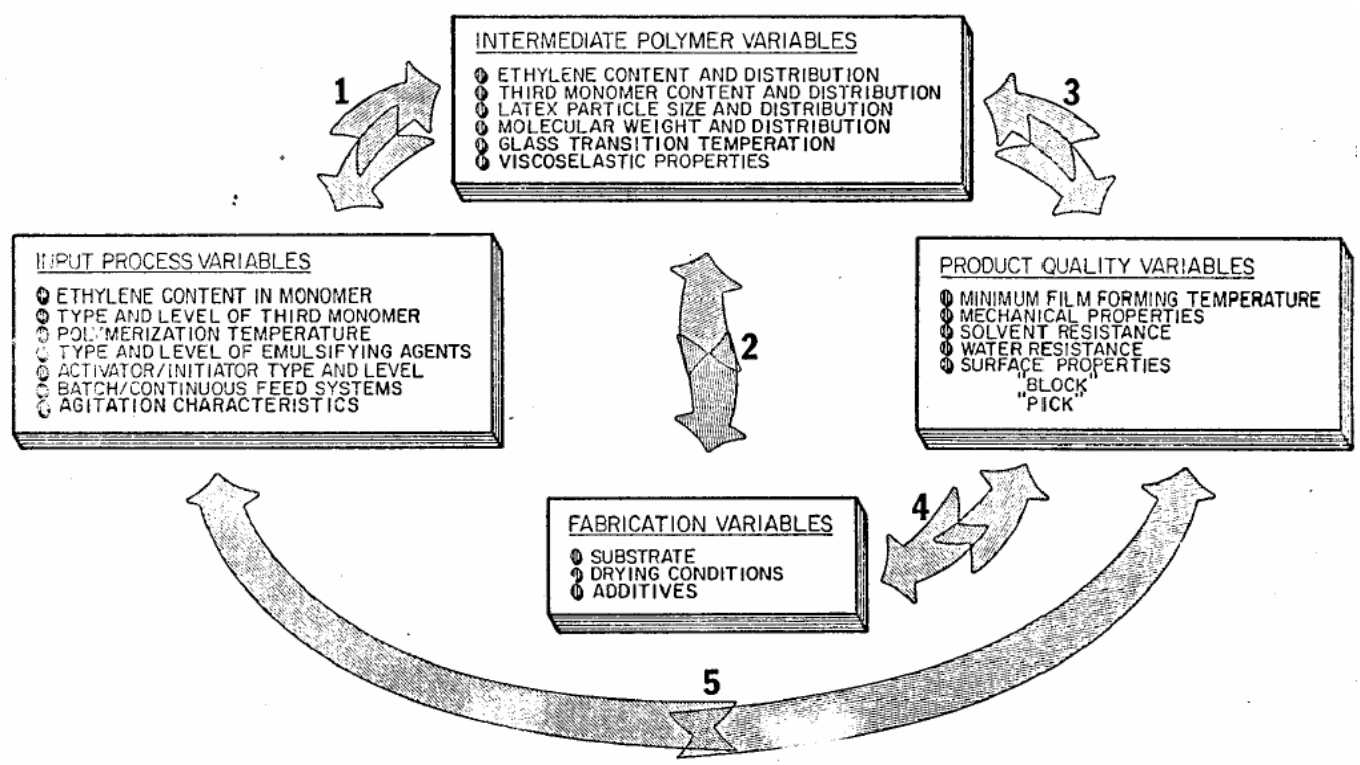
Se debe tener en cuenta el siguiente conjunto de variables:

a) de entrada o manipulables del proceso de polimerización, como la receta y los valores deseados de p, T, F y L;

b) de calidad del latex sintetizado (propiedades intermedias);

c) de formulación y procesamiento; y

d) de calidad del recubrimiento final.



Ej. 2: "Drift" dinámico de un RTAC por acumulación de impurezas desactivantes debida al reciclo del solvente + monómero sin reaccionar

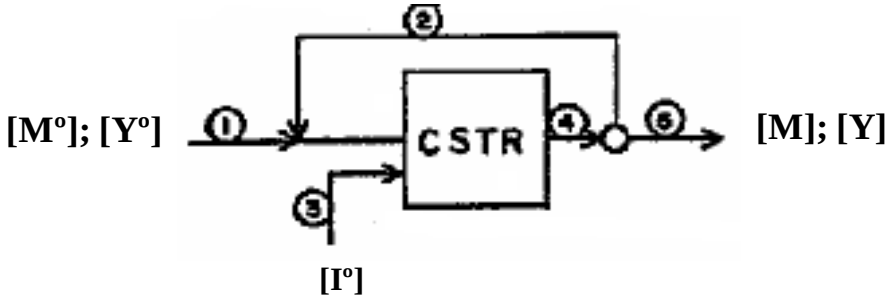
Existen varios tipos de impurezas:

a) <u>inertes</u>: sólo tienen un efecto de dilución;

b) <u>reactivas desactivantes</u>: disminuyen x pero sin afectar a la calidad;

c) que se <u>incorporan al polímero</u> y afectan su calidad.

Supongamos un RTAC con reciclo, y el ingreso de <u>impurezas desactivantes (Y)</u> en la corriente de alimentación del monómero.



Las impurezas consumen radicales libres y disminuyen la conversión *x*.

Deseamos saber cómo reaccionarán los sistemas con reciclo y sin reciclo ante aumentos escalón en la concentración de impurezas que ingresan con la alimentación del monómero ([Yº]).

Balance de masa:

$$I \xrightarrow{k_d} 2R^{\cdot}$$

$$2R^{\cdot} \xrightarrow{k_t} P$$

$$R^{\cdot} + Y \xrightarrow{k_y} P$$

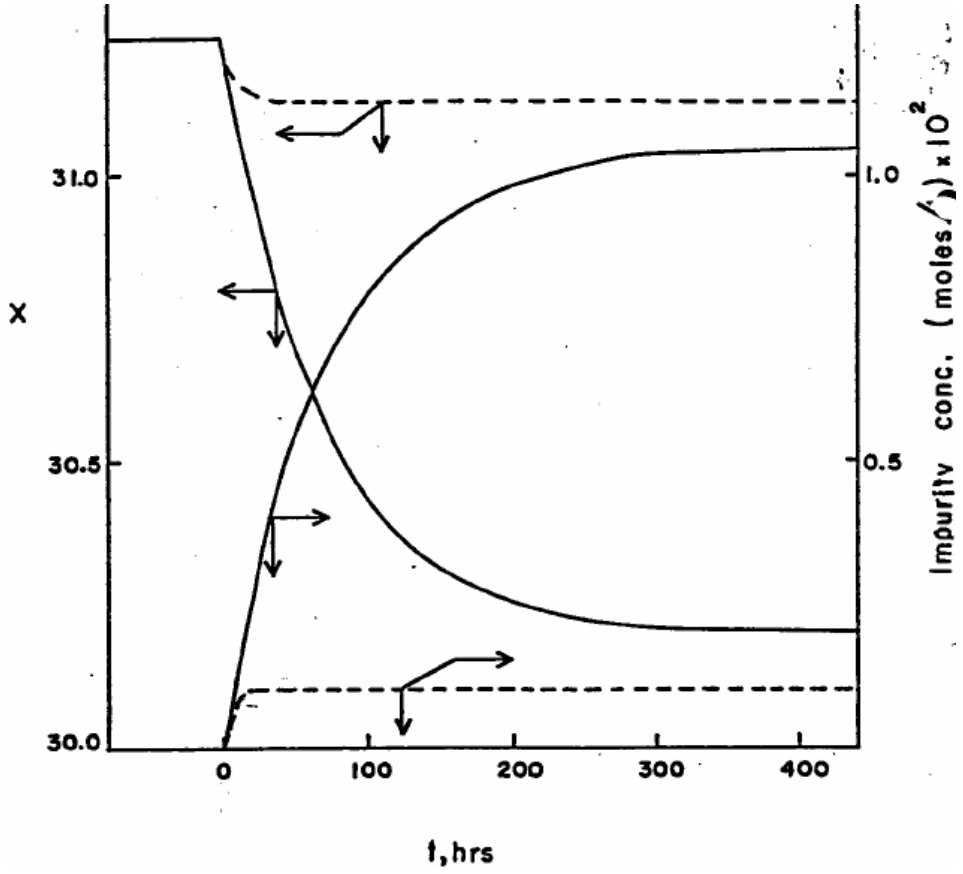
$$R^{\cdot} + M \xrightarrow{k_p} R^{\cdot}$$

Con:

- $[Y^o]$ = 0,001 mol/L
- k_y = 20 L/(mol s)
- $[M]_0$ = 2,5 mol/L

La figura siguiente muestra la solución de las ecuaciones anteriores para los casos:

a. con reciclo (curvas continuas); y
b. sin reciclo (curvas punteadas).



Nótese la enorme diferencia en la duración de los transitorios con y sin reciclo.