

# SIMULACIÓN Y ANIMACIÓN DEL PROCESO DE EMULSIÓN DE LA COPOLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO/ACRILATO DE BUTILO

HERNÁNDEZ GIL, KAIMA LINET; GARCÍA LÓPEZ, ADRIANA DEL ROCÍO; GONZÁLEZ LOZANO, JESÚS ROBERTO; ORTEGA CHAGOYAN, BLANCA JESSICA; ORTIZ VÁZQUEZ, MARIO ALEJANDRO; RAMÍREZ DE ALBA, DANIEL; CONTRERAS LÓPEZ, DAVID.



## INTRODUCCIÓN

El proceso en emulsión es una técnica usada para la obtención de diversos materiales poliméricos apreciados en el mercado internacional. El ASPEN Plus®, integrado con Polymer Plus es un sistema de modelado de uso general para simular las operaciones de fabricación de polímeros. Contiene tecnologías avanzadas tales como caracterización, propiedades físicas, equilibrio de fase y cinética de la polimerización.

## OBJETIVO

Ilustrar el principio del uso de Polymer Plus, simular y analizar la copolimerización del acrilato de butilo/estireno en emulsión por radicales libres en un reactor semi-batch.

## METODOLOGÍA

La simulación se realizó en ASPEN Plus®, versión 11. Se utilizó un reactor cinético tanque agitado continuo (CSRT). El modelo termodinámico utilizado fue "POLYNRTL". Las propiedades fisicoquímicas de los monómeros fueron obtenidas de sus componentes puros de la base de datos del programa.

Se establecen los monómeros y segmentos restantes como se muestra en la Figura 1.



Fig. 1

En la figura 2 se observan las reacciones cinéticas utilizadas.

Reaction	Reactants	Products	Active	Delete
1) Init-Dec	S <sub>2</sub> → 2S <sub>2</sub> <sup>•</sup>	e <sub>n</sub> •R <sup>•</sup> + S <sub>2</sub> → S <sub>2</sub> <sup>•</sup>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2) Chain-Init	S <sub>2</sub> + P <sub>1</sub> → P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3) Chain-Init	S <sub>2</sub> + P <sub>2</sub> → P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
4) Propagation	P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + S <sub>1</sub> → P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>1</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
5) Propagation	P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + S <sub>2</sub> → P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
6) Propagation	P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + S <sub>1</sub> → P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> S <sub>1</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
7) Propagation	P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + S <sub>2</sub> → P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
8) Chain-Termination	P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> → P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> P <sub>1</sub> S <sub>2</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
9) Chain-Termination	P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> → P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
10) Chain-Termination	P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> → P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
11) Chain-Termination	P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> → P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
12) Term-Comb	P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> → D <sub>1</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
13) Term-Comb	P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> → D <sub>2</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
14) Term-Comb	P <sub>1</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> + P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>•</sup> → D <sub>3</sub>		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Fig.2

En la pestaña de fase, se llenaron dos pestañas más, la primera de ellas, la fase de equilibrio en donde se establece que ambos monómeros involucrados se alimentan en una proporción 50/50. Mientras que en la segunda pestaña se deben indicar valores constantes de las partículas involucradas como puede observarse en la Figura 3.

Radical Exchange	k <sub>0</sub>	Units	E <sub>a</sub>	Units
Absorption: Particles	0.000822635	1/sec	530	kJ/kmol
Micelles	0.427959	1/sec	4.5e+06	kJ/kmol
Desorption: Particles	0.00180979	1/sec	6000	kJ/kmol

Emulsifier	CMC	Area	Homogeneous nucleation
	mol/l	sqm/mol	Aggregat number
SURF	0.001	5.02e-17	40
			Critical length
			3

Fig. 3

En la Figura 4 se muestra la incorporación de los datos que corresponden a la entrada de los monómeros de acrilato de butilo y estireno respectivamente a 25 °C. Las temperaturas en la entrada del mezclador fueron de 50, 60, 70 y 80 °C

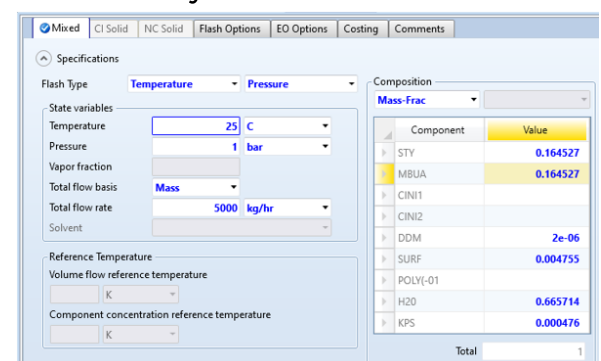


Fig. 4

Se continúa con el llenado de cada una de las condiciones de los reactores, en donde sólo se considera la presión, la temperatura, su capacidad y las fases en su interior (Figura 5).

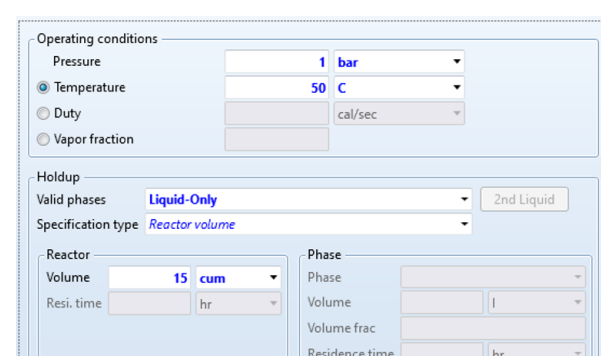


Fig. 5

## REFERENCIAS

- Ginsburger, Emmanuel et al. "Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate". *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 4493-4514.
- Pérez S., Amaury; Pérez, S., Eddy J; Segura S., Rutdali M "Simulation of the acrylic acid production process through catalytic oxidation of gaseous propylene using ChemCAD® simulator". *Revista chilena de Ingeniería*, 27 (2019) 142-150.
- Herrera Reséndiz, Juan & Monje, Anayansi & Ramírez, Sagrario "Emulsion Copolymerization of Butyl Acrylate and Styrene". *Conciencia Tecnológica* 50 (2015) 32-37.
- Odian, G., Ed. John Wiley & Sons, *Principles of Polymerization*, (1991), Chap. 4, p. 350-371.
- Yamak, H. B., *Emulsion Polymerization: Effect of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Copolymer Latexes*, (2013), *Polymer Science: In Tech*.Chap. 2, p. 35-72.

## RESULTADOS

Para la primera temperatura que es de 20 °C, la línea rosa (tercer reactor) llega a 54.2% en peso con un grado de polimerización de 5.5E03, y de ahí empieza a bajar hasta que un punto de este se encuentra cercano con un punto de la línea verde (segundo reactor) donde este 40% en peso con un grado de polimerización 1.15E02 mientras que en el punto de la línea ligera es de 41.8% en peso con un grado de polimerización igual de 1.15E03, por lo que nos hace preguntar, que pasaría si midiéramos el tiempo en que pueden encontrarse estos dos puntos en la reacción, debido a que la línea verde alcanza 54.7% en peso con una grado de polimerización de 2E04. Algo que es bastante notable es la línea azul (primer reactor), donde podemos observar que el 1% en peso empezó a despegar a partir del grado de polimerización de 5.5E02, pero llegando al máximo punto de 54.4% en peso con un grado de polimerización 7.5E03 y de ahí empezar a bajar con un ritmo muy lento, porque no vemos la parte restante de la gráfica, permaneciendo el último punto 52.5% en peso con una grado de polimerización de 1E05; por lo que podemos indagar en primera estancia que mientras menor sea la temperatura mayor será el grado de polimerización (Figura 6).

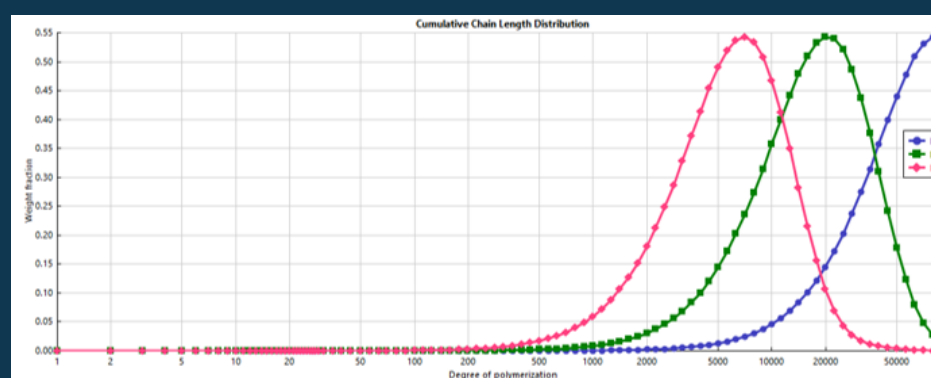


Fig. 6

Para la última temperatura de 100 °C, destaca mucho la gráfica, la línea rosa vemos que tiene un 54.2% en peso, pero con un grado de polimerización de 2500, mientras que la línea azul alcanza máximo de 54.7% en peso con una grado de polimerización de 4.5E02, podemos observar que el 1% en peso de la línea azul empezó a despegar a partir del grado de polimerización de 5E02, pero llegando al máximo punto de 54.4% en peso con un grado de polimerización 1E04 y de ahí empezar a coincidir con las otras gráficas, al ser interceptadas con 0% en peso con una grado de polimerización de 1E05, destacando de una manera interesante en que no haya esta vez puntos de intercepción entre las diferentes gráficas, y que prácticamente sean asimétricas entre sí (Figura 7).

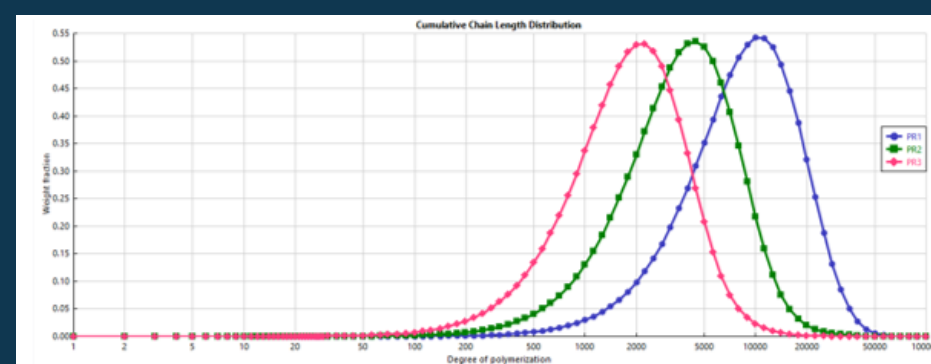


Fig. 7

Mientras menor sea la temperatura, mayor será el grado de polimerización después de ser sometido al primer reactor, además el flujo másico tuvo grandes cambios dentro del sistema, debido a que como se empezó a una temperatura de 20 °C dio como resultado 313.065149 kg/ha, y terminó al final con 10266.4433 kg/hr cuando se tenía presente la temperatura final de 100 °C, siendo constante el poliestireno con el porcentaje másico de 0.913% pero solamente en la reacción del fondo, debido a que las reacciones para el ligero y para el reflujo cambian por completo, dando cantidades muy bajas de flujo másico de poliestireno al final, incluso disminuyendo cuando aumenta más la temperatura en el proceso, además de que el porcentaje másico nos da de 0%. Algo importante que destacar es que, si las temperaturas eran iguales en los reactores, estas tenían un mismo comportamiento en las gráficas. Esto quiere decir, que en vez de que nos saliera tres gráficas distintas, tendríamos solo una, siendo completamente igual en los resultados del primer reactor, por lo que no existiría ningún cambio por tener constante la temperatura en el proceso, debido a que no existen valores distintos que impulsen una diferente reacción para los resultados deseados.

El peso molecular promedio de los tres reactores, con la variación de las temperaturas (Figura 8), se encuentra en un punto máximo, pero esta va bajando hasta un punto mínimo que apenas sobrepasa los 5x10<sup>3</sup>, debido a la energía cinética utilizada para la conversión máxima para cada uno de los reactores presentes. Algo importante que hay que destacar es básicamente la alineación o equilibrio de los 3 puntos de las temperaturas de 50 °C, 60 °C y 70 °C, siendo así que la de 60 °C sea el punto medio entre esos dos, porque esos resultados fueron los más destacados por la intercepción puntos y empezar a forma una asimetría para las figuras, de esta manera podemos indagar que un factor importante que hubiera destacado era el tiempo en que se llevaba a cabo el proceso el cual cambia la partición o distribución de los componentes en el sistema, afectando con ello el tamaño de partícula, peso molecular y aumentando la probabilidad de que ocurran reacciones de transferencia de cadena e incluso que nos presenten o den producto secundario innecesario.

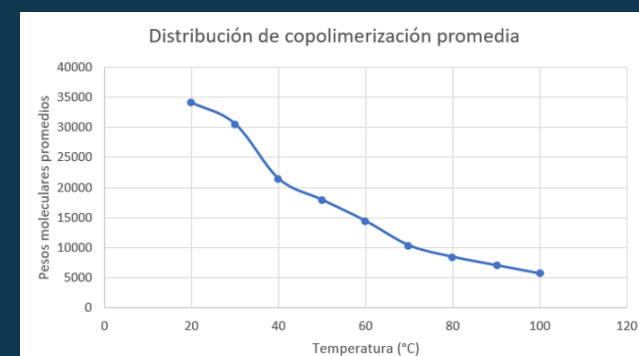


Fig. 8

## CONCLUSIÓN

La copolimerización en emulsión del Estireno/Acrilato de Butilo es un sistema complejo. Para obtener el tipo de resina requerida se deben cambiar los parámetros como la temperatura. El sistema es difícil de manipular por los factores diversos que puedan afectar al proceso y que estos no den el resultado adecuado, o que incluso se tenga que realizar más proceso del necesario. Además, las condiciones que se presentaron en cada uno de los reactores al ir disminuyendo la cantidad polimérica, demuestra que la temperatura influye en el comportamiento viscoelástico sobre los enlaces entre las cadenas. Cuando la temperatura aumenta los enlaces se desenrollan y tiene lugar un flujo más rápido y fácilmente con menor tensión aplicada, pero si ésta se encuentra a bajas temperaturas, el polímero se vuelve viscoso, por lo que no pierde tanta masa por la energía cinética para su velocidad de reacción, por lo que las cadenas no deslizan y el polímero presenta un comportamiento más sólido y rígido. Si el sistema llegara a presentar muy altas temperaturas, los enlaces de la cadena principal pueden destruirse, el polímero se quema o se carboniza. Nos podemos dar una idea, debido al límite máximo que llegamos a los 100 °C, pero que no afecta en esta situación, por estar entre los rangos permitidos, aunque sí nos está dando menos peso molecular, por lo que este tipo de temperatura, es denominada de degradación, al limitar la utilidad del polímero y representa la temperatura superior a la cual el polímero puede ser conformado de manera útil.