



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA CALIDAD DE MEZCLADO EN UN REACTOR POR
LOTES PARA LA SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO AA-NAAMPS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

GERARDO MARIANO PINEDA TORRES



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
VOCAL: JUAN PABLO AGUAYO VALLEJO
SECRETARIO: SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ
1er. SUPLENTE: EDUARDO VIVALDO LIMA
2° SUPLENTE: BLANCA ESTELA GARCÍA ROJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIOS 103-106, UNIDAD DE SERVICIOS PARA LA INDUSTRIA
PETROLERA, EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

CECILIA DE LOS ÁNGELES DURÁN VALENCIA

SUSTENTANTE:

GERARDO MARIANO PINEDA TORRES

Resumen

En este trabajo se analiza el proceso de mezclado en un reactor por lotes utilizado para la síntesis térmica de poli(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio) iniciada con persulfato de amonio (APS). El análisis se llevó a cabo utilizando técnicas experimentales y numéricas tales como trazadores y la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, por sus siglas en inglés), respectivamente. Analizando el tiempo de mezclado en el reactor, se determinaron el punto de inyección y la velocidad de agitación que favorece la síntesis del copolímero. El reactor por lotes utilizado es de fondo plano, sin mamparas y con un agitador de 6 hojas abiertas rectas e inclinadas. En una primera etapa, se obtuvo experimentalmente el tiempo de mezclado, para lo cual se utilizó Hidróxido de Sodio 1 M como trazador. Durante esta prueba, se analizaron 2 puntos de inyección con 5 puntos de monitoreo para registrar la dependencia de la concentración del trazador con el tiempo. El tiempo de mezclado experimental obtenido a una agitación de 100 rpm fue de 27 s.

En una segunda etapa, se validó el modelo matemático implementado en Fluent®. Se definieron: el número de celdas (381,352) considerando la reproducibilidad de la geometría y el tiempo de convergencia, el modelo de agitación (MRF) y el modelo de turbulencia (Realizable k- ϵ) tomando como referencia el tiempo de mezclado obtenido experimentalmente.

En la tercera etapa se obtuvo la cinética de la polimerización AA (Acrilamida) y NaAMPS (2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio) derivado del comportamiento reológico de la mezcla reactiva. De acuerdo a los resultados experimentales el copolímero sintetizado a una rapidez de corte de 200 s⁻¹ presentó el peso molecular más elevado con un efecto gel reducido.

Contenido

Resumen	3
Contenido	4
Lista de Figuras	6
Lista de Tablas	9
Capítulo I. Introducción	10
Antecedentes	10
Justificación.....	12
Objetivo General	13
Objetivos Particulares	13
Alcances.....	13
Capítulo II. Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)	15
1. Ecuaciones de Conservación.....	16
2. Ecuaciones de Navier-Stokes	18
3. Turbulencia y Ecuaciones RANS	18
4. Turbulencia y el modelo $k-\epsilon$	19
5. Desarrollo de una simulación CFD	20
6. Simulación Computacional de Agitadores.	22
7. Método de solución numérica (<i>Pressure-based solver – Algoritmo SIMPLE</i>).....	24
8. La importancia del mezclado en los procesos químicos.	26
Capítulo III. Ingeniería de las Reacciones Homogéneas.....	27
1. Ingeniería de las reacciones homogéneas	27
2. Análisis del mezclado a través del uso de trazadores	28
3. El reactor por lotes	28
Capítulo IV. Copolimerización por Radicales Libres.....	30
1. Teoría General	30
2. Caracterización	32
3. Cinética de Polimerización	32
4. Copolimerización por Radicales Libres y el Modelo Último.....	33
Capítulo V. Reocinética.....	38

1. Reología	38
2. Polímeros y reocinética	40
3. El Problema Inverso	40
4. El efecto gel o de Trommsdorff	42
Capítulo VI. Desarrollo Teórico y Experimental	43
1. Definición del Sistema Reactivo	45
2. Construcción de la Geometría Computacional	45
3. Mallado de la Geometría Computacional.....	46
4. Condiciones a la Frontera	47
5. Análisis de Sensibilidad de la Malla	48
6. Selección del Modelo de Turbulencia	48
7. Selección del Modelo de Agitación	48
8. Efecto de la rapidez de agitación y su relación con la rapidez de corte.....	52
9. Modelo Cinético.....	53
Capítulo VII. Resultados y Discusión	59
1. Geometría, Malla y Condiciones a la Frontera	59
2. Análisis de Sensibilidad de la Malla	62
3. Selección del Modelo de Turbulencia	64
4. Selección del Modelo de Agitación	66
5. Efecto de la velocidad de agitación y relación con la rapidez de corte.	93
6. Modelo Cinético.....	95
Capítulo VIII. Conclusiones	111
Bibliografía.....	113
Anexo I. Estructuras moleculares de las especies químicas: los monómeros, iniciador y copolímero	116

Lista de Figuras

Figura 1. Facilidad de resolución de un problema CFD-CRE de acuerdo a la descripción y simplificación del problema (Ranade, 2002).....	16
Figura 2. Disciplinas que componen un estudio integral CFD-CRE.....	20
Figura 3. Modelos para la simulación de partes móviles en tanques agitados (Ranade, 2002).	22
Figura 4. Algoritmo de solución basado en presión (ANSYS Inc., 2009).....	25
Figura 5. Vista lateral de la geometría de cilindros concéntricos (Macosko, 1994).	39
Figura 6. Selección del modelo turbulento y el modelo de agitación.	44
Figura 7. Esquema en 2D y medidas del reactor Parr.....	45
Figura 8. Secuencia de cálculo para la viscosidad intrínseca y Mv.	56
Figura 9. Isométrico del reactor: volumen estacionario (a) y volumen agitado (b).	60
Figura 10. Geometría mallada presentada en 3 planos distintos y de manera isométrica.	60
Figura 11. Sección de la paleta de agitación y malla generada en las paredes del agitador.....	61
Figura 12. Línea 1: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M _{400k} y M _{200k}	62
Figura 13. Línea 2: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M _{400k} y M _{200k}	63
Figura 14. Línea 3: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M _{400k} y M _{200k}	63
Figura 15. Línea 4: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M _{400k} y M _{200k}	64
Figura 16. Comparativo de la magnitud de la velocidad para los 3 modelos k-ε	65
Figura 17. Superficie de monitoreo definida en el reactor por lotes.	67
Figura 18. ROT-Transversal, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).	68
Figura 19. ROT-Radial, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).	68
Figura 20. MRF-Transversal, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).	69
Figura 21. MRF-Radial, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).	69
Figura 22. SM-Transversal, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 5/1)	70
Figura 23. SM-Radial, vectores coloreados por magnitud de velocidad (m/s) (Relación Escala/Omisión de 5/1).....	70
Figura 24. Trazador 1: Contornos coloreados por fracción masa de trazador.	71

Figura 25. Trazador 2: Contornos coloreados por fracción masa de trazador.	71
Figura 26. Esferas de monitoreo	72
Figura 27. Puntos de monitoreo	72
Figura 28. Monitor A, funcionalidad entre un punto y una esfera de monitoreo a 100 rpm.	73
Figura 29. Monitor D, funcionalidad entre un punto y una esfera de monitoreo a 100 rpm.	73
Figura 30. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 1.	74
Figura 31. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 2.	75
Figura 32. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor A.	75
Figura 33. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor B.	76
Figura 34. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor C.	76
Figura 35. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor D.	77
Figura 36. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor E.	77
Figura 37. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 1.	78
Figura 38. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 2.	79
Figura 39. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor A.	79
Figura 40. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor B.	80
Figura 41. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor C.	80
Figura 42. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor D.	81
Figura 43. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor E.	81
Figura 44. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 1.	82
Figura 45. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 2.	82
Figura 46. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor A.	83
Figura 47. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor B.	83
Figura 48. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor C.	84
Figura 49. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor D.	84
Figura 50. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor E.	85
Figura 51. Seguimiento del pH en dos puntos del tanque agitado, inyección de 1 mL de NaOH en 2 L de agua desionizada.	89
Figura 52. Mezclado global de los trazadores 1 y 2 usando la σ de los datos obtenidos mediante simulación CFD (Modelo MRF a 100 rpm).	90
Figura 53. Tiempos de mezclado teóricos para todos los monitores de los trazadores 1 y 2 (Modelo MRF a 100 rpm).	90
Figura 54. Comparación de las curvas de trazador experimentales y teóricas (MRF)	92
Figura 55. Curvas del Trazador 1, Monitor C (100 rpm) con los 3 diferentes modelos de agitación: MRF, SM y ROT	92

Figura 56. Curvas del Trazador 2, Monitor E (100 rpm) con los 3 diferentes modelos de agitación: MRF, SM y ROT.	93
Figura 57. Curvas del Trazador 2 en el Monitor E, realizadas a diferentes velocidades de agitación (MRF).....	93
Figura 58. Curvas del Trazador 1 en el Monitor C, realizadas a diferentes velocidades de agitación (MRF).....	94
Figura 59. Tiempos de mezclado teóricos para el modelo MRF a 100, 200 y 300 rpm.	94
Figura 60. Curvas de viscosidad a rapidez de corte variable y temperatura de 60°C para la serie de experimentos B1-B5.....	96
Figura 61. Curvas de conversión-tiempo a 3 diferentes temperaturas a 120 s ⁻¹	96
Figura 62. Ajuste del modelo cinético tipo ley de potencia a los datos experimentales.	97
Figura 63. Regresión de datos a 50°C.....	99
Figura 64. Error del modelo utilizado	99
Figura 65. Ruta desarrollada para la estimación de parámetros cinéticos.	99
Figura 66. Reocinética de Q171-I C1-C7 a 60°C, datos experimentales y modelo matemático ajustado (-).	100
Figura 67. Determinación de la viscosidad intrínseca mediante la gráfica de viscosidad reducida contra concentración	102
Figura 68. Correlación entre el peso molecular de los copolímeros y la rapidez de corte en la síntesis.	102
Figura 69. Reología a 25°C de las muestras de polímero Q171-I C1 a C7 después de la síntesis.....	103
Figura 70. Relación entre la viscosidad máxima y la rapidez de corte en cada síntesis (Q171-I C1 a C7).	104
Figura 71. Relación entre la viscosidad máxima y la temperatura de síntesis.	105
Figura 72. ATR-FTIR de las 7 muestras de Q171-I C1-C7	106
Figura 73. Composición del copolímero AA-NaAMPS mientras se avanza en la conversión, Relación molar 1:1 a 60°C.....	106
Figura 74. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.....	108
Figura 75. Análisis termo gravimétrico y de la muestra Q171-I C5.....	108
Figura 76. Análisis térmico y viscosimétrico de las 7 muestras de Q171-I C1-C7.....	109

Lista de Tablas

Tabla 1. Ecuaciones diferenciales de balance para las 3 P.C.	17
Tabla 2. Comparación entre los modelos de agitación MRF y SM.	23
Tabla 3. Clasificación del polímero sintetizado en este trabajo.....	30
Tabla 4. Técnicas para la caracterización de polímeros (Métodos USIP).....	32
Tabla 5. Diferencias entre los mecanismos cinéticos de polimerización.....	33
Tabla 6. Ecuaciones de estado reológicas según el área de estudio.	38
Tabla 7. Lista de reactivos utilizados.	43
Tabla 8. Lista de equipos utilizados.	43
Tabla 9. Dimensiones del reactor Parr.	45
Tabla 10. Construcción de la geometría computacional en Gambit®.	46
Tabla 11. Procedimiento para el mallado de la geometría en Gambit®.....	47
Tabla 12. Procedimiento para dar de alta las condiciones de frontera en Gambit®.	47
Tabla 13. Posición de las líneas donde se registró la magnitud de velocidad.	48
Tabla 14. Secuencia típica de una simulación en Fluent® para un tanque agitado.....	49
Tabla 15. Pasos adicionales para simular la inyección de un trazador.....	50
Tabla 16. Configuración general de las simulaciones ROT, MRF y SM.	51
Tabla 17. Criterios de mezclado para los datos experimentales y teóricos. ...	52
Tabla 18. Formulación del copolímero AA-NaAMPS.....	54
Tabla 19. Condiciones experimentales de las síntesis de la Serie 1.	54
Tabla 20. Condiciones experimentales de las síntesis de la Serie 2.	55
Tabla 21. Parámetros de la malla según el modelo de agitación.....	59
Tabla 22. Condiciones de frontera para las simulaciones en Fluent®.	61
Tabla 23. Propiedades físicas de los fluidos utilizados en las simulaciones...	62
Tabla 24. Simulaciones con los 3 tipos de modelos k- ϵ	64
Tabla 25. Características de las simulaciones ROT, MRF y SM.....	67
Tabla 26. Criterio de convergencia de las simulaciones	67
Tabla 27. Localización de los puntos/esferas de monitoreo.....	72
Tabla 28. Secuencia gráfica de distribución del trazador 1 y 2 para la simulación MRF y ROT.	86
Tabla 29. Tiempos de mezclado para la validación con trazadores experimentales.	91
Tabla 30. Error calculado para las regresiones parciales y la global.	98
Tabla 31. Parámetros cinéticos determinados mediante la regresión global. ...	98
Tabla 32. Parámetros cinéticos obtenidos del análisis de datos viscosidad-tiempo a 60°C.....	100
Tabla 33. M_v y viscosidad intrínseca calculados para las muestras C1-C7. .	103
Tabla 34. Composición del copolímero determinada mediante FTIR.	105
Tabla 35. Caracterización química de los Copolímeros Q171-I C1-C7.....	110

Capítulo I. Introducción

Antecedentes

El método de recuperación mejorada por inyección de químicos álcalis, tensoactivos y polímeros (APS, por sus siglas en inglés) tiene como finalidad incrementar el factor de recuperación de hidrocarburos en el yacimiento a través de la modificación de las fuerzas capilares (tensoactivos, álcalis) que mantienen atrapado el aceite en el medio poroso y de la mejora de la eficiencia de barrido (polímeros) en el yacimiento (Salager, 2005).

Un yacimiento petrolero es un sistema complejo y en equilibrio de diferentes componentes tales como: roca, aceite (hidrocarburos) y salmuera. Los yacimientos petroleros del país en su mayoría, se encuentran presurizados bajo condiciones de alta temperatura (>90 °C) y alta salinidad ($>40,000$ ppm STD). La distribución y localización de los fluidos en la matriz porosa es producto de la afinidad de la superficie mineral con los fluidos (mojabilidad).

La condición favorable para la extracción del aceite del yacimiento se presenta cuando la superficie mineral tiene una mojabilidad definida hacia el agua. Si tal fuera el caso, principalmente en yacimientos de areniscas, inyectar agua sería un proceso eficiente para la extracción del aceite, ya que por la mojabilidad de la superficie mineral, éste se movería a través de las paredes de la matriz porosa dejando sólo una pequeña fracción de aceite atrapado en los poros. En la mayoría de los yacimientos carbonatados se observa una mojabilidad definida al aceite como producto de la adsorción de carboxilatos, provenientes del mismo aceite. En este caso, la inyección de agua al yacimiento sería un proceso ineficiente ya que éste se movería por el centro de los poros dejando una gran cantidad de aceite atrapado.

En la actualidad, los procesos de recuperación mejorada son la última etapa de explotación de un yacimiento y tienen el propósito de superar las condiciones desfavorables que se presentan durante la extracción de aceite e incluyen dos aspectos: el microscópico y el macroscópico. Desde el punto de

vista microscópico se tiene el objetivo de superar las condiciones desfavorables para el desplazamiento del aceite a escala de poro con la adición de álcalis y tensoactivos, ya que dosificándolos en el agua pueden modificar favorablemente tanto la interfase fluido-roca (mojabilidad) como la interfase agua-aceite (tensión interfacial) para incrementar el factor de recuperación. Desde el punto de vista macroscópico se tiene como objetivo mejorar el avance del fluido de desplazamiento (agua) en el yacimiento.

La mejora de la eficiencia de barrido se logra controlando la movilidad del fluido desplazante en el yacimiento produciendo un frente de desplazamiento similar al flujo tipo pistón. La relación desfavorable de movilidad es producto de la diferencia de viscosidad entre el fluido desplazado (aceite) y el fluido desplazante (agua). También, la heterogeneidad del yacimiento, origina una relación desfavorable de movilidad al promover el avance preferencial del fluido desplazante en zonas de mayor conductividad (permeabilidad). El control de la movilidad del agua se logra incrementando su viscosidad a través de la adición de polímeros.

En el mercado existen diversos tipos de polímeros para incrementar la viscosidad del agua, en la industria petrolera se clasifican como polímeros naturales, semi-sintéticos y sintéticos. La conveniencia de utilizar uno u otro está en función de las condiciones de temperatura y dureza (cationes divalentes) del agua del yacimiento, la duración del tratamiento y el costo. La condición de alta temperatura promueve la degradación de las estructuras macromoleculares y la hidrólisis de las amidas, resultando en la disminución de la viscosidad del medio. La presencia de cationes divalentes (Ca^{+2} y Mg^{+2}) promueve la contracción de la estructura polimérica (sinéresis), reduciendo su volumen y por lo tanto su capacidad viscosificante.

Cuando el tiempo de residencia del polímero en el yacimiento es alto (> 3 meses) se corre el riesgo de que éste pueda ser degradado por actividad microbiana nativa. El uso de polímeros sintéticos mejora la resistencia a los factores mencionados, sin embargo, el costo del proceso se incrementa respecto a los naturales.

Los polímeros de acrilamida (AA), solubles en agua, son los más utilizados comercialmente en los procesos de recuperación mejorada. Estos, al dispersarse incrementan considerablemente la viscosidad del agua; sin embargo a altas temperaturas la poliacrilamida se hidroliza (Wever, Picchioni, & Broekhuis, 2011). Este efecto se puede reducir mediante la incorporación de otros monómeros, como es el caso del 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio (NaAMPS). Este sulfonato de sodio es conocido por su estabilidad ante la hidrólisis, manteniendo una alta tolerancia a los cationes divalentes, mejorando así la estabilidad del producto a temperaturas superiores a 90°C y salinidades mayores a 40,000 ppm STD.

Justificación

Como parte del alcance del proyecto SENER-CONACyT-HIDROCARBUROS No. 0185183, se propuso el desarrollo de un producto químico (polímero) para su uso como aditivo viscosificante en agua de inyección y con esto controlar su avance en el yacimiento.

El polímero reducirá la movilidad del fluido de desplazamiento en un proceso de recuperación mejorada en un campo carbonatado de alta temperatura (92°C) y alta dureza (6,539 mg CaCO₃/L) donde las estimaciones del comportamiento del flujo reportan tiempos de residencia de 6 a 9 meses.

El uso de poliacrilamida en la industria petrolera se ha extendido a muchas de sus operaciones habituales (p.ej.: fluidos de perforación, control de la canalización de agua, fracturamiento hidráulico, EOR o Enhanced Oil Recovery por sus siglas en inglés). Sin embargo, su desempeño en yacimientos de alta temperatura y alta salinidad, disminuye por la hidrólisis que presenta. Una alternativa al problema de la hidrólisis consiste en incorporar un co-monómero (NaAMPS) para incrementar su estabilidad. Por lo anterior se requiere desarrollar un proceso para la síntesis del copolímero, que asegure la calidad del producto y permita mejorar su composición y propiedades reológicas.

Objetivo General

Definir las condiciones de mezclado en un reactor por lotes con la finalidad de establecer un procedimiento experimental para la síntesis en disolución vía radicales libres de poli(acrilamida-co-2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio) iniciada térmicamente, con composición y propiedades reológicas mejoradas.

Objetivos Particulares

- Simular y estudiar el proceso de mezclado isotérmico en Fluent® 15.0.
- Validar el modelo computacional de agitación y turbulencia mediante una prueba en laboratorio con un trazador básico (Hidróxido de Sodio 1 M).
- Determinar la velocidad de agitación adecuada para mantener un mezclado óptimo que favorezca la producción de un copolímero de alto peso molecular.
- Caracterizar el producto en cuestión mediante Viscosimetría Capilar, Espectroscopia de Infrarrojo, Calorimetría y Reología.
- Estudiar el efecto de la rapidez de corte durante la síntesis del copolímero en la temperatura de transición vítrea, el peso molecular y composición de las cadenas.

Alcances

- Seleccionar un modelo computacional representativo del mezclado (modelo turbulento y modelo de rotación) en el reactor Parr de 3.75 L.
- Simular en Fluent® 15.0 los siguientes modelos de agitación:
 - Pared rotatoria (ROT)
 - Marco de Referencia Móvil (MRF)
 - Malla Deslizable (SM)
- Realizar una prueba de trazadores para estimar el tiempo promedio de mezclado dentro del reactor por lotes.

- Simular la dispersión de un trazador en el modelo computacional definido en Fluent®.
- Desarrollar un algoritmo para la estimación de parámetros cinéticos para la copolimerización de AA/NaAMPS siguiendo la viscosidad de la mezcla reactiva por medio de un reómetro Anton Paar® MCR 301.
- Determinar el grado de incorporación de NaAMPS en el copolímero utilizando los resultados de Espectroscopia de Infrarrojo.
- Determinar la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión de las muestras sintetizadas a diferente rapidez de corte.

Capítulo II. Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)

El movimiento de los fluidos se puede analizar a través de la Dinámica de Fluidos Computacional. El desarrollo computacional de las últimas décadas ha jugado un papel fundamental en la solución de problemas de flujo. Este desarrollo abrió la posibilidad de pasar de soluciones analíticas limitadas por diversas simplificaciones a soluciones numéricas para su uso en aplicaciones de diseño y análisis en Ingeniería. A nivel de aplicación, CFD nace de aplicaciones aerodinámicas y su uso se fue extendiendo a otras industrias (CFD-Online, 2013).

En la actualidad la Ingeniería de Reactores Químicos (CRE, por sus siglas en inglés) y CFD han facilitado el estudio integral de reactores con problemas de flujo complejos. Algunos de los beneficios que se obtienen al acoplar estas dos herramientas son (Ranade, 2002):

- Incrementar la producción utilizando los mismos equipos.
- Elaborar productos de mejor calidad.
- Reducir el consumo energético.
- Mejorar las medidas de seguridad.
- Mitigar la emisión de contaminantes.

Una desventaja de las simulaciones CFD es que están limitadas por la velocidad de procesamiento y el almacenamiento de datos. Esta limitante se puede entender en términos de dos componentes para la cual Ranade propone un esquema (Figura 1). La facilidad con la cual se acoplan los procesos químicos y la dinámica de fluidos depende de la naturaleza de los fenómenos y en segunda instancia de las simplificaciones realizadas en los modelos matemáticos (Ranade, 2002).

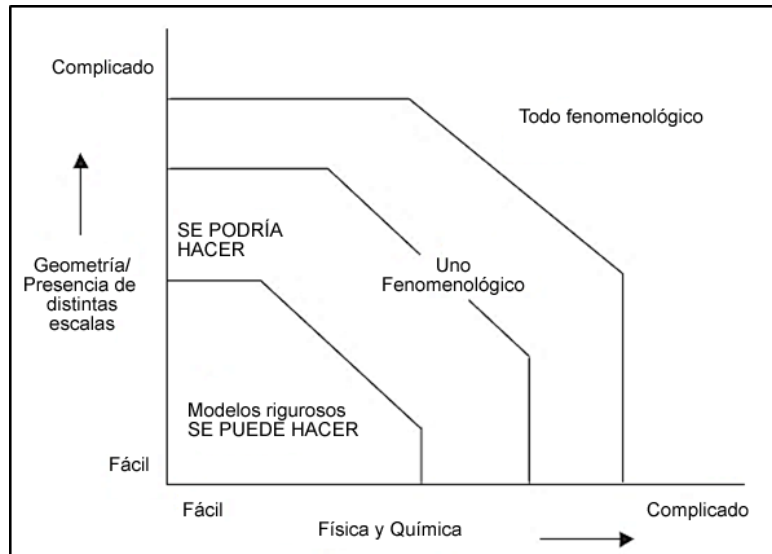


Figura 1. Facilidad de resolución de un problema CFD-CRE de acuerdo a la descripción y simplificación del problema (Ranade, 2002).

En una simulación CFD se resuelven los sistemas de ecuaciones algebraicas derivados de la discretización matemática de ecuaciones diferenciales parciales (EDP). Estas EDP expresan los principios de conservación de la masa, energía y cantidad de movimiento. (Ranade, 2002)

A lo largo de los últimos años se han desarrollado programas de simulación CFD. (Por ejemplo, COMSOL® y Fluent®). En el desarrollo de este trabajo se utilizó el software Fluent® 15.0 de ANSYS.

1. Ecuaciones de Conservación

El desarrollo y estudio del transporte de cantidad de movimiento, energía y masa se sustenta en el principio de conservación y en la hipótesis de la continuidad (Brodke & Hershey, 1988). Estos dos postulados son la base y sustento de los fenómenos de transporte.

El principio de conservación expresa que la materia, la energía y la cantidad de movimiento se transforman de manera dinámica sin crearse ni destruirse. Este postulado facilita el uso de igualdades como enunciados lógico matemáticos que expresan la naturaleza fenomenológica del sistema en estudio.

La hipótesis de la continuidad considera a un material como un continuo, exento de saltos en sus propiedades físicas. Esta hipótesis permite hacer un tratamiento matemático diferencial de los fenómenos observados.

El balance general de una propiedad conservativa (P.C. o φ) en su forma diferencial, expresa como la misma se puede transformar o mover por diferentes mecanismos:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{v}\varphi) - \nabla \cdot \nabla (\delta\varphi) - R + S = 0 \dots \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

$\frac{\partial \varphi}{\partial t}$: Acumulación de la P. C.

$\nabla \cdot (\underline{v}\varphi)$: Transporte convectivo de la P. C.

$\nabla \cdot \nabla (\delta\varphi)$: Difusión molecular de la P. C.

δ : Coeficiente de difusión molecular

R: Generación o consumo por reacción química

S : Transporte en la interfase del sistema

∇ : Operador gradiente

En la Tabla 1 se puede observar la ecuación general que describe el transporte de cantidad de movimiento, energía y masa. ANSYS Fluent® utiliza expresiones derivadas y en ocasiones modificaciones de las expresiones generales.

Tabla 1. Ecuaciones diferenciales de balance para las 3 P.C.

Propiedad Conservativa	Ecuación en forma diferencial
Masa	$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{v}\rho_A) - \nabla \cdot \nabla (D_{AB}\rho_A) - R_A + S_A = 0 \dots \text{Ecuación 2}$ ρ_A : Concentración de A , D_{AB} : Difusión Molecular entre A y B
Masa (Continuidad)	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\underline{v}\rho) = 0 \dots \text{Ecuación 3}$ ρ : Densidad y \underline{v} : Velocidad
Energía	$\frac{\partial (\rho C_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{v}(\rho C_p T) - \nabla \cdot \nabla (k\rho C_p T) - q_R + q_I = 0 \dots \text{Ecuación 4}$ T: Temperatura, C_p : Capacidad calorífica, k: Conductividad térmica q_I : Calor transferido en la interfase y q_R : Calor de reacción
Cantidad de Movimiento	$\frac{\partial (\rho \underline{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}\underline{v}) - \underline{g}\rho + \nabla P + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} = 0 \dots \text{Ecuación 5}$ \underline{v} : Velocidad, \underline{g} : Gravedad, P: Presión, $\underline{\underline{\tau}}$: Tensor de esfuerzos

2. Ecuaciones de Navier-Stokes

El balance diferencial de cantidad de movimiento se puede simplificar según el problema bajo estudio. Una de las simplificaciones más útiles radica en considerar un fluido de viscosidad y densidad constantes, donde los esfuerzos de corte producidos tienen un comportamiento lineal con respecto a la rapidez de corte. De estas consideraciones nacen las ecuaciones de Navier-Stokes (Ecuación 6).

$$\rho \frac{D(\underline{v})}{Dt} - \underline{g}\rho + \underline{\nabla}P - \mu\underline{\nabla} \cdot \underline{\nabla}(\underline{v}) = \underline{0} \dots \text{Ecuación 6}$$

D: derivada sustancia o material
t: Tiempo (s).
 μ : Viscosidad (Pa·s)

\underline{v} : Velocidad (m/s).
P: Presión (Pa).

\underline{g} : Gravedad (m/s²).
 $\underline{\nabla}$: Operador gradiente.

Las ecuaciones de Navier-Stokes son la base de la CFD y su solución numérica es fundamental para entender y describir los fenómenos del flujo de fluidos.

3. Turbulencia y Ecuaciones RANS

La turbulencia se describe como el movimiento aleatorio y caótico de un fluido (Bird, Stewart, & Lightfoot, 2002). Matemáticamente un modelo de turbulencia es un sistema altamente no lineal en donde un pequeño cambio en las condiciones de frontera produce alteraciones severas en el comportamiento global del sistema (CFD-Online, 2013). Ranade propone 3 aproximaciones para modelar la turbulencia (Ranade, 2002):

- Estadística: El proceso de turbulencia lo constituye una combinación de variables promedio y fluctuaciones alrededor de las mismas.
- Determinística: Esta aproximación fue impulsada por el avance en la teoría de problemas no lineales y caos determinista. El enfoque se centra en desarrollar modelos cuantitativos para transitar a la turbulencia.

- Estructural: La turbulencia se estudia a partir de estructuras coherentes elementales que describen el proceso a pequeña escala.

El modelo de turbulencia utilizado en este trabajo tiene su origen en un promedio estadístico de las ecuaciones de Navier Stokes (Reynolds-Average Navier-Stokes, RANS por sus siglas en inglés). Este promedio estadístico descompone en 2 componentes a cada escalar (Ecuación 7): una contribución promedio ($\bar{\theta}_i$) y otra fluctuante (θ_f) (Soto, 2013).

$$\theta_i = \bar{\theta}_i + \theta_f \dots \text{Ecuación 7}$$

Por ejemplo, para las componentes de la velocidad (v_i) se definen la velocidad promedio (\bar{v}_i) y la velocidad fluctuante (v_f):

$$v_i = \bar{v}_i + v_f \dots \text{Ecuación 8}$$

4. Turbulencia y el modelo k- ϵ

El modelo semi-empírico k- ϵ forma parte de las ecuaciones RANS y se compone de un sistema de 2 ecuaciones con 2 parámetros a resolver: k (energía cinética turbulenta) y ϵ (tasa de disipación turbulenta). En general el modelo k- ϵ ofrece simulaciones robustas, rápidas y con una aceptable precisión asumiendo turbulencia completa y efectos de viscosidad molecular despreciables (ANSYS Inc., 2009).

El primer modelo del tipo k- ϵ recibe el nombre de Standard k- ϵ , posteriormente se desarrollaron los del tipo Realizable y RNG (ANSYS Inc., 2009):

- RNG k- ϵ : El modelo parte de un análisis estadístico riguroso ("*Renormalization Group Theory*", o teoría RNG) e incorpora las siguientes modificaciones:
 - Término adicional en la ecuación de ϵ .
 - Se mejora el modelo para flujos con remolinos.
 - El modelo facilita calcular el Prandtl turbulento de manera analítica.
 - Bajo las consideraciones adecuadas el modelo reproduce los efectos encontrados a números de Reynolds bajos.

- Realizable k- ϵ : Este modelo otorga un rendimiento superior para flujos con rotaciones y capas límite sometidas a condiciones adversas como alta presión. A diferencia de sus predecesores, satisface ciertas constantes matemáticas del tensor de esfuerzos de Reynolds.

5. Desarrollo de una simulación CFD

Una “simulación CFD” abarca desde la formulación del problema físico, la descripción de los supuestos necesarios para simplificar el problema, la solución de las EDP mediante técnicas computacionales y el análisis de los datos obtenidos.

Las técnicas CFD aplicadas al estudio de sistemas reactivos requieren del acoplamiento de diversas disciplinas de las matemáticas, la física y de la química (Figura 2).

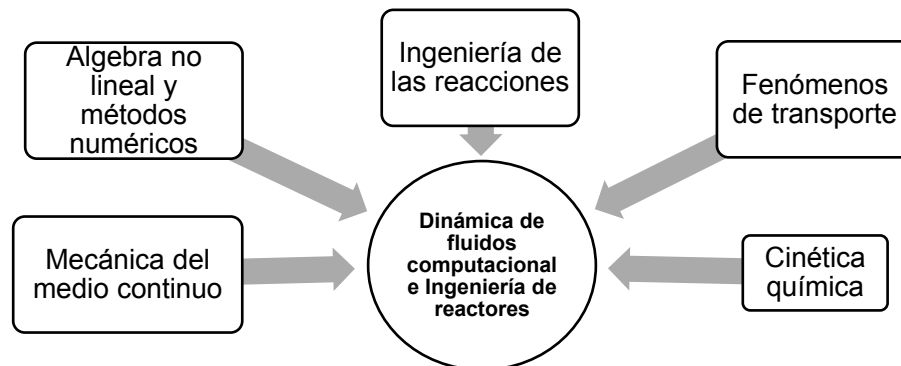


Figura 2. Disciplinas que componen un estudio integral CFD-CRE.

El planteamiento y desarrollo de una simulación CFD se puede dividir en 10 etapas (Kuzmin, 2007):

1. *Delimitar el problema.*

El primer paso en una simulación CFD consiste en delimitar el caso a resolver: plantear los objetivos, resultados esperados y los recursos computacionales con los que se cuenta. El problema fisicoquímico debe simplificarse tanto como se requiera para alcanzar la meta planteada.

2. *Formular el modelo matemático.*

Escribir el modelo matemático que bajo las simplificaciones realizadas describa, física y químicamente, al fenómeno en estudio.

3. *Dibujar la geometría del sistema.*

La “Geometría Computacional” es una representación virtual de un espacio geométrico sobre el cual se plantean y se resuelven las ecuaciones de conservación.

4. *Generar la malla computacional.*

La malla computacional es una fragmentación del espacio virtual por el cual se mueve el fluido. Este mallado aporta las características de frontera y continuidad necesarias para la solución de las ecuaciones de conservación planteadas.

6. *Seleccionar el método numérico.*

En la estructura del método numérico radica la estabilidad y el tiempo de cálculo de la solución al problema. El análisis matemático del sistema diferencial planteado permite la selección adecuada del método numérico.

7. *Plantear el programa en Fluent®.*

La configuración de parámetros, modelos matemáticos y criterios de cálculo se puede establecer desde la interfaz gráfica de Fluent®.

8. *Resolver numéricamente el problema.*

La solución numérica integra el problema en estudio y los métodos computacionales seleccionados para encontrar una solución factible.

9. *Procesar los datos.*

El procesamiento de datos en forma de gráficas, tablas o imágenes permite la toma rápida de decisiones y otorga una referencia bastante rápida del comportamiento del sistema.

10. *Validar el modelo matemático.*

Con el fin de conocer si el modelo matemático desarrollado predice o no el comportamiento del sistema en estudio, la simulación

desarrollada se contrasta con experimentos de laboratorio o con referencias validadas.

6. Simulación Computacional de Agitadores.

La simulación CFD de partes móviles, como propelas o turbinas, requieren de aproximaciones que describan desplazamientos o rotaciones mecánicas dentro de una malla computacional.

En la Figura 3 se presentan los esquemas típicos en la simulación de tanques agitados (Ranade, 2002).

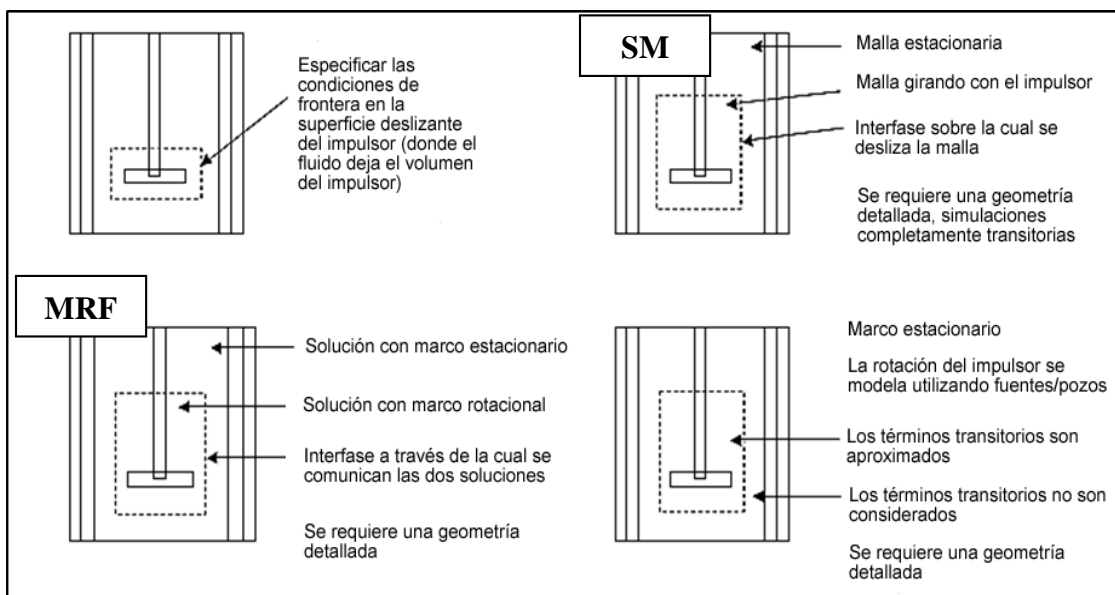


Figura 3. Modelos para la simulación de partes móviles en tanques agitados (Ranade, 2002).

En este trabajo se evaluaron 3 modelos de agitación computacional:

1. Marco de Referencia Móvil (MRF)

El problema se enmarca en una zona de la malla, definiendo así una parte rotatoria y otra estacionaria (Figura 3). Matemáticamente el problema adiciona términos de aceleración a las ecuaciones de conservación.

2. Malla Deslizable (SM)

SM genera un movimiento virtual en la zona de la malla definida como móvil. Este método es el más confiable para la simulación de fenómenos transitorios ya que toma en cuenta tres interacciones no estacionarias (ANSYS Inc., 2009):

- Interacciones potenciales: Consecuencia de las ondas de presión que se propagan corriente arriba y corriente abajo.
- Interacciones de choque: Consecuencia de la interacción de las ondas de choque con regiones sólidas del aparato en estudio.
- Interacciones de estela: Consecuencia del desplazamiento de un fluido de corriente arriba que converge en corriente abajo.

3. Vectores de Rotación (ROT)

ROT permite ajustar una velocidad de rotación en torno a un eje especificado. Esta técnica no contempla el movimiento de la malla ni del marco de referencia de la velocidad. El modelo de rotación tangencial es válido cuando la pared delimita una superficie de revolución alrededor del eje de rotación prescrito.

En la Tabla 2 se contrastan algunas características de los modelos de partes móviles usados por Fluent® (ANSYS Inc., 2009).

Tabla 2. Comparación entre los modelos de agitación MRF y SM.

	MRF	SM
Demanda de recursos computacionales	Baja	Alta
Estado del sistema	Fenómenos estacionarios	Fenómenos no estacionarios
Rapidez de convergencia	Rápida	Lenta

El seguimiento de alguna propiedad dentro del reactor se realiza vía un promedio ponderado que está definido (ANSYS, 2011) como sigue:

$$\frac{1}{A} \int \phi dA = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^n \phi_i |A_i| \dots \text{Ecuación 9}$$

En donde ϕ es la propiedad a ponderar (fracción masa, etc.) y A el área de la superficie.

7. Método de solución numérica (*Pressure-based solver – Algoritmo SIMPLE*)

Fluent® permite escoger entre dos métodos para resolver numéricamente los problemas de flujo (ANSYS Inc., 2009):

1. Método basado en presión (*pressure-based*): Desarrollado para flujo incompresible a bajas velocidades. El campo de presiones se determina resolviendo una ecuación de presión corregida.
2. Método basado en densidad (*density-based*): Desarrollado para flujo compresible a altas velocidades. El campo de densidades se calcula a partir de la ecuación de la continuidad, mientras que el de presiones se determina a partir de una ecuación de estado (p.ej. gas ideal).

Fluent® utiliza una técnica de solución basada en volúmenes de control la cual se presenta a continuación (ANSYS Inc., 2009):

1. División del espacio virtual en elementos de control volumétricos.
2. Construcción de estructuras algebraicas (discretización) para las variables dependientes (velocidad, temperatura, etc.).
3. Linealización de las ecuaciones discretizadas y solución de las ecuaciones algebraicas lineales resultantes.

Los dos métodos numéricos difieren en la aproximación usada durante la discretización y la solución del sistema de ecuaciones algebraicas. El método basado en presión tiene su fundamento en la ecuación de corrección de presión obtenida de las ecuaciones de momentum y continuidad. La convergencia del método se alcanza cuando el campo de velocidades calculado satisface la condición de continuidad (ANSYS Inc., 2009).

El algoritmo de presión tipo segregado SIMPLE, por sus siglas en inglés *Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations*, resuelve la ecuación de movimiento tomando un estimado inicial del campo de presiones (p_c^*):

$$J_f^* = \widehat{J}_f^* + d_f(p_{c0}^* - p_{c1}^*) \dots \text{Ecuación 10}$$

J_f^* : Flux másico inicial en la cara "f"

Para satisfacer la ecuación de continuidad, SIMPLE hace la corrección J_f' mediante el cálculo de la presión corregida p_{c0}' :

$$J_f = J_f^* + J_f' \dots \text{Ecuación 11}$$

$$J_f' = d_f(p_{c0}' - p_{c1}') \dots \text{Ecuación 12}$$

En la Figura 4 se explica la secuencia lógica de cálculo que sigue el algoritmo basado en presión.

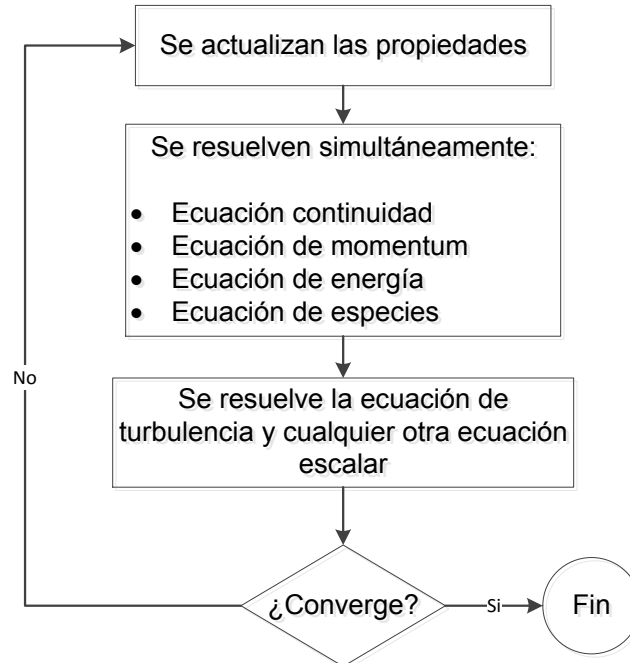


Figura 4. Algoritmo de solución basado en presión (ANSYS Inc., 2009)

8. La importancia del mezclado en los procesos químicos.

“El mezclado puede afectar directamente la cinética, el peso molecular y la composición en la polimerización vía radicales debido a la homogenización de los gradientes de concentración locales”. (Meyer & Keurentjes, 2005)

Los experimentos a pequeña escala por lo general son controlados cinéticamente, sin embargo, conforme se escala en la dimensión de los reactores el transporte de masa y energía empiezan a jugar un papel fundamental en el diseño y el análisis de los procesos químicos.

El mezclado juega un papel fundamental en la síntesis de polímeros, principalmente cuando la viscosidad del medio es muy alta. Una agitación deficiente puede generar regiones de concentración que a su vez generan distribuciones del tamaño de partícula o peso molecular. El uso de CFD en los procesos químicos permite identificar regiones de alta turbulencia que favorezcan a las reacciones (Patel, Ein-Mozaffari, & Ramdhane, 2010).

Capítulo III. Ingeniería de las Reacciones Homogéneas

1. Ingeniería de las reacciones homogéneas

El análisis matemático de un reactor químico se fundamenta en las ecuaciones de conservación de la Tabla 1, la termodinámica y la cinética química (Froment & Bischoff, 1979).

La cinética de una reacción describe los procesos de transformación de las especies químicas. Por ejemplo, la cinética de una polimerización describe la rapidez de transformación de los monómeros. Sin embargo, existen dos simplificaciones particularmente útiles para analizar sistemas reactivos (Ranade, 2002):

- a. Reactor de mezcla completa
 - El mezclado es mucho más rápido que el tiempo de reacción
 - Los tiempos de residencia son producto del flujo neto.
 - Un elemento diferencial de control es representativo de todo el reactor.
- b. Reactor de flujo tapón
 - Aproximación unidimensional de los balances de materia y energía.
 - La velocidad es uniforme en la dirección del avance del fluido.
 - Buena calidad de mezclado, existe un dominio convectivo sobre el transporte por difusión molecular.

La cinética química no contempla los problemas de transporte de masa y energía por lo que la no idealidad del mezclado se puede evaluar utilizando curvas de evolución de trazadores (CET). El uso de CET permite caracterizar el proceso de mezclado analizando la respuesta de alguna propiedad física.

Como parte fundamental del análisis integral de un reactor se debe caracterizar el patrón de flujo y las zonas muertas que puedan generarse. Las herramientas computacionales como Fluent®, permiten estudiar, diseñar y optimizar el proceso de mezclado en sistemas de flujo.

2. Análisis del mezclado a través del uso de trazadores

Los postulados como el mezclado ideal no contemplan el análisis del comportamiento de flujo dentro del equipo de proceso (Levenspiel, 2012). Es así como los trazadores se presentan como una alternativa al uso de supuestos poco satisfactorios. Una prueba típica consiste en introducir una sustancia que se mueva con el fluido en cuestión y que posea alguna propiedad medible (color, conductividad, etc.). Cuando el trazador sale del equipo los resultados se analizan y se sacan conclusiones (Levenspiel, 2012).

Los resultados obtenidos por el método de trazadores pueden responder a cuestiones como:

- La existencia de zonas muertas.
- Existencia de un “bypass” dentro del recipiente
- Desarrollo de un modelo de flujo para el problema en cuestión.

En el presente trabajo se utilizó un trazador para validar experimentalmente el tiempo de mezclado dentro de un reactor por lotes. El trazador se introduce y se registra el cambio de su propiedad medible en diversos puntos del tanque, p.ej. la concentración del ion hidronio (pH).

3. El reactor por lotes

Un reactor por lotes consiste en un sistema cerrado dentro del cual se transforman una o más especies químicas. Un reactor por lotes se describe matemáticamente mediante los balances de materia y energía descritos a continuación:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} - \nabla \cdot \nabla (D_{AB} \rho_A) = R_A \dots \text{Ecuación 13}$$

$$\frac{\partial (\rho C_p T)}{\partial t} - \nabla \cdot \nabla k (\rho C_p T) - q_R + q_I = 0 \dots \text{Ecuación 14}$$

Considerando que el reactor es de “mezcla completa” (idealidad), se encuentra en estado estacionario, el transporte de masa/energía sucede de manera unidimensional, el volumen es constante y el sistema se considera

isotérmico entonces las ecuaciones 13 y 14 se simplifican al modelo de balance descrito por las ecuaciones 15 y 16.

$$\frac{d\rho_A}{dt} = R_A \dots \text{Ecuación 15}$$

$$q_R = q_I \dots \text{Ecuación 16}$$

La Ecuación 15 expresa que la tasa de variación de materia dentro del volumen de control es consecuencia de la transformación por reacción química del componente A. La Ecuación 16 expresa que la energía generada o consumida por la reacción química deberá ser sustraída u otorgada por un medio externo de transferencia, para mantener al sistema en condiciones isotérmicas.

Las Ecuaciones 15 y 16 describen los procesos dominados cinéticamente dentro de un reactor por lotes y su utilidad para el estudio de un esquema reactivo es fundamental para comprender la naturaleza química del sistema.

Capítulo IV. Copolimerización por Radicales Libres

1. Teoría General

La polimerización es una reacción química en donde uno o más monómeros reaccionan de manera concatenada para formar un producto (polímero) de alto peso molecular (Sperling, 2006).

Los polímeros suelen clasificarse en base al medio de síntesis, sus aplicaciones, su estructura física, su respuesta ante el calentamiento o en base a las unidades estructurales que lo componen. En la Tabla 3 se muestran tres clasificaciones de interés para el polímero aquí presentado.

Tabla 3. Clasificación del polímero sintetizado en este trabajo.

Clasificación				
Mecanismo cinético	<u>Adición de Cadena</u>	Etapas		
Número de unidades estructurales	<u>Copolímeros</u>	Homopolímeros	Terpolímeros	
Método de síntesis	<u>Disolución</u>	Emulsión	Dispersión	Masa

Los copolímeros y terpolímeros tienen propiedades mejoradas respecto a los homopolímeros que teóricamente lo conforman. Por ejemplo, en el copolímero de AA-NaAMPS, el NaAMPS mejora la estabilidad de las cadenas de la AA ante los cationes divalentes.

Los polímeros tienen diversas propiedades que los distinguen de especies de bajo peso molecular:

- Presentan una distribución de pesos moleculares (PM).

Los polímeros están formados por una mezcla de cadenas de distinta longitud y dependiendo de las condiciones de síntesis o algún tratamiento, la distribución estadística de éstas se puede ampliar o reducir. El peso molecular de un polímero se puede definir a través de los momentos de la distribución.

- Temperatura de transición vítrea (T_g)
La T_g es una transición termodinámica de segundo orden que conlleva un cambio de las regiones amorfas de un polímero a aquellas características del estado vítreo.
- La viscosidad decrece al incrementar la rapidez de corte.

Cuando se sintetiza un polímero en disolución la viscosidad del medio puede cambiar en varios órdenes de magnitud. Siendo, el crecimiento de las cadenas y su concentración en el medio las responsables de tal aumento. El uso de un disolvente disminuye la viscosidad del medio y favorece la dispersión de la energía generada.

Según la ecuación de Mark Houwink Sakurada (MHS) (Mark, 2007) para el caso de disoluciones poliméricas diluidas la viscosidad a esfuerzo de corte cero se puede correlacionar con el peso molecular viscosidad (M_v). Esta medida del peso molecular tiene una dependencia no lineal de la viscosidad intrínseca del medio.

En el presente trabajo se sintetizará un copolímero base acrilamida. La poliacrilamida es considerada uno de los mejores polímeros para el control de movilidad. Sin embargo, en yacimientos de alta temperatura ($>90^\circ\text{C}$) el grupo amina ($-\text{NH}_2$) se hidroliza a un carboxilo ($-\text{CO}^-$). La poliacrilamida parcialmente hidrolizada no es estable en condiciones de alta salinidad, en consecuencia su viscosidad tiende a disminuir drásticamente. Una solución al problema de la hidrólisis consiste en incorporar grupos sulfito ($-\text{SO}_3^-$) en la cadena del homopolímero. Por tal motivo, el NaAMPS es utilizado como comonomero en la formulación de polímeros base acrilamida estables a condiciones de alta temperatura y alta salinidad (Sabhapondit, Borthakur, & Haque, 2003).

2. Caracterización

Debido a su naturaleza macromolecular y conformaciones físicas, los polímeros tienen características muy particulares que los distinguen de las sustancias de bajo peso molecular.

Algunas de las técnicas analíticas que ayudan a comprender la naturaleza química y física de los polímeros se describen en la Tabla 4 y son parte del procedimiento técnico de selección de polímeros (PT06) de la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera, USIP, FQ, UNAM.

Tabla 4. Técnicas para la caracterización de polímeros (Métodos USIP).

Técnica	Método	Objetivo
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	ME09_FTIR_polímeros	Identificar y cuantificar los grupos funcionales presentes en la estructura.
Peso Molecular (PM)	ME06_Viscosidad intrínseca	Obtener la viscosidad intrínseca como un indicativo del comportamiento cualitativo del peso molecular promedio
Análisis Termogravimétrico (TGA)	ME07_TGA_polímeros	Determinar la estabilidad térmica del polímero en atmósferas controladas.
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	ME08_DSC_polímeros	Identificar cambio de fases amorfo-cristalino (temperatura de transición vítrea), sólido-líquido (temperatura de fusión).

3. Cinética de Polimerización

La cinética de una polimerización describe la tasa de transformación de los monómeros y las macromoléculas presentes en el medio reactivo.

Un modelo cinético puede derivarse del mecanismo del proceso en estudio (mecanístico) o de la evidencia experimental (fenomenológico). Un modelo mecanístico aporta información elemental sobre la estructura del proceso, estableciendo una secuencia de etapas elementales con un significado físico definido. En contraparte, un modelo fenomenológico está

limitado por las condiciones experimentales usadas en su construcción, cualquier intento por extrapolar información debe evaluarse rigurosamente.

El copolímero de AA-NaAMPS se acopla a un mecanismo por adición de cadena (radicales libres). En la Tabla 5 se puntualizan 4 diferencias básicas entre una polimerización por etapas y por adición de cadena.

Tabla 5. Diferencias entre los mecanismos cinéticos de polimerización.

Mecanismo	Etapas	Adición de Cadena
Centro activo	Cualquier reactivo o producto	Localizado en la especie iniciada
Pesos Moleculares Elevados	A conversiones muy altas	Desde conversiones bajas
Calor de Reacción	Alto	Muy Alto
Poblaciones teóricas	Polímero	Monómero, iniciador, radicales primarios, polímero vivo y polímero muerto.

4. Copolimerización por Radicales Libres y el Modelo Último

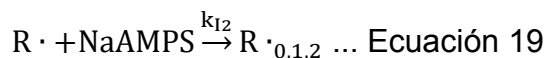
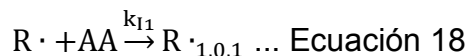
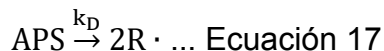
Un modelo cinético bien definido permite estimar la conversión de los monómeros, el grado de polimerización o el peso molecular. Para un copolímero se puede inferir su composición (relación molar de monómeros en la cadena) conociendo las concentraciones iniciales de los reactivos y los cocientes de reactividad.

El mecanismo cinético de una copolimerización por adición de cadena sigue una secuencia de tres etapas claramente diferenciadas, donde participan la AA (1) y el NaAMPS (2); iniciación, propagación y terminación.

1. Iniciación.

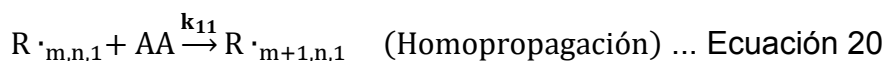
El iniciador se disocia homolíticamente formando radicales libres cuya probabilidad de reacción con un monómero es muy elevada. Posterior a la disociación (Ecuación 17) el iniciador activado ($R\cdot$) procede a atacar a los monómeros formando radicales primarios (Ecuación 18 y 19). La notación

$R \cdot_{m,n,1}$ implica a un radical libre de “m” unidades de AA y “n” unidades de NaAMPS, donde la última especie añadida corresponde a la AA (1).



2. Propagación.

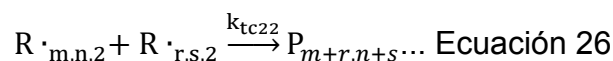
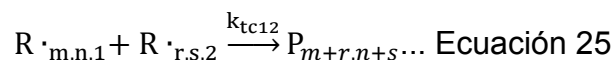
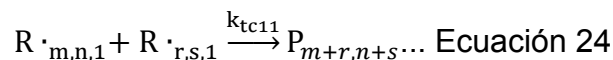
En esta etapa se considera el modelo último de copolimerización (Markov de 1^{er} orden), el cual asume que la reactividad entre los macroradicales y los monómeros está definida por la última especie química que se adicionó a la cadena en crecimiento (Odian, 2004). Los productos de esta etapa son polímeros vivos, es decir que pueden seguir reaccionando (Odian, 2004).



Las constantes cinéticas de las ecuaciones 20 a 23 son fundamentales para comprender la naturaleza reactiva de los copolímeros. A partir del modelo último se deriva la ecuación de la copolimerización (Ecuación 29)

3. Terminación (p.ej. combinación)

Durante la terminación los macroradicales presentes en el medio se aniquilan. El producto de la terminación es el polímero muerto, es decir una especie que ya no puede reaccionar químicamente.



Cinética de Reacción: Cocientes de Reactividad (r_1 y r_2)

Los cocientes entre las constantes cinéticas de homopropagación y propagación cruzada (Ecuaciones 20 a 23) aportan información de la composición del copolímero. Los cocientes de reactividad determinan la distribución de monómeros en la cadena más probable (alternante, en bloques, aleatorio). Si se supone que la mayor parte de los monómeros se consumen en la propagación entonces los balances de materia pueden escribirse como sigue:

$$-\frac{d[AA]}{dt} = k_{11}[AA \cdot][AA] + k_{21}[NaAMPS \cdot][AA] \dots \text{Ecuación 27}$$

$$-\frac{d[NaAMPS]}{dt} = k_{12}[AA \cdot][NaAMPS] + k_{22}[NaAMPS \cdot][NaAMPS] \dots \text{Ecuación 28}$$

Dividiendo la Ecuación 27 entre la 28 se puede llegar a la ecuación de la copolimerización:

$$\frac{d[AA]}{d[NaAMPS]} = \frac{[AA](r_1[AA] + [NaAMPS])}{[NaAMPS]([AA] + r_2[NaAMPS])} \dots \text{Ecuación 29}$$

La ecuación de la copolimerización predice el grado de incorporación instantáneo de los monómeros en las cadenas del copolímero formado. Si la Ecuación 29 se expresa en términos de fracciones mol y bajo la definición de los cocientes de reactividad se obtiene la Ecuación 30.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ y } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{f_2(r_2 f_2 + f_1)} \dots \text{Ecuación 30}$$

f_1 y f_2 : Fracciones mol de AA (1) y NaAMPS (2) en la alimentación.

F_1 y F_2 : Fracciones mol de AA (1) y NaAMPS (2) en el copolímero.

Integrando la Ecuación 30 se obtiene la Ecuación 31 que expresa la variación de la composición del copolímero con respecto a la conversión.

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \dots \text{Ecuación 31}$$

Dónde:

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2} \qquad \gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1} \qquad \delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)}$$

El modelo cinético de una copolimerización puede simplificarse matemáticamente si las constantes cinéticas se definen como constantes aparentes de reacción (para un sistema de “n” monómeros).

La Ecuación 32 expresa la rapidez de consumo de monómeros (M) y se obtiene considerando las siguientes simplificaciones:

- Suposición del Estado Cuasi Estacionario (QSS).
- El monómero sólo se consume en la etapa de propagación.
- No se consideran efectos difusivos.
- El iniciador se descompone bajo una cinética de orden 1.

$$\frac{dM}{dt} = -k_p [M] \left[\frac{fk_d [I]_0 e^{-k_d t}}{k_t} \right]^{0.5} \dots \text{Ecuación 32}$$

M: Concentración total de monómeros (mol/L), $M = \sum_{i=1}^n M_i$

f: Factor de eficiencia en la iniciación.

k_p : Constante aparente de propagación (L/mol·s).

k_d : Constante de iniciación (s^{-1}).

k_t : Constante aparente de terminación (L/mol·s).

I_0 : Concentración inicial de iniciador (mol/L).

Considerando la definición de conversión (Ecuación 33):

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} \dots \text{Ecuación 33}$$

M_0 : Concentración inicial de los monómeros (mol/L)

La Ecuación 32 se puede resolver y describir en términos de la conversión (Malkin & Kulichikhin, 1996):

$$x(t) = 1 - \text{Exp}\left(-\left(\frac{k_p k_d^{0.5} f^{0.5}}{k_t^{0.5}}\right) [I]_0^{0.5} t\right) \dots \text{Ecuación 34}$$

La Ecuación 34 se utilizará en el modelo reocinético para relacionar la conversión de los reactivos con el incremento de la viscosidad en el medio.

En este trabajo se utilizó un modelo cinético tipo ley de potencia (Ecuación 35) para modelar la formación del copolímero de AA-NaAMPS, así como determinar la energía de activación y el factor pre exponencial aparente de la copolimerización en un intervalo de 40 a 60°C.

$$\frac{dx}{dt} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} (1-x)^n \dots \text{Ecuación 35}$$

x: Conversión.

t: Tiempo (s).

A: Factor pre exponencial (s⁻¹).

E_A: Energía de activación aparente (J/gmol).

R: Constante de los gases ideales.

n: Orden de reacción.

Capítulo V. Reocinética

1. Reología

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Su origen como ciencia se remonta a inicios del siglo XX, época en donde los plásticos, lubricantes y asfaltos prometieron productos con características nunca antes vistas. Actualmente la reología se ha diversificado, incursionando en diversos campos de la ciencia como la biología y la ciencia de polímeros (Barnes, Hutton, & Walters, 1989).

El campo de estudio de la reología se delimita por diversas ecuaciones de estado que describen la relación entre los esfuerzos aplicados (τ) y la deformación incidente (γ). En la Tabla 6 se presentan las ecuaciones de estado, la reología comprende desde el fluido Newtoniano hasta el sólido elástico de Hooke.

Tabla 6. Ecuaciones de estado reológicas según el área de estudio.

Ecuación de Estado		
Mecánica Racional	Sólido Euclidiano (perfecto)	$\gamma = 0$
Elasticidad	Sólido elástico de Hooke (lineal)	$\tau = G\gamma$
	Sólido elástico no lineal	$\tau = G(\gamma)\gamma$
Reología	Medios reológicamente complejos (Viscoelásticos, tixotrópicos, etc.)	$\tau = \tau(\gamma, \dot{\gamma}, t)$
	Fluido no Newtoniano (no lineal)	$\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$
Hidrodinámica	Fluido Newtoniano (lineal)	$\tau = \eta\dot{\gamma}$
	Aerodinámica	Fluido de Pascal (perfecto)

La viscoelasticidad de los polímeros y sus disoluciones es una característica que los distingue de otros materiales de bajo peso molecular. Ésta indica el comportamiento de su deformación cuando se le aplica un esfuerzo, transitando entre el comportamiento del sólido elástico de Hooke y el fluido viscoso de Newton.

El comportamiento lineal o no lineal de los materiales ante la deformación es una característica que los distingue y clasifica. En un

comportamiento lineal el módulo de relajación guarda una relación de primer orden con respecto al cociente del esfuerzo y la deformación, mientras el no lineal mantiene una relación de orden distinto a uno (Macosko, 1994).

Parte fundamental de este trabajo radica en hacer mediciones de viscosidad a rapidez de corte constante o variable. Las mediciones fueron hechas en un reómetro MCR-301 de Anton Paar®. Un reómetro es un instrumento rotacional que deforma una muestra en condiciones controladas y cuantifica la respuesta producida en términos del torque.

El principio de medición utilizado consiste en colocar una muestra entre dos paredes, una móvil y otra estática. Existen diversas configuraciones (geometrías) para hacer mediciones rotacionales, su elección depende del tipo de muestra a caracterizar. Por ejemplo, una geometría de doble pared tiene una mayor sensibilidad debido a su gran área superficial y se utiliza principalmente en la caracterización de fluidos de baja viscosidad a bajas velocidades de deformación (Utz, 2015). Mientras que una geometría de cilindros concéntricos (Figura 5) permite hacer mediciones en un amplio rango de viscosidades (baja viscosidad hasta líquidos viscoelásticos). Si se establece de manera adecuada el ángulo del cono en la geometría de cilindros concéntricos, la rapidez de corte en el fondo puede ser igualada de manera satisfactoria a la obtenida entre la pared del porta muestra y la geometría, reduciendo así los efectos de borde (Macosko, 1994).

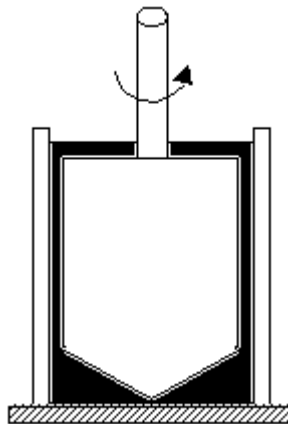


Figura 5. Vista lateral de la geometría de cilindros concéntricos (Macosko, 1994).

2. Polímeros y reocinética

La reocinética se formó hace más de 30 años como una rama de reología con el objetivo de indagar y comprender a fondo la naturaleza de la polimerización como fenómeno.

La reocinética abarca el estudio de las polimerizaciones por adición de cadena, en donde la viscosidad es una propiedad que cambia en varios órdenes de magnitud conforme las especies reaccionan (Malkin & Kulichikhin, 1996). En la práctica diversos investigadores han estudiado y documentado la importancia del estudio reológico en los procesos químicos (Cioffi, Ganzeveld, Hoffmann, & Janssen, 2002). Un avance fundamental de la reocinética fue el de identificar los siguientes dos problemas:

- Problema Directo: Se centra en predecir el comportamiento reológico de una mezcla reactiva, dadas las constantes cinéticas de una polimerización (Cioffi, Ganzeveld, Hoffmann, & Janssen, 2002).
- Problema Inverso: Se centra en estimar las constantes cinéticas de un sistema reactivo dado su comportamiento reológico (viscosidad-tiempo).

El presente trabajo se enfoca en resolver el problema inverso de la reocinética.

3. El Problema Inverso

El fundamento teórico que relaciona la viscosidad del medio y la cinética de la polimerización se presenta en la Ecuación 36 (Malkin & Kulichikhin, 1996), (Shigeharu, Toshiro, Nobuyuki, & Yasuo, 1967)

$$\eta = Kx^b\bar{N}^a \dots \text{Ecuación 36}$$

\bar{N} : Grado de polimerización

x: Conversión

K(cP), a, b son constantes del sistema

La solución al problema inverso se plantea ajustando datos experimentales de viscosidad-tiempo al modelo de la Ecuación 38.

La Ecuación 38 se obtiene al sustituir la Ecuación 37 y 34 en la Ecuación 36 (Malkin & Kulichikhin, 1996). La Ecuación 37 expresa la dependencia del grado de polimerización promedio con el tiempo.

$$\bar{N}(t) = \frac{[M]_0}{[I]_0} x(t) (1 - e^{-k_d t}) \dots \text{Ecuación 37}$$

$$\eta(t) = C_1 [1 - \exp(-C_2 [1 - \exp(-C_3 t)])]^{C_4} \dots \text{Ecuación 38}$$

η : Viscosidad (cP)	$C_1 = K[M_0]^a [I_0]^{-a}$	$C_3 = k_d$
t: Tiempo (s)	$C_2 = \frac{2f^{0.5} k_p}{k_d^{0.5} k_t^{0.5}} [I_0]^{0.5}$	$C_4 = a + b$

El modelo de viscosidad tiempo parte de los siguientes supuestos:

- Polimerización lineal y en medios homogéneos.
- Se consideran efectos de iniciación, propagación y terminación.
- No se consideran efectos de transporte de masa y/o energía.

Utilizando la Ecuación 38 y datos experimentales se puede estimar el valor de $k_p/k_t^{0.5}$. Este cociente proporciona un discriminante para calificar la calidad de la polimerización, es decir, qué proceso cinético dominó: la propagación (crecimiento de macroradicales) o la terminación (aniquilación de macroradicales). El cociente puede ser entendido físicamente en términos de dos casos:

Si $\frac{k_p}{k_t^{0.5}} \gg 1$	Domina la propagación. Población de macromoléculas de alto peso molecular.
Si $\frac{k_p}{k_t^{0.5}} \ll 1$	Domina la terminación. Población de macromoléculas de bajo peso molecular.

4. El efecto gel o de Trommsdorff

El efecto gel o de Trommsdorff es un fenómeno que se observa a conversiones elevadas y se caracteriza por la elevada viscosidad del medio y los problemas de transporte de especies y energía que acarrea.

El efecto gel (condiciones isotérmicas) no debe confundirse con la aceleración cinética producto del incremento de la temperatura del medio en condiciones de reacción no isotérmicas (O'dian, 2004). En el "onset" del efecto gel los problemas difusivos empiezan a dominar y la movilidad de los macrorradicales en el medio determina la rapidez de terminación (que por lo general disminuye considerablemente). Otro resultado derivado del efecto gel es el incremento súbito de la temperatura, consecuencia de una transferencia de energía dominada por un mecanismo difusivo y la baja conductividad térmica característica de los materiales poliméricos.

Cioffi infiere que el efecto gel se puede minimizar si no es que eliminar sintetizando los polímeros a altos valores de rapidez de corte (Cioffi, 2001), concluyendo que para la síntesis de un polímero de estireno y n-butilmetracrilato se puede reducir significativamente el efecto gel a partir de 200 s^{-1} .

Capítulo VI. Desarrollo Teórico y Experimental

En este Capítulo se presentan las condiciones y los procedimientos utilizados durante el desarrollo teórico y experimental de este trabajo. En la Tabla 7 y 8 se describen las características de los reactivos y equipos.

Tabla 7. Lista de reactivos utilizados.

ID	Nombre Químico	Pureza	Proveedor
AA	Prop-2-enamida	99%	Merck®
AMPS	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico	99%	Sigma Aldrich®
APS	Persulfato de amonio	98%	TSQ®
NaOH	Hidróxido de Sodio	99%	Macron®
Agua Tipo I	Agua desionizada (18.2 MΩ/cm)	100%	Merck Millipore®
NaCl	Cloruro de Sodio	> 99%	Meyer®
Acetona	Propanona	99.5%	Meyer®

Tabla 8. Lista de equipos utilizados.

Equipo	Marca	Notas
Reómetro Physica MCR-301	Anton Paar®	Torque máximo de 200 mN Torque mínimo 0.05 µN
Reactor de 1 Galón (3.75 L)	Parr Instrument®	Controlador de Temperatura de ± 2°C Presión Máxima de 3000 psia
Multímetro Serie PC 2700	OAKTON®	Resolución en pH de ± 0.01 Resolución en Temperatura de ± 0.1°C
Horno de Vacío V0200	Memmert®	Control de Temperatura de ± 0.1°C Control de Presión de ± 1 mb
Balanza Analítica Secura 224-15	Sartorius®	Peso máximo de 200 g Resolución de 0.0001g
FTIR Cary 600 Series	Agilent Technologies®	Número de onda de 600 a 4000 cm ⁻¹
HP DSC 1 STAR®	Mettler Toledo®	Intervalo de temperaturas de 22°C a 700°C Celda de presión de 0 a 10 MPa
TGA/DSC 1 STAR®	Mettler Toledo®	Intervalo de temperaturas de RT a 1100°C Microbalanza ≤ 1 g
Baño Polyscience	Polyscience®	Control de Temperatura de ± 0.1°C
Viscosímetro # 50	Cannon Fenske®	Viscosímetro calibrado # 50
Cronómetro	Traceable®	Precisión del 0.01%.

El monómero de NaAMPS se preparó mediante la neutralización del AMPS con NaOH en un baño de hielo, manteniendo una agitación magnética de 400 rpm. El 92% del total de AMPS se neutralizó utilizando una disolución de NaOH 8.33 M y el 8% restante titulando con una disolución 1 M de NaOH hasta alcanzar un pH de 7.00 ± 0.50 . El seguimiento del pH y la temperatura se realizó con un multímetro OAKTON®.

La estrategia para la selección del modelo turbulento y de agitación se presenta en la Figura 6.

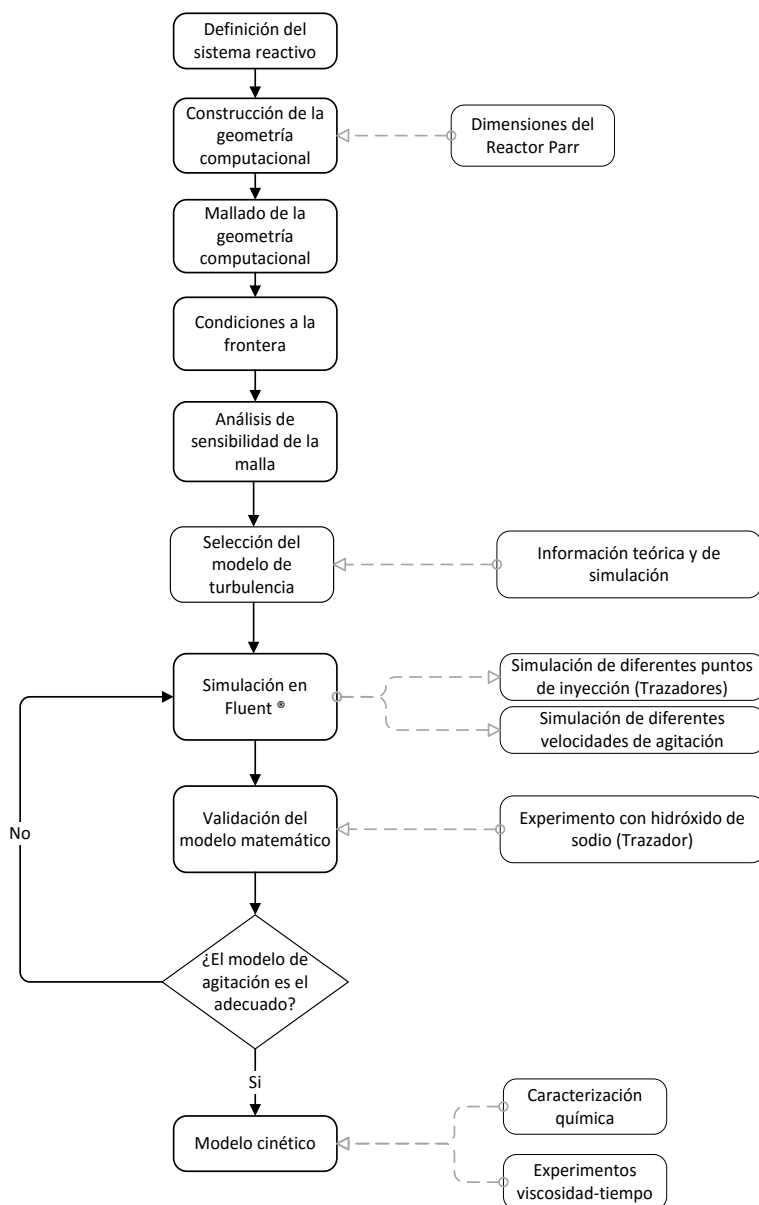


Figura 6. Selección del modelo turbulento y el modelo de agitación.

1. Definición del Sistema Reactivo

Con fundamento en el trabajo realizado en la Unidad de Servicios para la Industria Petrolera (USIP) y en la literatura de tecnología APS para recuperación mejorada (Sabhapondit, Borthakur, & Haque, 2003) se seleccionó el copolímero de AA y NaAMPS.

La síntesis del copolímero se realizó en disolución acuosa a una concentración inicial de monómeros del 10% w/w y a una temperatura de 60°C (iniciación térmica con APS) por 30 minutos. Al concluir la síntesis, el polímero se enfrió de 60°C a 25°C y se precipitó con acetona para secarlo por 8 horas en el horno a vacío (390 mbar y 60°C).

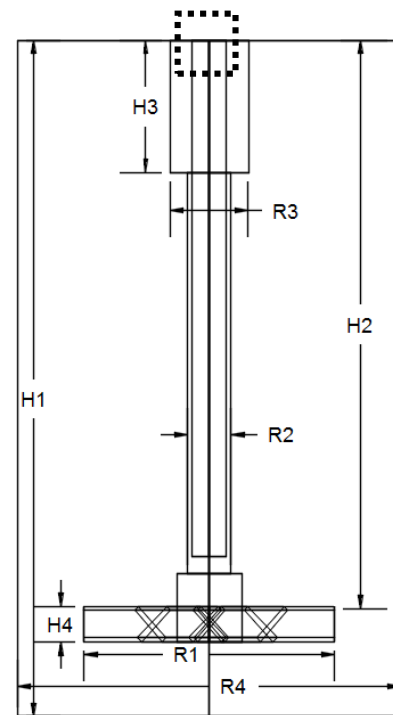
2. Construcción de la Geometría Computacional

El Reactor simulado en este trabajo cuenta con una chaqueta de calentamiento, un serpentín de refrigeración y un controlador Parr 4848. La geometría computacional se diseñó en Gambit® 2.2.30 utilizando las medidas de la Tabla 9 y el esquema de la Figura 7. Para propósitos de simulación no se consideró el serpentín de enfriamiento el cual fue removido físicamente.

Tabla 9. Dimensiones del reactor Parr.

Dimensiones	H1	25.1 cm
	H2	21.9 cm
	H3	4.8 cm
	H4	2.5 cm
	R1	8.4 cm
	R2	2.362 cm
	R3	2.842 cm
	R4	13.945 cm
Volumen	3750 cm ³	






Figura 7. Esquema en 2D y medidas del reactor



El sistema de referencia global se eligió como cartesiano y se encuentra localizado en la parte superior de la Figura 7. Durante la construcción de la geometría se definió un segundo sistema de referencia cerca de la paleta que sirvió como apoyo en el dibujo computacional.

Geoméricamente el modelo computacional se compone de un recipiente cilíndrico en cuyo interior se encuentran el eje del agitador y la unión con los impulsores de hojas abiertas rectas (paralelepípedos). En la Tabla 10 se especifican los pasos para la construcción de la geometría.

Tabla 10. Construcción de la geometría computacional en Gambit®.

Paso	Secuencia	Especificaciones
1		Construir el cilindro externo con las medidas R4 y H1. Positivo en z.
2	Repetir Paso 1	Construir 3 cilindros: R3-H3, R5-H2 y R2-H4.
3		Generar un paralelepípedo con las dimensiones de las paletas.
4		Rotar 45° el paralelepípedo del Paso 3 y trasladarlo 60° en dirección radial (Hacer 6 copias).
5		Unir los volúmenes generados en 2 y 4, generando así un volumen de "agitador".
6		Restar el volumen generado en 1 y el generado en 5.

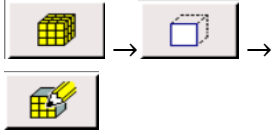

3. Mallado de la Geometría Computacional

El mallado secciona la geometría virtual en regiones espaciales discretas. La malla se generó a través de Gambit® y el procedimiento de construcción se presenta en la Tabla 11.

Una malla adecuada debe formarse por elementos de control (celdas) continuos y coherentes entre sí. El espacio entre las paletas de agitación requiere de celdas cuya dimensión y forma no intersecten a las superficies

definidas. Por esta razón, los elementos generados fueron del tipo “Tet/Híbrido” con una malla “T/Grid”.

Tabla 11. Procedimiento para el mallado de la geometría en Gambit®.

Paso	Secuencia	Especificaciones
1		Generar una malla fina en la zona de las paletas
2		Generar una malla para el volumen generado en Tabla 10, Paso 6.


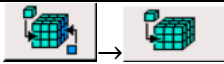
4. Condiciones a la Frontera

Las condiciones a la frontera se definieron analizando el problema físico bajo estudio:

- Condición de no deslizamiento en la “tapa” del reactor.
- Condiciones de pared en las bases y los límites de la paleta de agitación.
- Las regiones internas del tanque se definieron como “volúmenes” de “fluido”.
- En el caso de la aproximación SM, se definió una interfase del sistema entre el volumen virtual en movimiento y el estático.

El procedimiento para generar una condición a la frontera se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12. Procedimiento para dar de alta las condiciones de frontera en Gambit®.

Paso	Secuencia	Especificaciones
1		Se introducen las condiciones de frontera para los planos: Wall-Paleta, Wall-Tanque y Wall-Tapa.
2		Se introducen las condiciones de frontera

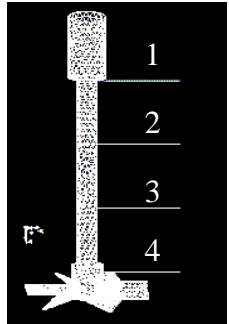
		para el volumen del tanque: Fluid.
--	--	------------------------------------

5. Análisis de Sensibilidad de la Malla

El análisis de sensibilidad se realizó con el objetivo de comparar la magnitud del campo de velocidades en mallas con celdas de diferente tamaño. La primera malla (M_{200k}) contiene un total de 201,927 celdas y la segunda (M_{400k}) 482,312 celdas. La malla M_{400k} contiene 2.4 veces más celdas que M_{200k} .

La simulación se realizó al estado estacionario utilizando agua líquida como fluido. Se utilizaron cuatro líneas de monitoreo (Tabla 13), registrando en cada una la magnitud del campo de velocidades. Las líneas se definieron de tal forma que no intersecaran la superficie de la paleta de agitación.

Tabla 13. Posición de las líneas donde se registró la magnitud de velocidad.

Línea	Coordenada (cm)			Localización
	x	y	z	
1	(0, 0)	(0.793, 6.973)	(5, 5)	
2	(0, 0)	(0.793, 6.973)	(10, 10)	
3	(0, 0)	(0.793, 6.973)	(15, 15)	
4	(0, 0)	(0.793, 6.973)	(20, 20)	

6. Selección del Modelo de Turbulencia

En la selección del modelo de turbulencia se realizaron tres simulaciones utilizando el modelo de agitación MFR. Las tres simulaciones se resolvieron al estado estacionario y a una velocidad de agitación de 100 rpm. El modelo con el menor tiempo de convergencia y cuyo fundamento teórico se sustente en flujos rotacionales fue seleccionado como el modelo de trabajo.

7. Selección del Modelo de Agitación

Simulación en Fluent®

En la Tabla 14 se presenta una secuencia típica para iniciar una simulación utilizando la aproximación ROT. En el caso del modelo MRF únicamente se modificarían las condiciones de frontera definiéndose mediante el paso 9.MRF, mientras que para el modelo SM se define una interfase (9.SM1 y 9.SM2) a través de la cual procede el intercambio de datos entre las regiones de fluido (Ranade, 2002).

Tabla 14. Secuencia típica de una simulación en Fluent® para un tanque agitado.

Paso	Secuencia	Especificaciones
0	Abrir el programa: Versions: 3d, Full Simulation	Abrir Fluent® con métodos de solución sin doble precisión.
1	File → Read → Case	Seleccionar el archivo "Nombre.msh".
2	Grid → Check	Verificar el contenido del número de celdas y la integridad del mallado.
2.1	Grid → Smooth/Swap	Suavizar la malla utilizando el método "Skewness" (ANSYS, 2011).
3	Grid → Scale	Escalar la malla en centímetros (cm).
4	Define → Units	Definir las unidades en "rpm" para la velocidad angular.
5	Display → Grid	Verificar gráficamente la integridad de las paredes y las condiciones de frontera.
6	Define → Models → Solver	Definir el método de solución (SIMPLE).
7	Define → Materials	Seleccionar o definir los compuestos a utilizar.
8	Define → Operating Conditions	Introducir la presión, temperatura de operación, y la aceleración de la gravedad.
9	Define → Boundary Conditions	Definir los parámetros de las condiciones de frontera (pared móvil que rota en torno al eje z).
9.MRF	Define → Boundary Conditions	Para el Fluido agitado se define: "Moving Mesh" especificando la velocidad angular en un movimiento de "rotación".
9.SM1	Define → Boundary Conditions	Para el Fluido agitado se define: "Moving Mesh" especificando la velocidad angular en un movimiento de "rotación".
9.SM2	Define → Mesh Interfaces	Se asigna un nombre a la interfase y se eligen las zonas que intercambian información.
10	Define → Models → Viscous	Escoger el modelo de turbulencia k-ε.
11	Solve → Monitors → Residuals	Activar el modo de gráfico de residuales.
12	Solve → Initialization	Iniciar la solución en todas las zonas del tanque.

13	Solve → Iterate	Introducir el número de iteraciones, especificando el número de las mismas y el intervalo de reporte.
----	-----------------	---

Simulación del Trazador

La prueba con trazador consiste en liberar una especie al tiempo cero en algún punto dentro del reactor. La determinación permite seguir la dirección del flujo y prescindir de suposiciones como el flujo tapón o el mezclado perfecto (Levenspiel, 2012). El tiempo de mezclado seguido experimentalmente permitió validar el modelo turbulento y el de agitación a elegir (MRF, ROT o SM). El trazador se puede introducir al sistema de diferentes maneras; por medio de pulsos (como una gota de trazador en un tanque agitado), por pasos, periódicamente o de manera aleatoria.

Para simular el comportamiento del trazador en el reactor, un volumen de agua (aprox. 1 cm³) se sustituye por un volumen equivalente de trazador en el punto de inyección. La secuencia utilizada para inyectar un trazador se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15. Pasos adicionales para simular la inyección de un trazador.

Paso	Secuencia	Especificaciones
Tr.1	Define → Models → Species → Transport and Reactions	Activar la opción de "Species Transport".
6.Tr	Define → Models → Solver	Activar la opción "Transient".
7.Tr	Define → Materials	Definir un componente extra (agua líquida que fungirá como trazador) y eliminar los componentes gaseosos.
Tr.2	Adapt → Region	Crear una esfera que será el punto de inyección en la simulación dinámica.
Tr.3	Solve → Initialize → Patch	Activar en la región del fluido una concentración de trazador de 0. Especificando una concentración de 1 en la región de la esfera.
Tr.4	Surface → Point	Crear 5 puntos dentro del volumen del tanque.
Tr.5	Solve → Monitors → Surface	Crear 5 monitores que se asignarán a los puntos creados en Tr.4.
Tr.6	Solve → Animate → Define	Activar 4 animaciones sobre 4 planos del tanque para propósitos de visualización gráfica.

En la Tabla 16 se muestra la configuración típica de una simulación con trazadores. El paso de tiempo de 0.55 s se determinó para facilitar la visualización de la rotación de la malla en el Modelo SM.

Tabla 16. Configuración general de las simulaciones ROT, MRF y SM.

Configuración	Modelo
Espacio	3D
Tiempo	Transient
Paso de Tiempo	0.55 s
Número de pasos	300 (MFR) – 1250 (ROT)
Modelo Turbulento	Realizable k-ε

Las concentraciones obtenidas de las simulaciones se adimensionalizaron con respecto a la concentración máxima obtenida:

$$C_{\text{Adimensional}} = \frac{C_i}{C_{\text{max}}} \dots \text{Ecuación 39}$$

Validación del Modelo en Fluent®

En la validación experimental se inyectó 1 mL de un trazador de NaOH 1 M, operando el agitador a 100 rpm. Durante el experimento se utilizó un prototipo de vidrio del reactor de las mismas dimensiones que el vaso de acero inoxidable del reactor. El prototipo se adaptó para poder introducir el electrodo de pH y el termopar del medidor.

Durante el experimento se utilizó un medidor multiparamétrico OAKTON PC 2700 con un sensor de pH. El experimento se realizó a temperatura ambiente (23.3 ± 1 °C) realizando la inyección en el punto definido por el “Trazador 1 y 2” y siguiendo el pH en dos distintas regiones. Por último se registró el pH cada 3 segundos durante 3 minutos y se graficaron los resultados.

Criterio de Mezclado

Como parte integral del análisis de mezclado en el tanque agitado se definieron los siguientes criterios de mezclado. Para la definición del mezclado global tanto teórico como experimental se eligió la desviación estándar (σ) como discriminante:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \dots \text{Ecuación 40}$$

Tabla 17. Criterios de mezclado para los datos experimentales y teóricos.

Criterio	Experimental	Teórico
Monitor Individual	La concentración adimensional alcanza un valor del mayor a 0.990 o menos a 1.010	
Monitor Global	Cuando la σ es mínima y sus valores ulteriores son constantes.	Cuando la σ alcanza un valor menor o igual a 0.01 (concentración adimensional)

8. Efecto de la rapidez de agitación y su relación con la rapidez de corte

Para mejorar la calidad del mezclado en el medio reactivo se determinó la rapidez de agitación con base en los experimentos de Reocinética. Posteriormente con la Ecuación 43 se calculó la rapidez de agitación a la cual se obtiene un copolímero de alto peso molecular mientras que con la Ecuación 42 se verificó que el patrón de flujo fuera turbulento. El fenómeno de mezclado ocurre al inicio de la polimerización, etapa donde la viscosidad es cercana a la del agua.

Para identificar el tipo de flujo (laminar o turbulento) en tanques agitados, se utiliza el número adimensional de Reynolds (Medina & Miranda, 2011) calculado por la siguiente ecuación:

$$Re = \frac{Nd^2\rho_A}{60\mu_A} \dots \text{Ecuación 41}$$

d = diámetro del agitador (m)
 ρ_A = densidad del fluido (kg/m^3)

μ_A = viscosidad del fluido (Pa · s)
N = Rapidez de agitación (rps)

En el caso del reactor de 3.75 L ($d = 0.084\text{m}$), cargado con agua líquida ($\mu_A = 0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ y $\rho_A = 998.2 \text{ kg/m}^3$), se tiene la relación lineal:

$$\text{Re} = 117.39 \cdot N \dots \text{Ecuación 42}$$

Dónde:

N = Rapidez de agitación (rpm)

La rapidez de corte en tanques agitados tiene una relación de potencia con respecto a la rapidez de agitación (Ecuación 43). Esta relación matemática ha sido estudiada teórica y experimentalmente (Sánchez, Casas, & Fernández, 2006).

$$\dot{\gamma} = 0.107255N^{1.4} \dots \text{Ecuación 43}$$

$\dot{\gamma}$ = Rapidez de corte promedio (s^{-1})

9. Modelo Cinético

La cinética se siguió en un reómetro Anton Paar® MCR 301 utilizando una geometría de cilindros concéntricos CC27/CX recubierta de politetrafluoroetileno (PTFE). Experimentalmente se modificó la rapidez de corte y temperatura. El control de la temperatura se manejó con una tolerancia de ± 0.01 °C.

Con fundamento en el trabajo de Cioffi se consideró que el máximo de viscosidad alcanzado en una polimerización se encuentra muy cercano al 90% de conversión (Cioffi, 2001).

A través del modelo Reocinético se estimaron los parámetros cinéticos de cada corrida experimental (Serie 2) realizada a distintas velocidades de corte. Los productos sintetizados conservan las relaciones en peso mostradas en la Tabla 18.

Tabla 18. Formulación del copolímero AA-NaAMPS.

Iniciador [% w/w]	0.5
Cantidad Preparada [g]	20
Concentración de Monómeros [% w/w]	10.6
Relación Molar (AA:NaAMPS)	1:1

Serie de experimentos 1.

La Serie 1 se realizó con la finalidad de obtener un modelo cinético libre de efectos difusivos. En la Tabla 19 se presentan las condiciones de operación de cada experimento. En las corridas B1-B5 se realizó un barrido de 10 a 120 s⁻¹, mientras que para B5-B7 se usaron diferentes temperaturas manteniendo una rapidez de corte constante de 120 s⁻¹.

Tabla 19. Condiciones experimentales de las síntesis de la Serie 1.

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
T [°C] ±0.01°C	60	60	60	60	60	50	40
Rapidez de corte (s ⁻¹)	10	30	60	90	120	120	120

Como parte del ajuste de datos experimentales al modelo cinético presentado se formuló una regresión global de tres parámetros, minimizando el error de los datos a tres diferentes temperaturas. Los criterios de cálculo son los siguientes:

Modelo cinético

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}(1-x)^n$$

Función objetivo

$$\text{Error}_{\text{Global}} = f(E_A, A, n)$$

El error global se definió para las 3 corridas experimentales:

$$\text{Error}_{\text{Global}} = \sum_{i=1}^3 \text{Error}_i$$

$$\text{Error}_i = \sum_{n=1}^{n_{\max}} (x_n^{\text{Exp}} - x_n^{\text{Calc}})^2$$

n_{\max} : número de datos experimentales (i) obtenidos

x^{Exp} : conversión experimental y x^{Calc} : conversión calculada.

Serie de experimentos 2.

Para evaluar el efecto de la rapidez de corte en los parámetros cinéticos se realizaron una serie de experimentos a $60^{\circ}\text{C} \pm 0.01^{\circ}\text{C}$ (Tabla 20).

Tabla 20. Condiciones experimentales de las síntesis de la Serie 2.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
T [$^{\circ}\text{C}$] $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$	60	60	60	60	60	60	60
Rapidez de corte (s^{-1})	10	30	60	90	120	150	200

Los polímeros se precipitaron con acetona (relación 1:3 Agua:Acetona), se secaron en un horno de vacío (390 mb y 60°C) por 8 horas, se granularon con un mortero de porcelana y por último fueron caracterizados mediante FTIR, Reología, DSC/TGA y Viscosimetría capilar.

Los datos viscosidad-tiempo obtenidos de los experimentos C1-C7 fueron ajustados al modelo no lineal de la Ecuación 38 para obtener los parámetros C_1 a C_4 .

Caracterización Química.

Los polímeros sintetizados en la Serie 2 se caracterizaron en términos de su peso molecular, composición, transiciones termodinámicas y comportamiento reológico. Los métodos utilizados se presentan a continuación.

Viscosimetría Capilar

El peso molecular de los copolímeros Q171-I se calculó mediante la ecuación de MHS (Ecuación 44) dadas las constantes $a = 0.66$ y $K = 3.73 \times 10^{-4}$ dL/g (Wu, Wang, Yu, Xu, & Chen, 2006).

$$M_v = \left(\frac{1}{K} [\eta] \right)^{\frac{1}{a}} \dots \text{Ecuación 44}$$

Las mediciones de viscosidad intrínseca $[\eta]$ se hicieron con 7 disoluciones de copolímero al 0.05 g/dL, 0.10 g/dL, 0.25 g/dL, 0.50 g/dL y 0.75 g/dL.

El tiempo de caída de las disoluciones (t) y del disolvente (t_0) se midió en un viscosímetro Cannon Fenske® # 50 utilizando un cronómetro Traceable® con una precisión del 0.01%. El procedimiento para el cálculo de la viscosidad intrínseca se describe a continuación:

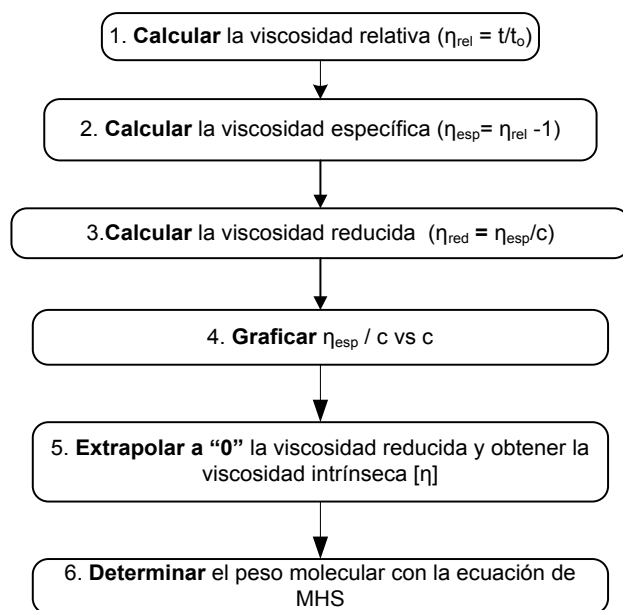


Figura 8. Secuencia de cálculo para la viscosidad intrínseca y Mv.

Se utilizó una disolución de NaCl 1 M como disolvente del copolímero (Wu, Wang, Yu, Xu, & Chen, 2006). La temperatura se controló a $30^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ sumergiendo el viscosímetro en un baño marca Polyscience, realizando 5 mediciones por disolución y considerando el valor medido como aceptable cuando la desviación estándar de los datos no era mayor a 0.5 s

Reología

El comportamiento reológico de las muestras posterior a la síntesis se cuantificó en el Reómetro MCR-301 de Anton Paar utilizando una geometría de cilindros concéntricos y haciendo un barrido de corte de 0.01 s^{-1} a 100 s^{-1} a $25^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$. El método analítico se programó para realizar un pre corte a 0.01 s^{-1} por 30 segundos y posteriormente un barrido de corte en un tiempo

de 250 segundos tomando 1 punto cada 5 segundos. Los datos que no estuvieran por encima del rango de sensibilidad del motor del Reómetro (Torque < 0.05 μ N) fueron eliminados.

ATR-FTIR

El espectro de infrarrojo de las muestras Q171-I C1 a C7 se midió en un Espectrómetro Cary 600 Series de Agilent Technologies. La captura de datos se realizó con el programa Resolutions Pro. El intervalo de medición se definió de 650 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 2 nm.

La información obtenida de cada espectro en las bandas de absorbancia a 1660 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} , representan la intensidad de las vibraciones de C=O y S=O, respectivamente, mismas que fueron utilizadas para estimar de manera cualitativa la proporción de los monómeros. La banda de absorción en 1660 cm^{-1} contiene las vibraciones del enlace C=O de los monómeros de AA y NaAMPS, mientras que la banda a 1040 cm^{-1} solo es producto del enlace S=O presente en el monómero de NaAMPS.

La información calculada de FTIR permitió estimar si la variación de la rapidez de corte durante la síntesis de los copolímeros tuvo algún efecto sobre la composición de las cadenas. A través de la ecuación empírica (Ecuación 45) de Durmaz & Okay se determinó la fracción molar del NaAMPS en las cadenas del copolímero utilizando como datos de entrada la absorbancia de los bandas de C=O (A_{1040}) y S=O (A_{1660}) (Durmaz & Okay, 2000).

$$100F_2 = 2.28 + 8.6A_{\text{rel}} + 49.1A_{\text{rel}}^2 \dots \text{Ecuación 45}$$

Dónde:

$$A_{\text{rel}} = A_{1040}/A_{1660}$$

De manera cualitativa se compararon los resultados experimentales con la composición teórica calculada mediante la Ecuación 31 (F_2 Acum). El

cálculo de F_2 Acum tiene su fundamento en los cocientes de reactividad presentados en el trabajo de Sejdic ($r_1=1.01$ y $r_2=0.37$ @ 60°C).

Con base en los valores reportados de r_1 y r_2 se puede inferir que durante la síntesis del copolímero de AA-NaAMPS las unidades estructurales se alternan en las cadenas (copolímero alternante) (Sejdic, 2000).

Calorimetría

La temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión fueron obtenidas a través del análisis matemático de las curvas de flujo de energía (HF en mW) contra la temperatura obtenidas en el HP DSC.

La caracterización por DSC se realizó en un calorímetro HP DSC 1 STAR[®] de Mettler Toledo[®] analizando cada muestra de Q171-I C1-C7 en una atmósfera de nitrógeno a 50 bar de 30°C a 500°C a una velocidad de calentamiento de 10 K/min . T_g se tomó como el punto de inflexión entre el “onset” y el “endset” después de realizar un algoritmo de paso tangente. T_f se calculó a partir del mínimo local en el pico endotérmico subsecuente a T_g .

El análisis Termo gravimétrico (TGA) se realizó en un calorímetro TGA/DSC 1 STAR[®] de Mettler Toledo[®]. Las muestras de Q171-I C1-C7 se analizaron en un intervalo de 30°C a 500°C a una velocidad de calentamiento de 10 K/min . El análisis de pérdida de peso de la muestra se realizó considerando que el copolímero podría contener agua retenida en su red semi cristalina.

Capítulo VII. Resultados y Discusión

1. Geometría, Malla y Condiciones a la Frontera

El reactor y su correspondiente geometría computacional tienen un volumen de 3.75 L. Por la estrategia de solución numérica basada en el modelo MRF, se requirió separar en dos volúmenes al reactor, el estacionario y el agitado (Figura 9). En la Tabla 21 se presenta la configuración de las mallas utilizadas para cada modelo de agitación ROT, MRF y SM. Se adaptó una malla no estructurada donde se generaron elementos de volumen del tipo tetraédrico e híbrido (Tet/Hybrid) para el volumen agitado y el volumen estacionario (Figura 10). La Figura 11 muestra la malla en las paredes de la paleta de agitación.

Tabla 21. Parámetros de la malla según el modelo de agitación.

Modelo	ROT	MRF	SM
Celdas	381,352		201,927
Caras	783,158		439,109
Nodos	75,560		40,052
Elementos de Volumen	Mixtos		
Elementos en Caras	Triangulares y Cuadriláteros		
Volumen (cm ³)	3,757.353		3,758.577
Regiones de Fluido	1	2	2

En las simulaciones SM se optó por utilizar una malla computacional con elementos de volumen más grandes cuyo tiempo de cómputo fuera cercano a los de MRF y ROT.

El número de celdas utilizado en los modelos ROT/MRF y SM difieren en más de 170,000 unidades. Esta diferencia permite reducir el tiempo de convergencia de las soluciones mientras se conserva la tolerancia en todas las simulaciones. La comparación de resultados obtenidos entre los dos mallados se justifica por el análisis de sensibilidad de la malla realizado y que se presenta en la sección 2 del Capítulo VII de este trabajo.

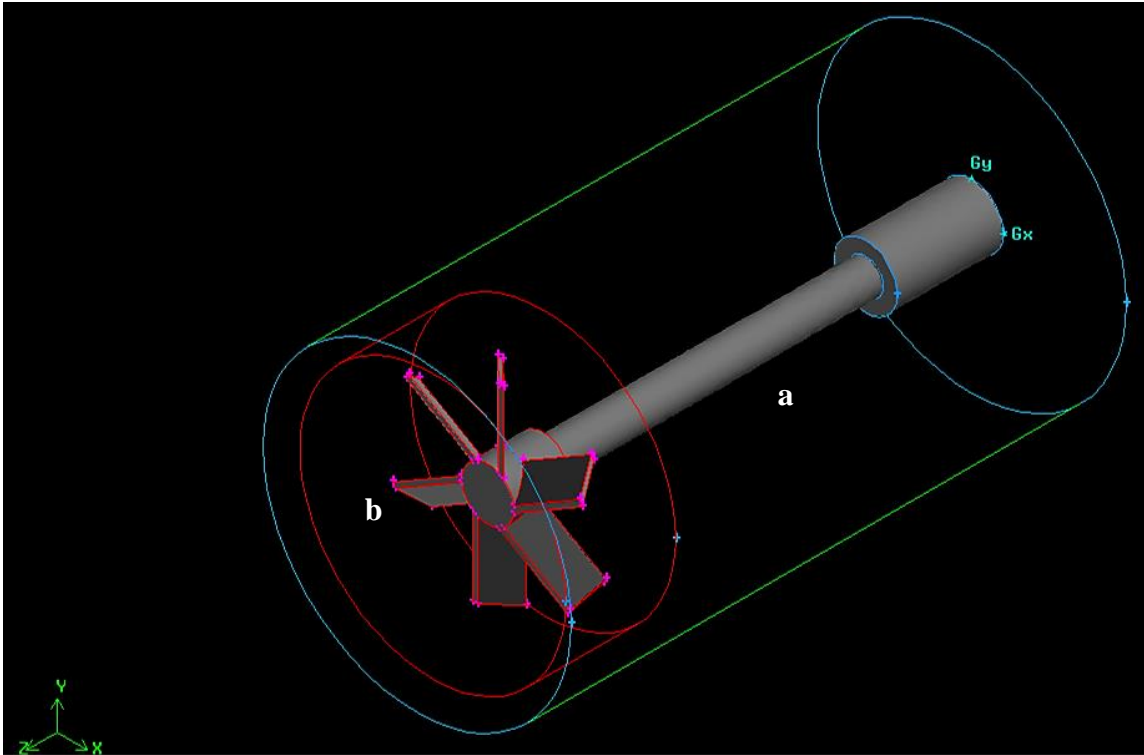


Figura 9. Isométrico del reactor: volumen estacionario (a) y volumen agitado (b).

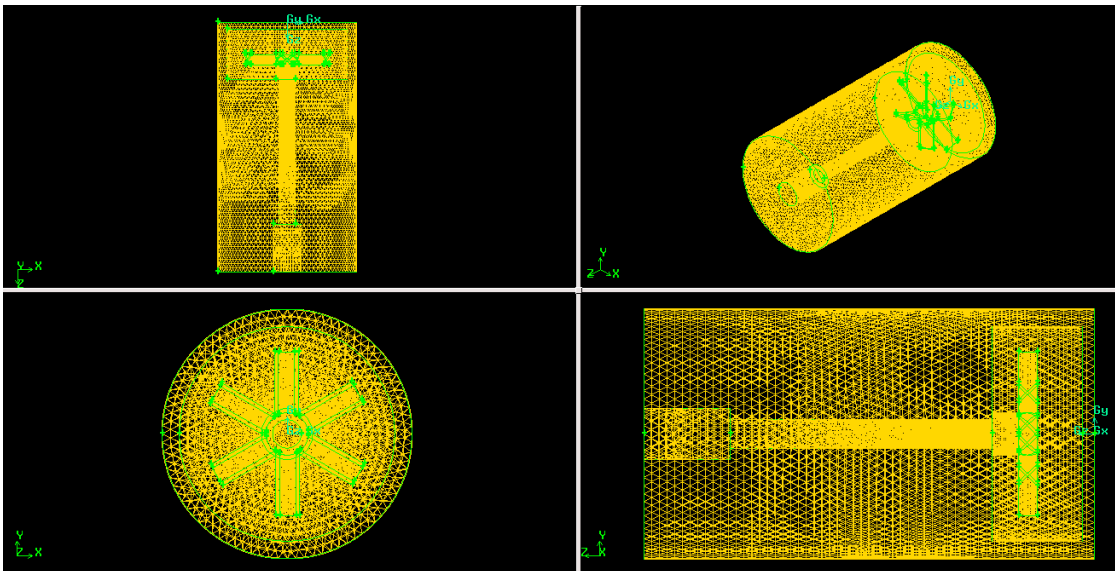


Figura 10. Geometría mallada presentada en 3 planos distintos y de manera isométrica.

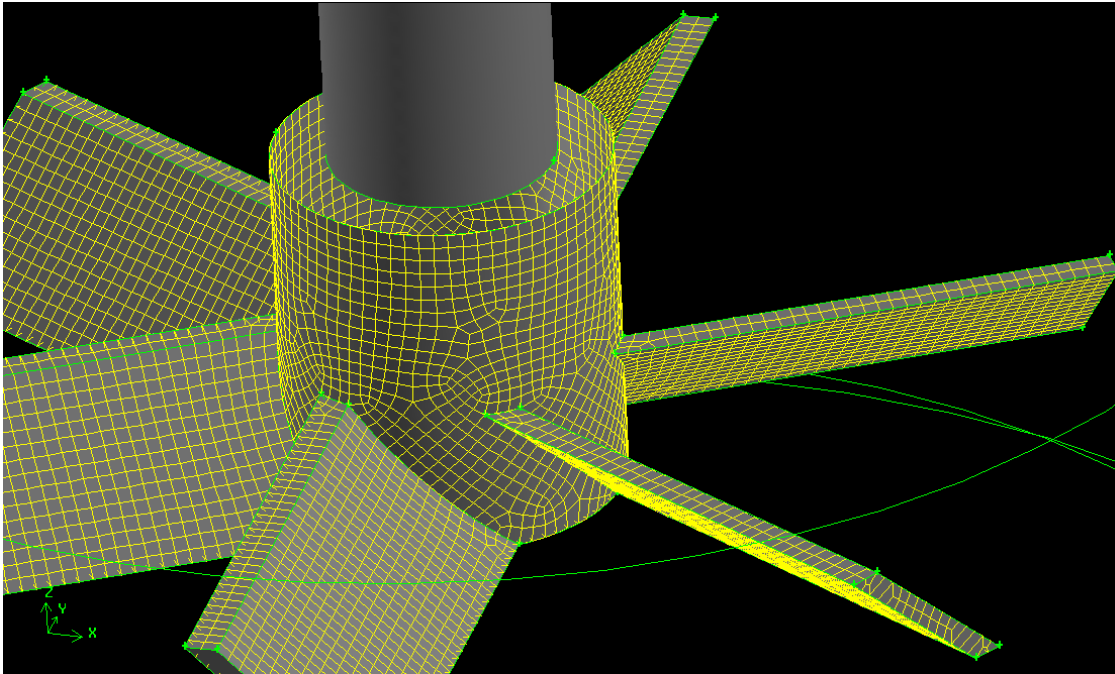


Figura 11. Sección de la paleta de agitación y malla generada en las paredes del agitador.

Las condiciones de frontera (Tabla 22) se definieron como paredes para las superficies de la paleta y la pared del reactor, que implica una condición de no deslizamiento. En la condición frontera de la superficie del reactor, se definió un esfuerzo de corte igual a cero, que implica el movimiento libre del fluido. Cuando se utilizaron los modelos MRF y SM, el cilindro interno se definió como “interior”. Sólo para el modelo SM, se definió como “interface” a la frontera entre el volumen estacionario y agitado.

Tabla 22. Condiciones de frontera para las simulaciones en Fluent®.

Nombre	Tipo	Nombre	Tipo
Región Estacionaria	fluid	Interior 001	interior
Región Agitación	fluid	Interior RegEst	interior
Pared Tapa	wall	Interior RegAgit	interior
Pared Tanque	wall	Interface Agit*	interface
Pared Paleta	wall	Interface Est*	interface
Pared 001	wall	*Condiciones exclusivas de SM	

Tabla 23. Propiedades físicas de los fluidos utilizados en las simulaciones.

Fluido	Densidad	Viscosidad
Agua Líquida	1000 kg/m ³	0.001003 Pa·s
Trazador	1000 kg/m ³	0.001003 Pa·s

2. Análisis de Sensibilidad de la Malla

Con el objetivo de analizar las variaciones en el campo de velocidades al modificar el tamaño de celda se corrieron dos simulaciones con la misma geometría pero diferente mallado, monitoreando cuatro líneas dentro del reactor. La magnitud de la velocidad se graficó contra la posición radial sobre las líneas continuas definidas en la Tabla 13.

El comportamiento de los perfiles de velocidades (Figura 12 a 15) es muy cercano para las dos simulaciones y es casi independiente del tamaño de la celda.

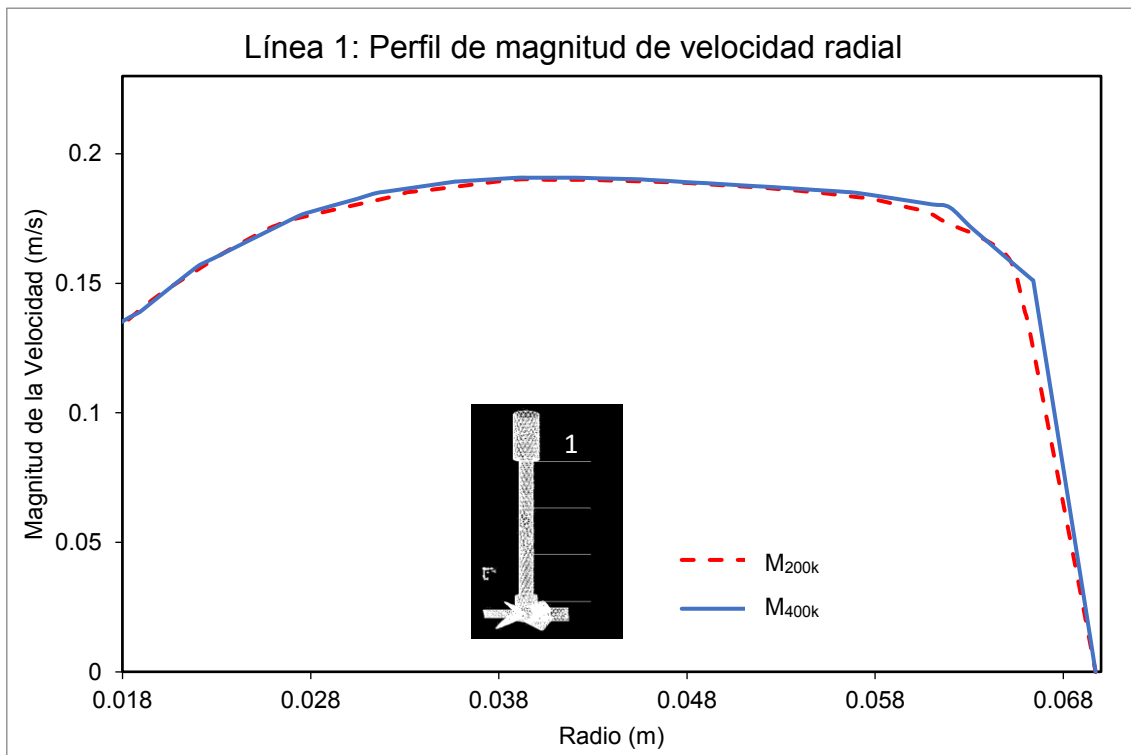


Figura 12. Línea 1: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M_{400k} y M_{200k}

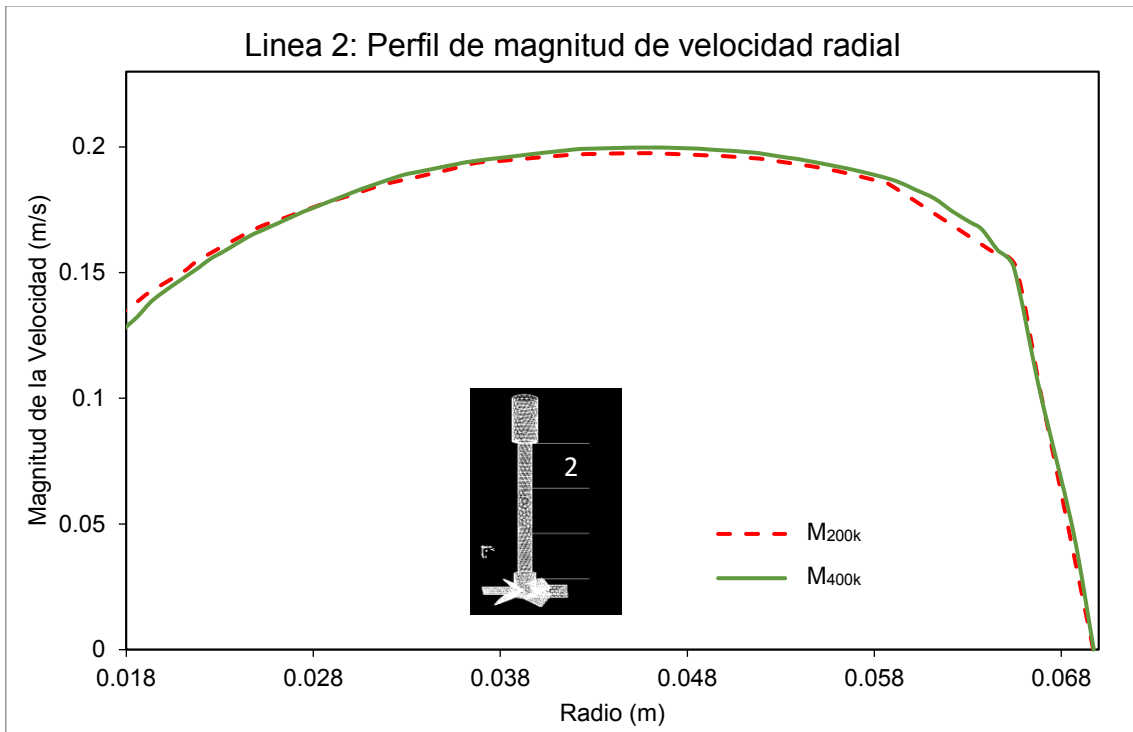


Figura 13. Línea 2: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M_{400k} y M_{200k}

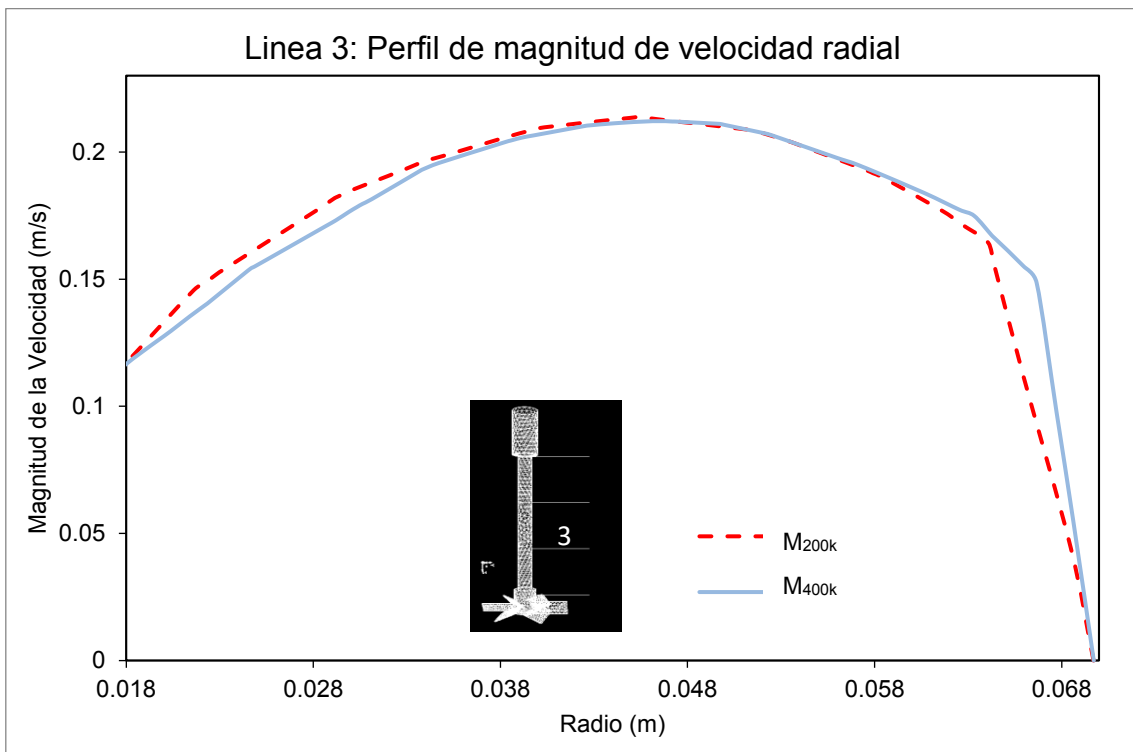


Figura 14. Línea 3: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M_{400k} y M_{200k}

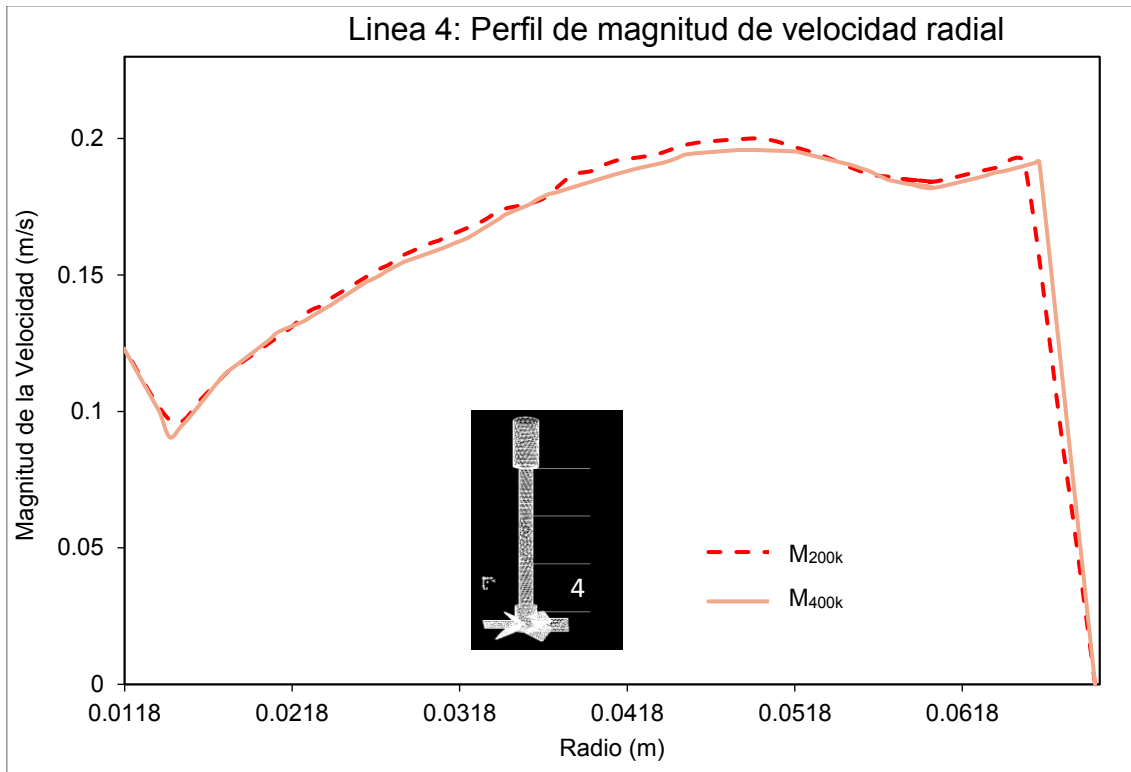


Figura 15. Línea 4: Comparativo de velocidad radial entre las mallas M_{400k} y M_{200k}

3. Selección del Modelo de Turbulencia

El tiempo de simulación más corto fue alcanzado por el modelo Realizable (menor número de iteraciones). La Figura 16 muestra los resultados de la magnitud de la velocidad contra la posición para los tres casos de la Tabla 24. La velocidad mantiene un comportamiento similar en los tres modelos k- ϵ .

Tabla 24. Simulaciones con los 3 tipos de modelos k- ϵ .

Simulación	1	2	3
Modelo k- ϵ	Standard	RNG	Realizable
Iteraciones	1500	1676	1305
Tolerancia Global	10 ⁻³		

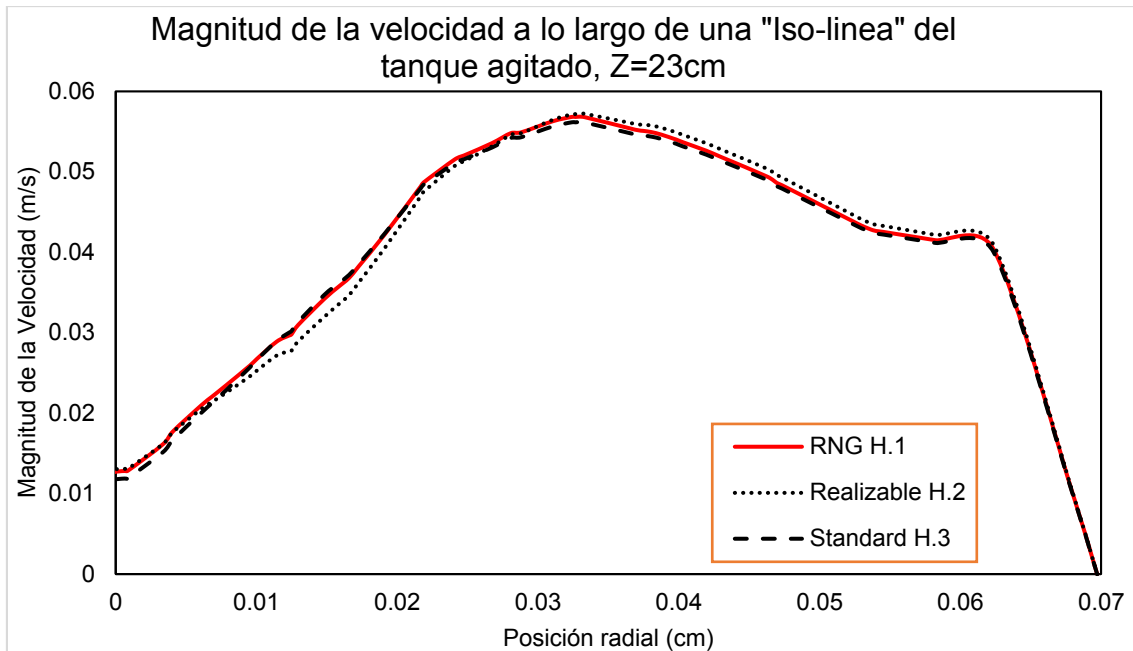


Figura 16. Comparativo de la magnitud de la velocidad para los 3 modelos k-ε

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que la desviación que existe en la reproducción de la magnitud de la velocidad promedio utilizando los 3 diferentes modelos, indica que se puede utilizar cualquiera de ellos para analizar el comportamiento del trazador. Sin embargo, se seleccionó el modelo de turbulencia Realizable k-ε ya que fue el que presentó el menor número de iteraciones (1305) durante las simulaciones. Además es un modelo recomendado para flujos rotacionales de altas velocidades (Marshall & Bakker, 2001).

El modelo de turbulencia Realizable k-ε implica el cálculo de la viscosidad turbulenta y la energía de disipación que se definen de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\rho \frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{v}(\rho k) = \underline{\nabla} \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \underline{\nabla} k \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \dots \text{Ecuación 46}$$

$$\rho \frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{v}(\rho \epsilon) = \underline{\nabla} \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \underline{\nabla} \epsilon \right] + \rho C_1 S_\epsilon - \rho C_2 \frac{\epsilon^2}{k + \sqrt{v \epsilon}} + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} C_{3\epsilon} G_b + S_\epsilon \dots \text{Ecuación 47}$$

$$C_1 = \max \left(0.43, \frac{\eta}{\eta + 5} \right)$$

G_k : Generación de k por gradientes de v
 G_b : Generación de k por flotabilidad

$$S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}}$$

$\eta = S \frac{k}{\epsilon}$ σ_k y σ_ϵ : Prandtl turbulento
 S_k y S_ϵ : Términos fuente
 C_2 y $C_{1\epsilon}$: Constantes

La viscosidad turbulenta se calcula de la siguiente manera:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \dots \text{Ecuación 48}$$

Siendo C_μ :

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + \frac{A_S k U^*}{\epsilon}} \dots \text{Ecuación 49}$$

μ_t : Viscosidad turbulenta

Este modelo plantea una nueva definición de la viscosidad turbulenta así como una ecuación de ϵ formulada a partir de las fluctuaciones de la media de los cuadrados de la vorticidad.

4. Selección del Modelo de Agitación

Para elegir el modelo de agitación ROT, MRF o SM se realizaron simulaciones utilizando agua líquida a una rapidez de agitación de 100 rpm, indicando un flujo turbulento ($Re = 11,739$). En la Figura 17 se presenta el corte transversal sobre el cual se analizan los perfiles de velocidad. En las Figuras 18-23 se presenta la magnitud del campo de velocidades. En estas figuras se observa un comportamiento típico de los reactores agitados, una zona de mezclado en la parte superior de las paletas, altas velocidades en la paleta y una zona estancada debajo del agitador. En principio la selección del modelo debería estar fundamentada en perfiles de velocidades obtenidos experimentalmente. Sin embargo, dado que no se cuenta con la herramienta que permita visualizar los perfiles, se optó por la validación del tiempo de mezclado a través del uso de trazadores.

Debido a problemas de convergencia, en la simulación ROT se modificó el parámetro de relajación de momentum (α) de 0.7 a un valor de 0.3. El factor α está definido por la siguiente ecuación (ANSYS Inc., 2009):

$$\omega_i = \omega_{i-1} + \alpha \Delta \omega \dots \text{Ecuación 50}$$

Tabla 25. Características de las simulaciones ROT, MRF y SM.

Modelo	Configuración
Espacio	3D
Tiempo	“Steady”
Modelo Turbulento	Realizable k-ε

Como criterio de convergencia se utilizó una tolerancia de 1×10^{-3} en los residuales de todas las variables (velocidad, continuidad y parámetros k-ε).

Tabla 26. Criterio de convergencia de las simulaciones

Modelo	Número de Iteraciones	Tolerancia
ROT	1720	10^{-3}
MRF	1036	
SM	2000	

Como se aprecia en la Tabla 26 la simulación SM requiere de un tiempo de cálculo superior respecto a los modelos ROT y MRF. El análisis de sensibilidad justifica el poder reducir el número de celdas sin modificar los criterios de tolerancia de los métodos numéricos.

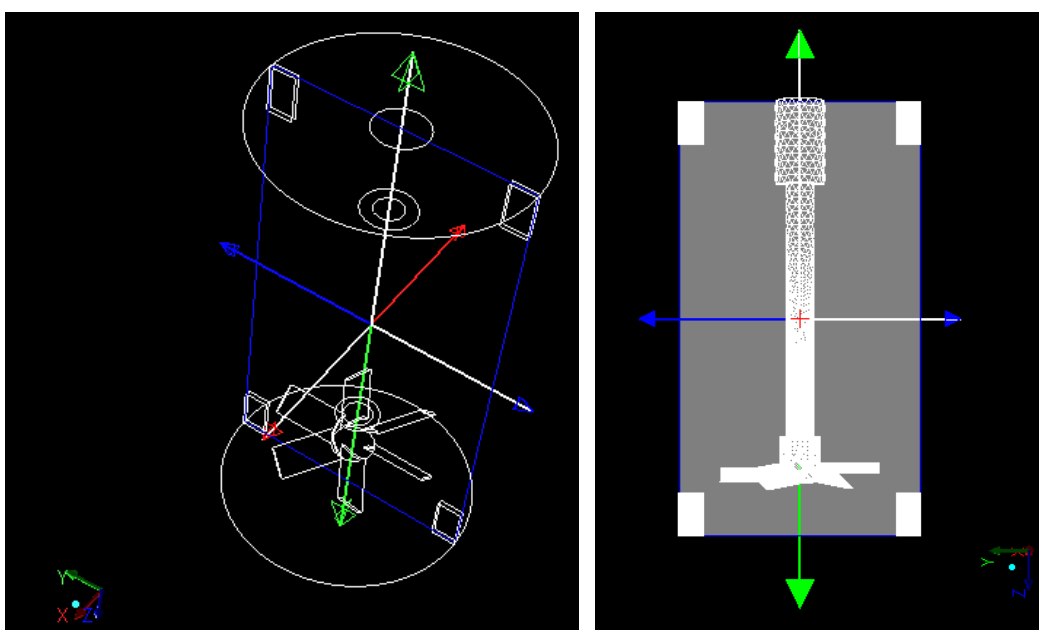


Figura 17. Superficie de monitoreo definida en el reactor por lotes.

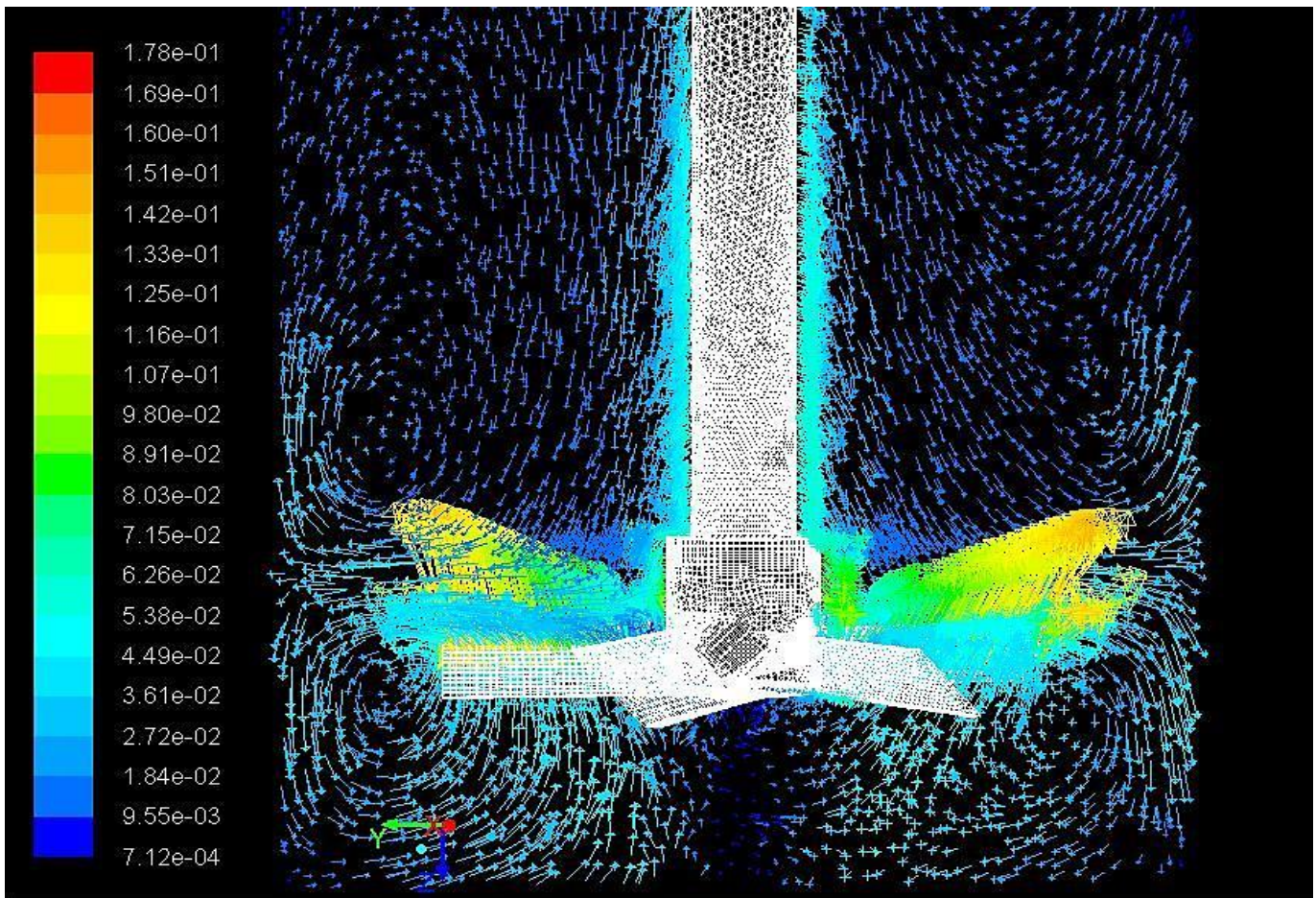


Figura 18. ROT-Transversal, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).

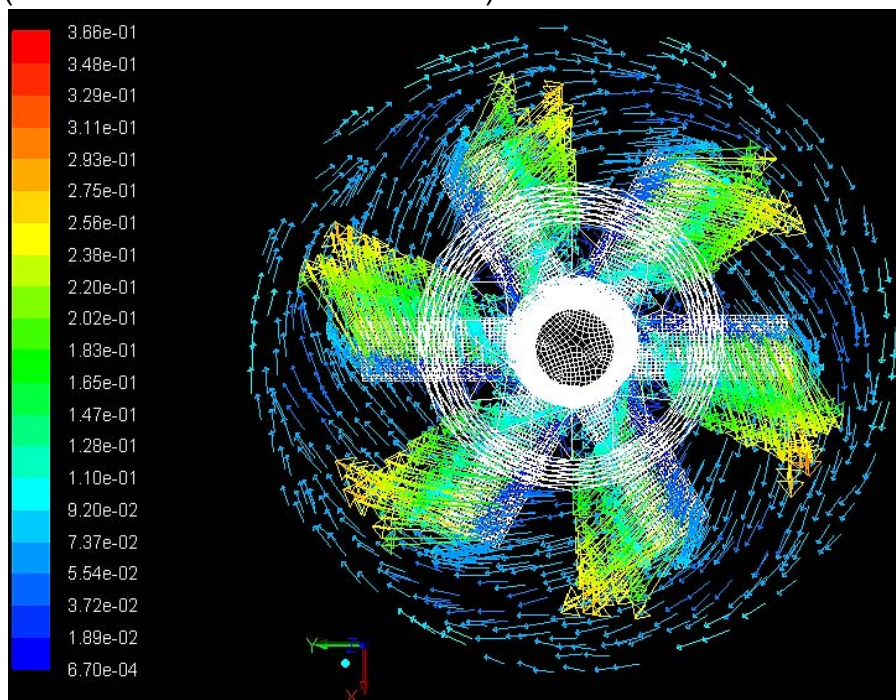


Figura 19. ROT-Radial, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).

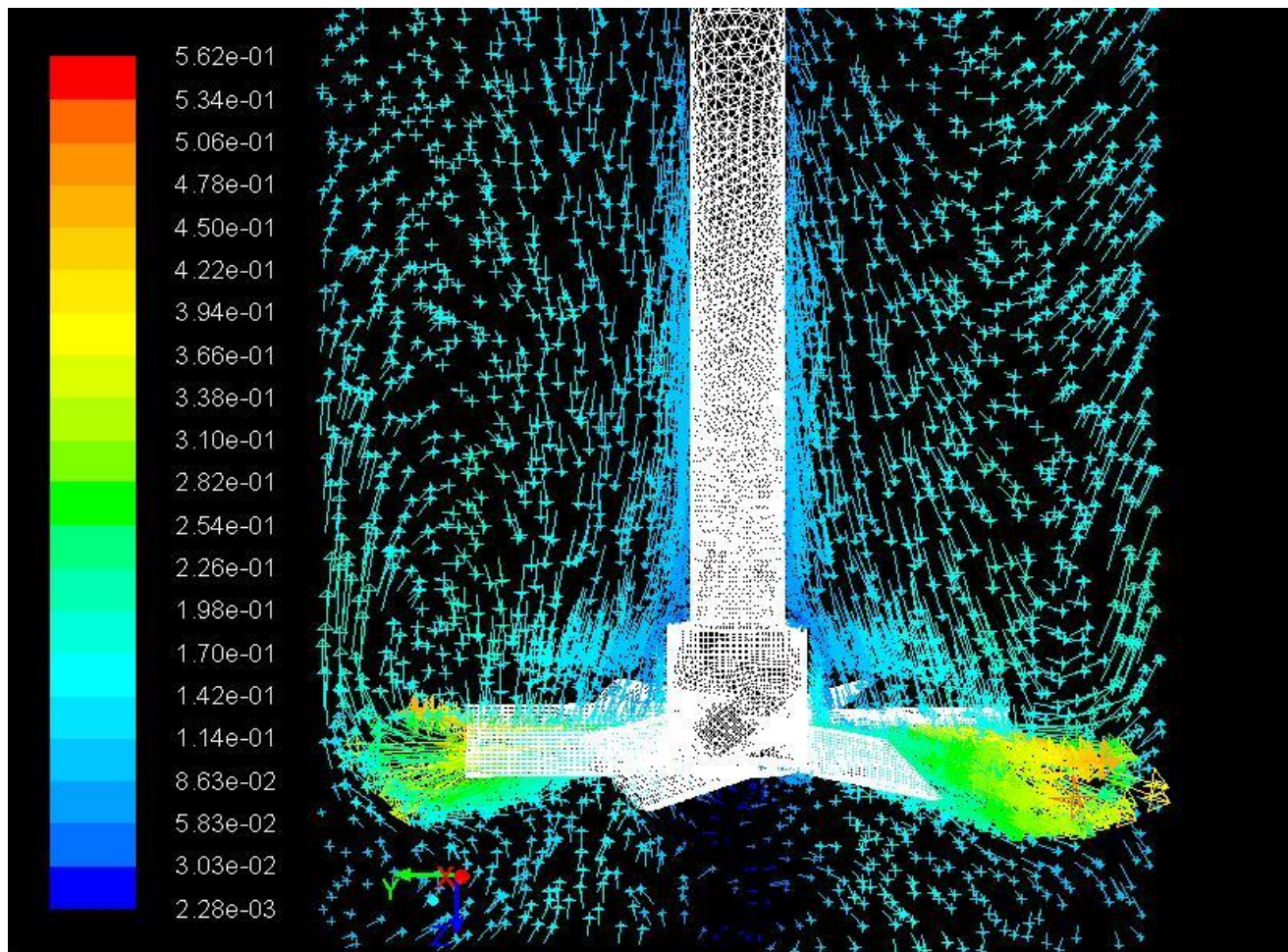


Figura 20. MRF-Transversal, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).

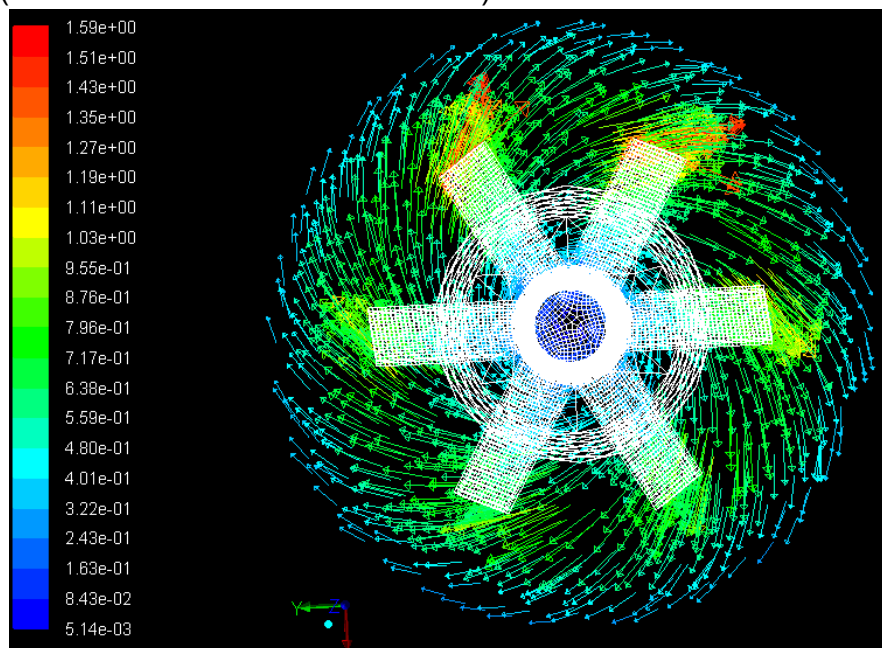


Figura 21. MRF-Radial, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s (Relación Escala/Omisión de 50/1).

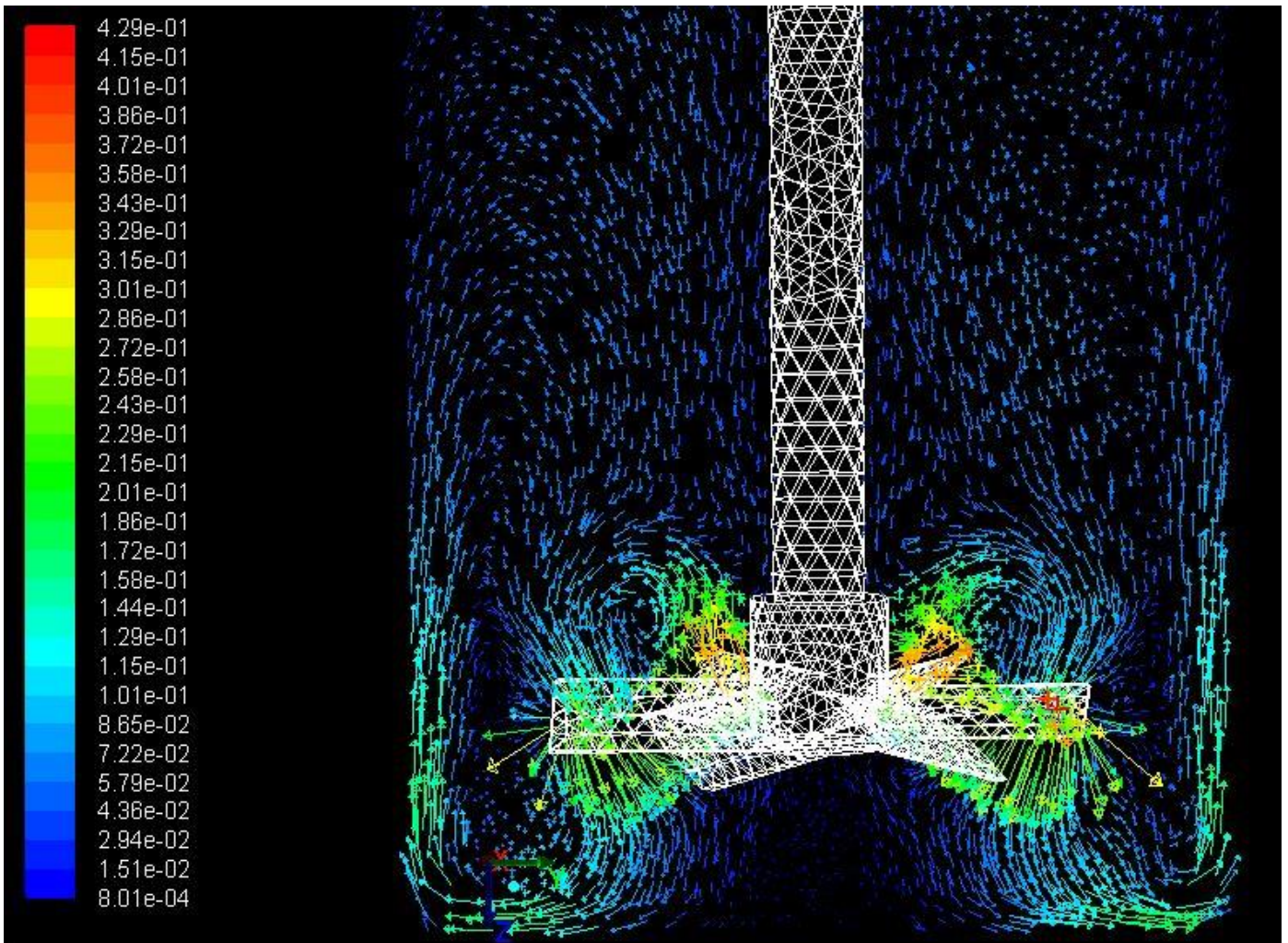


Figura 22. SM-Transversal, vectores coloreados por magnitud de velocidad en m/s
(Relación Escala/Omisión de 5/1)

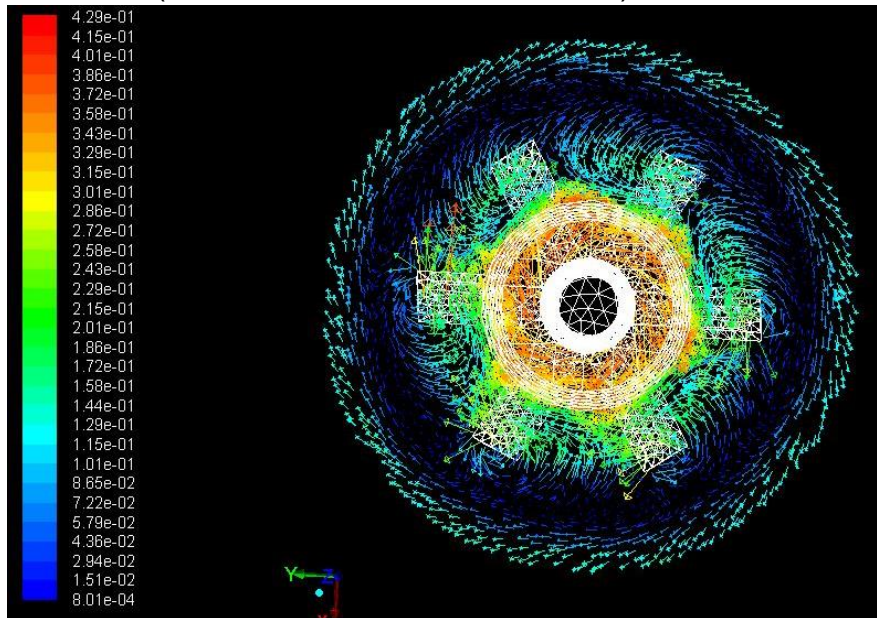


Figura 23. SM-Radial, vectores coloreados por magnitud de velocidad (m/s)
(Relación Escala/Omisión de 5/1)

Simulación de un Trazador

Las pruebas de trazador se simularon en estado transitorio, tomando como punto de partida ($t=0$) la solución en el estado estacionario. La rapidez de agitación se escogió de 100 rpm (rapidez a la cual experimentalmente no se forma un vórtice) y las especies definidas son agua líquida y trazador. Una configuración típica para simular la prueba de un trazador se describe en la Tabla 15. En las Figuras 24 y 25 se muestra gráficamente la posición inicial del trazador en el plano Y-Z. Esta configuración se utilizó en todos los casos (ROT, MRF y SM)

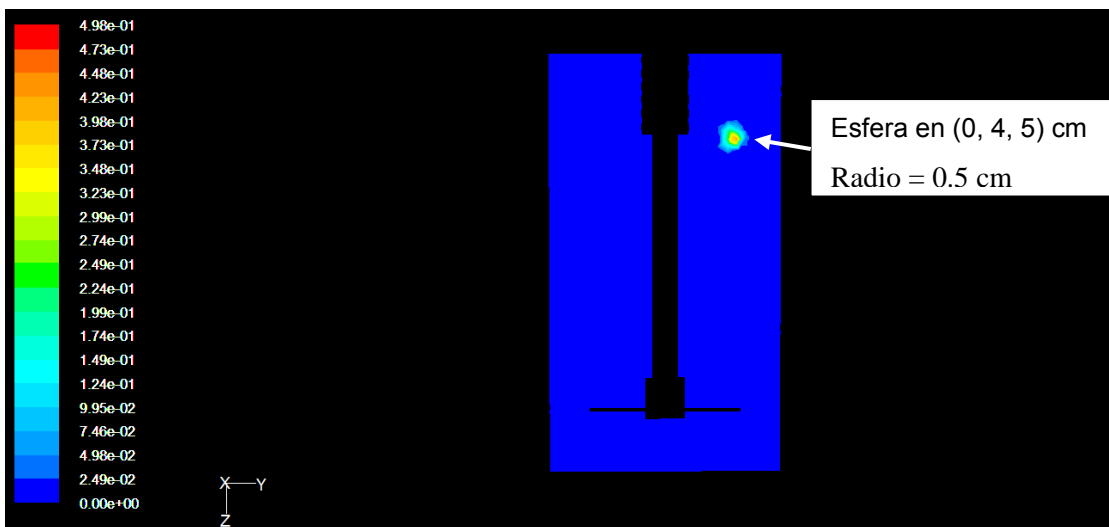


Figura 24. Trazador 1: Contornos coloreados por fracción masa de trazador.

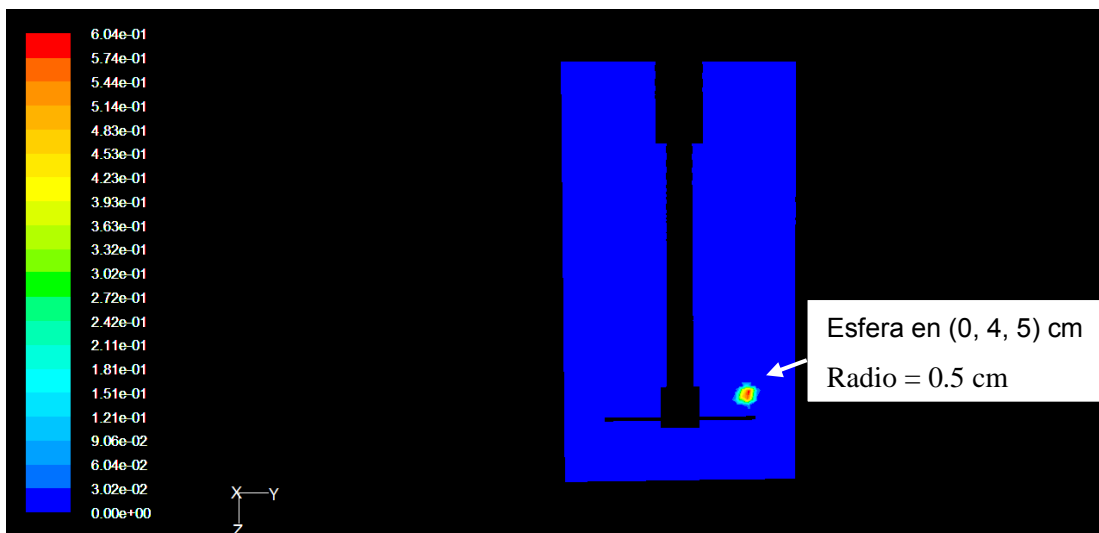


Figura 25. Trazador 2: Contornos coloreados por fracción masa de trazador.

Posteriormente se generaron 5 puntos de monitoreo y 5 superficies esféricas de monitoreo (con un radio de 0.8 cm) dentro del tanque agitado y se les asignó una funcionalidad como monitores de superficie (Tabla 27).

Tabla 27. Localización de los puntos/esferas de monitoreo.

Punto/Esfera	Monitor	Coordenada (cm)
A	1	(0, 0, 24)
B	2	(0, 4, 20)
C	3	(0, -4, 20)
D	4	(0, 4, 10.1)
E	5	(0, -4, 10.1)

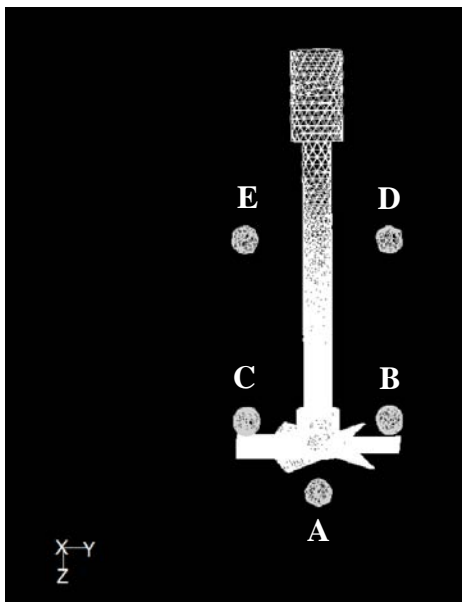


Figura 26. Esferas de monitoreo

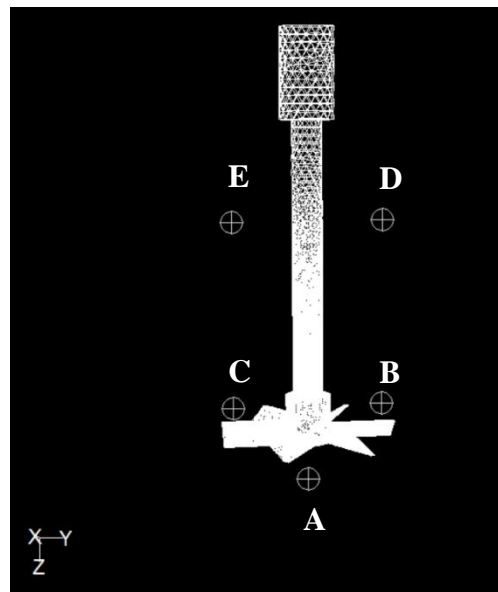


Figura 27. Puntos de monitoreo

Los puntos/esferas que registran en cada paso de tiempo la concentración del trazador después de asegurar la convergencia de la simulación se muestran en las Figuras 26 y 27.

La diferencia funcional entre los puntos y las esferas se presenta en las Figuras 28 y 29. Las curvas se desfasan a tiempos bajos de mezclado. Esto debido a la existencia de gradientes locales de concentración distribuidos a lo largo de la superficie de la esfera. En las simulaciones posteriores se utilizaron esferas de monitoreo con un diámetro definido según el bulbo del sensor de pH utilizado en las pruebas de trazadores experimentales.

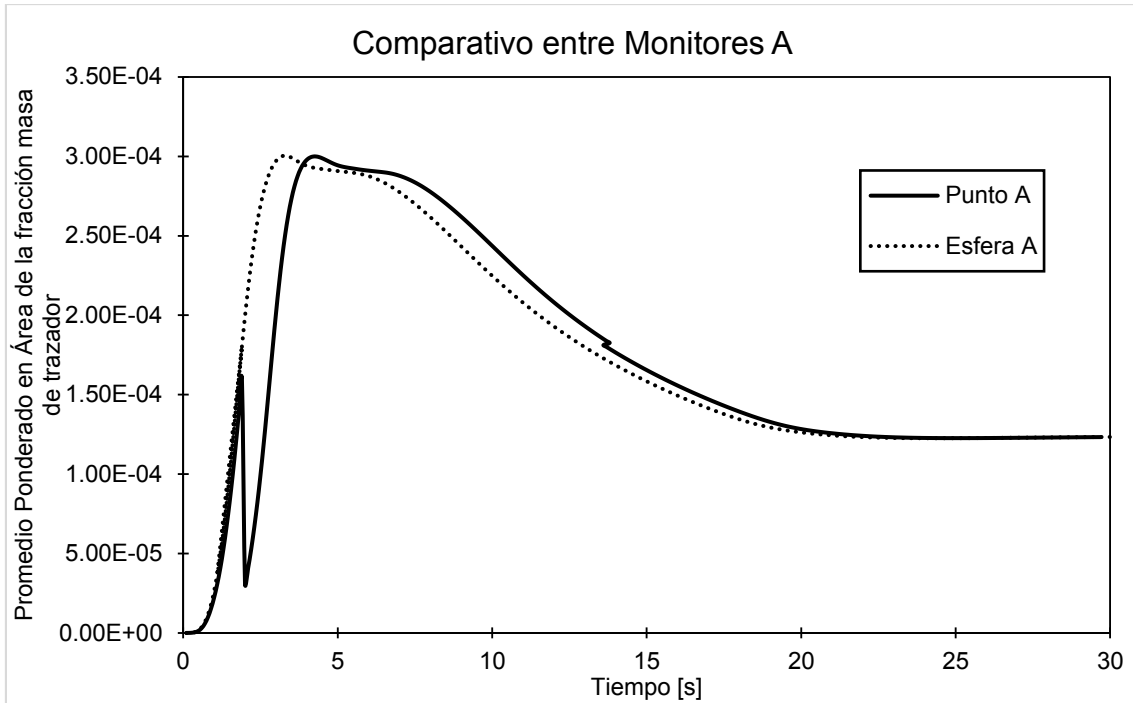


Figura 28. Monitor A, funcionalidad entre un punto y una esfera de monitoreo a 100 rpm.

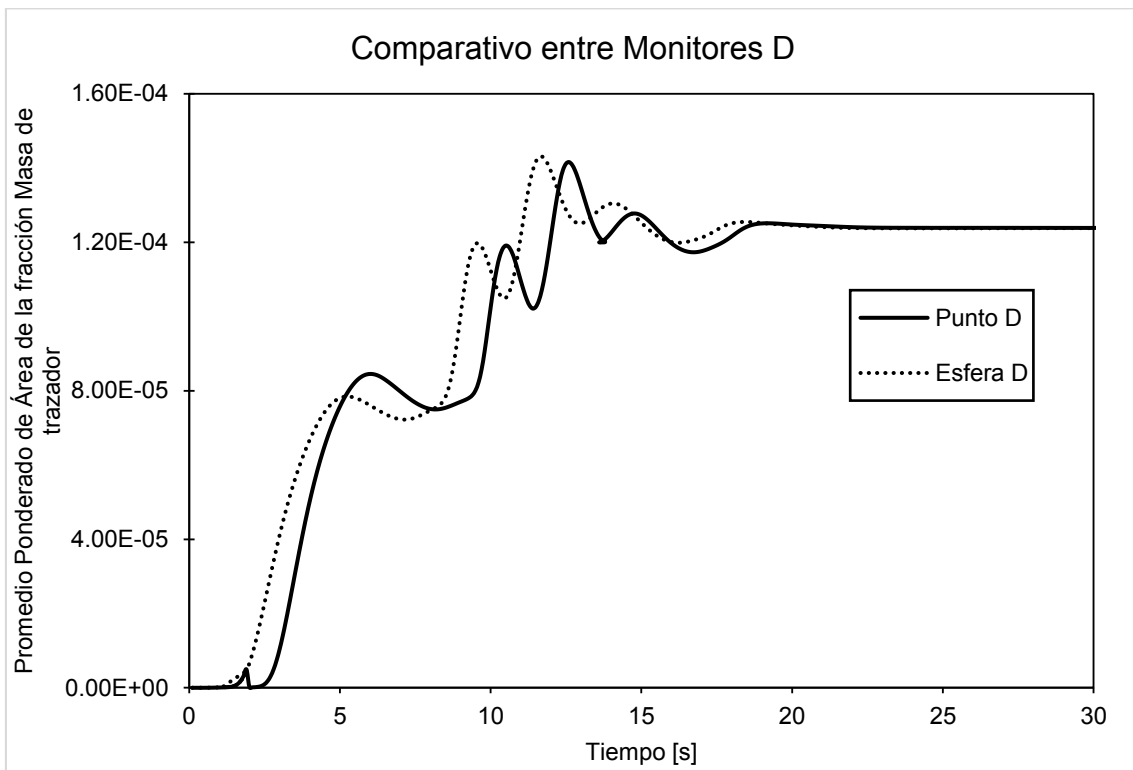


Figura 29. Monitor D, funcionalidad entre un punto y una esfera de monitoreo a 100 rpm.

Cada esfera de monitoreo registró la fracción masa del trazador en cada paso de tiempo de 0.55 s, a 100 rpm. Los resultados para cada trazador se muestran en unidades de concentración adimensional.

Uno de los criterios de convergencia hacia el mezclado completo (además del comportamiento de los residuales) es el comportamiento asintótico de la concentración de una especie después de un cierto tiempo. Por ejemplo, en la Figura 30 el comportamiento asintótico se empieza a marcar a partir del segundo 80, posteriormente la concentración de trazador en todos los monitores es prácticamente la misma (mezclado homogéneo).

Resultados: Modelo ROT

Las curvas por trazador se presentan en las Figuras 30 y 31. Los comparativos por monitor se muestran en las Figuras 32 a 36.

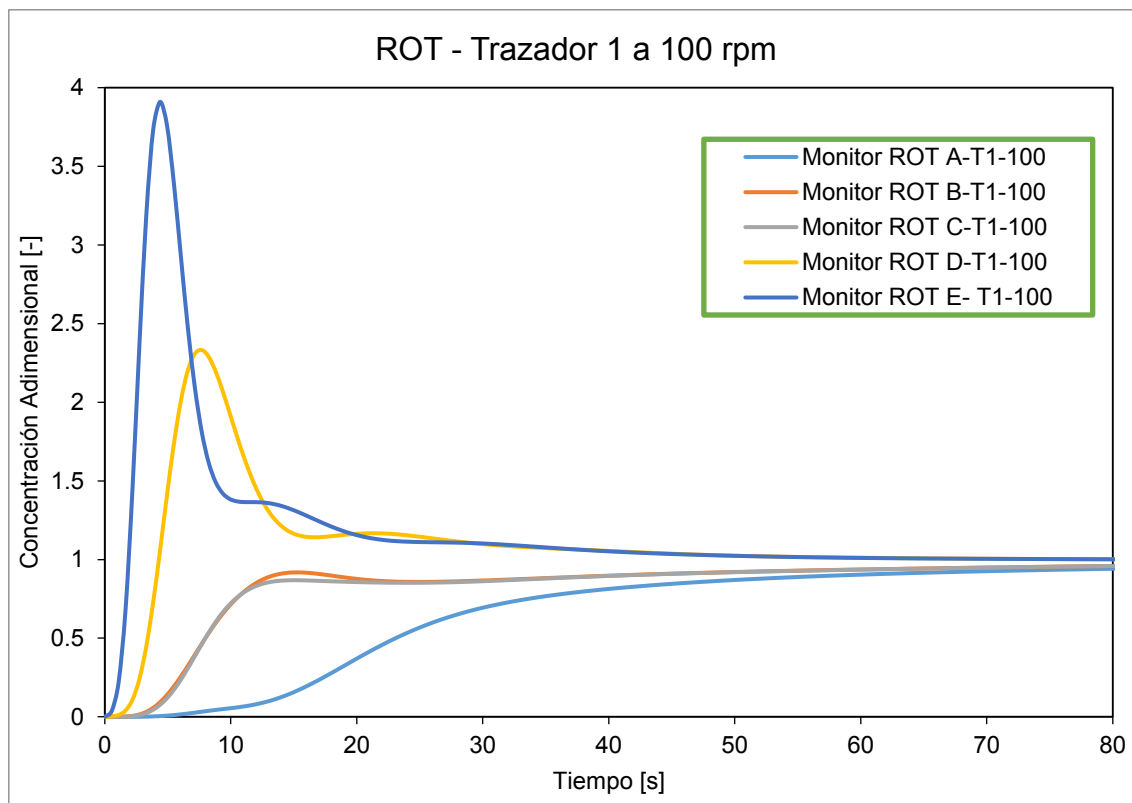


Figura 30. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 1.

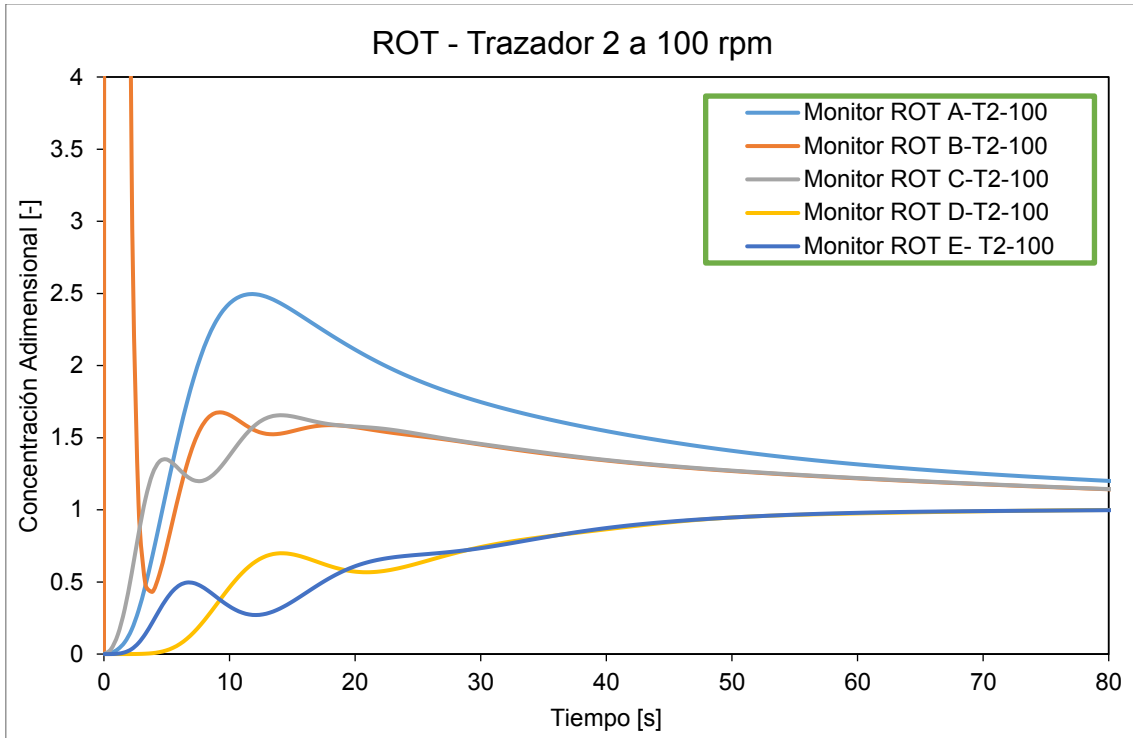


Figura 31. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 2.

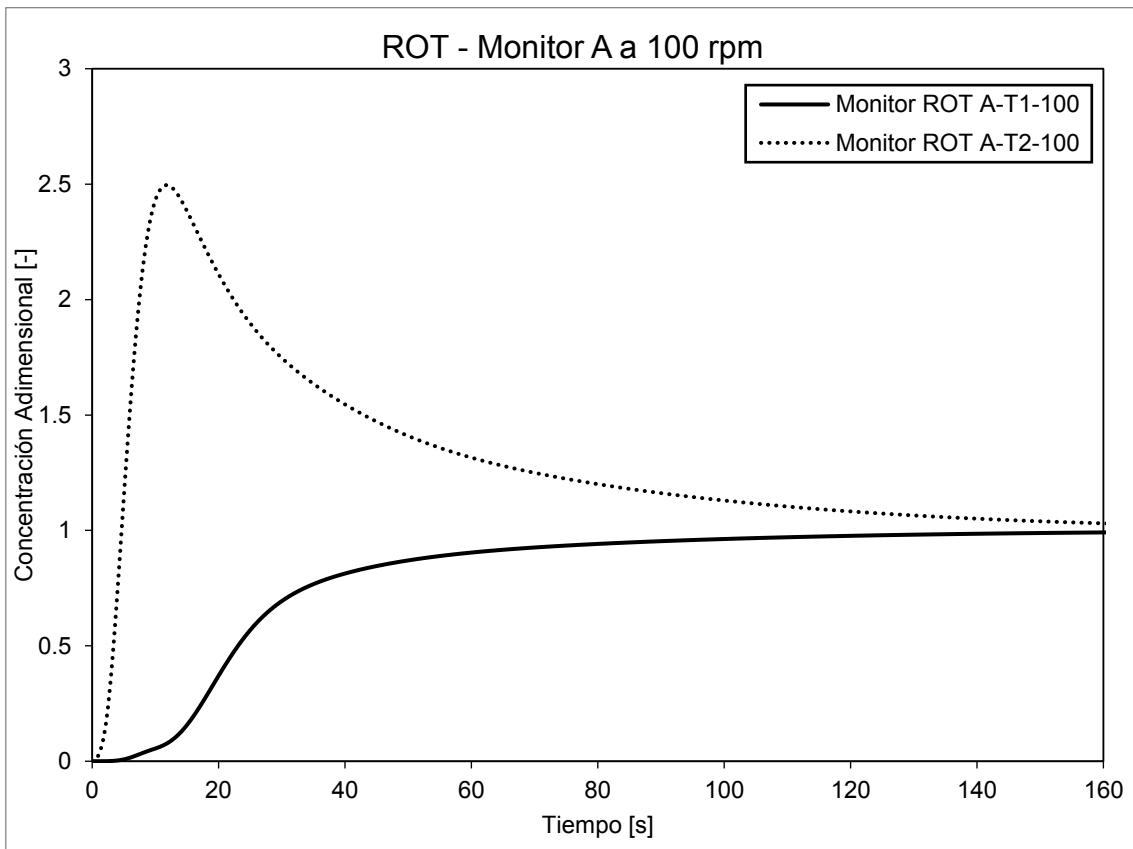


Figura 32. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor A.

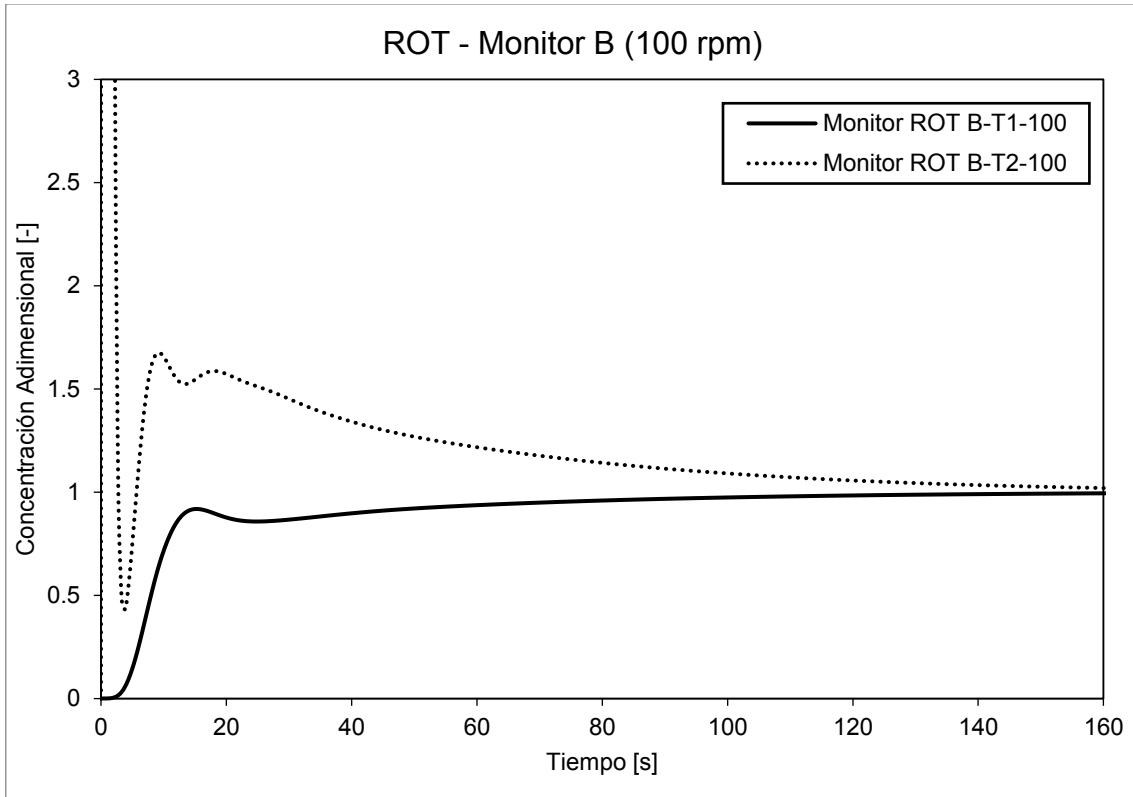


Figura 33. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor B.

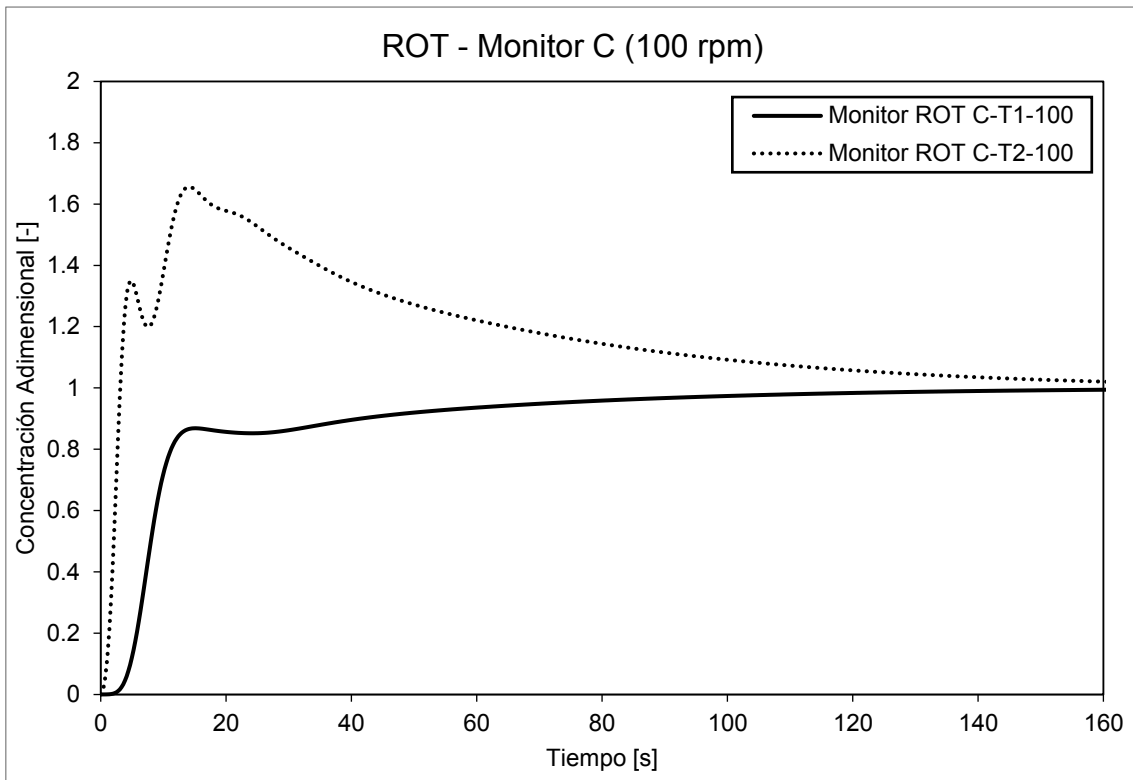


Figura 34. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor C.

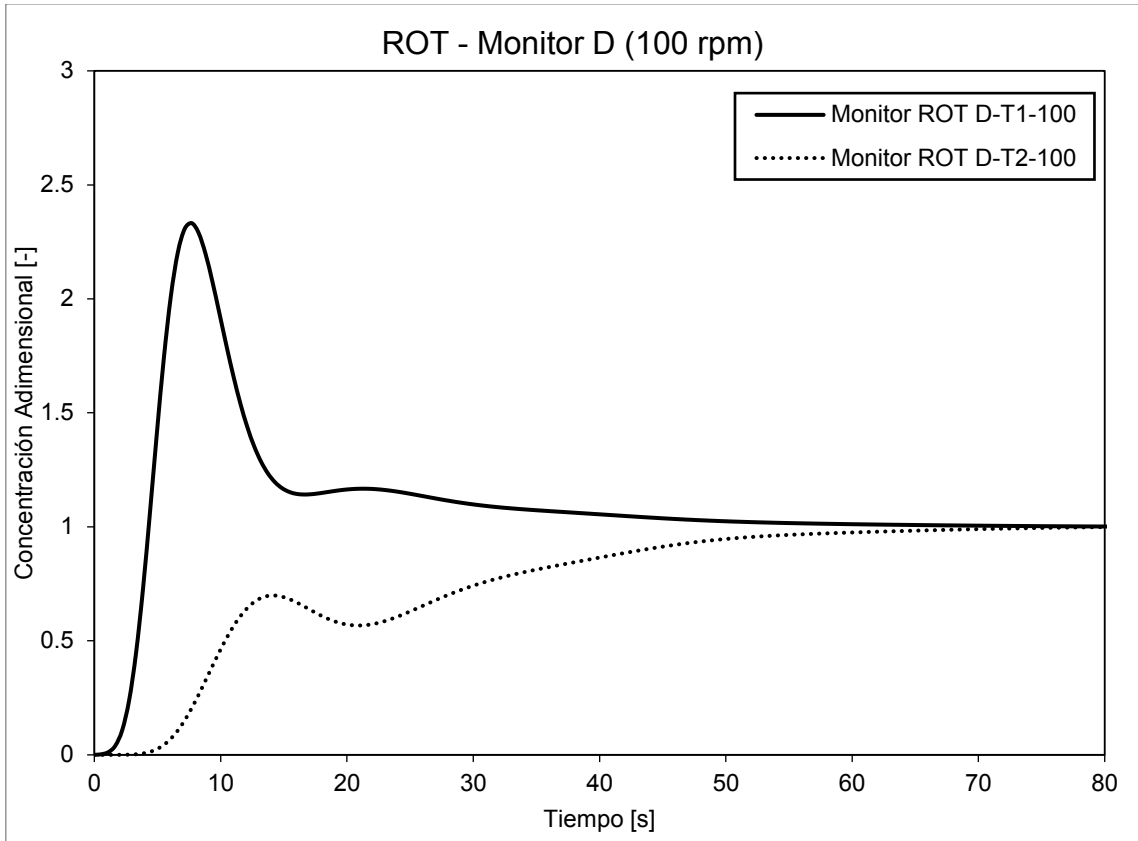


Figura 35. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor D.

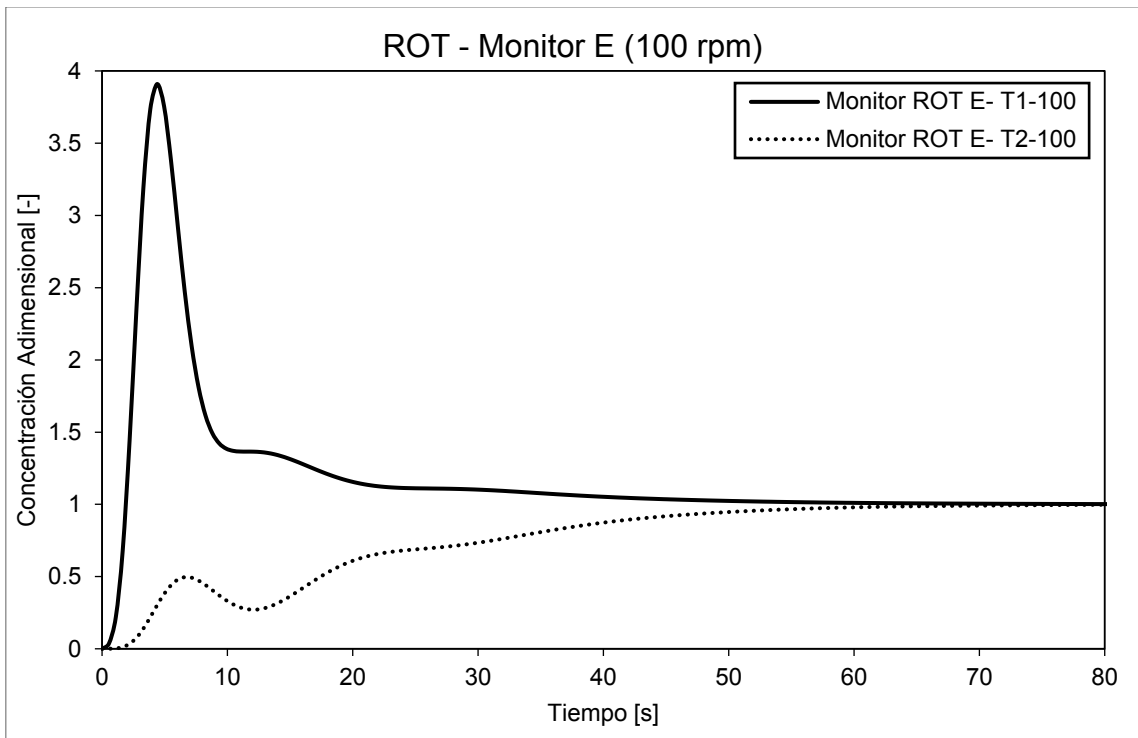


Figura 36. ROT - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor E.

Los tiempos de mezclado para la simulación ROT difieren significativamente entre los puntos de inyección. Las curvas del trazador 1 comienzan a hacer asintóticas a 80 s, comportamiento que no se observa para las curvas del trazador 2.

En las Figuras 32, 33 y 34 se observa que la concentración de ambos trazadores se vuelve asintótica a tiempos mayores a 160 s. La concentración del monitor B (Trazador 2, Figura 33) aumenta considerablemente a tiempos de mezclado bajos, esto se atribuye a la cercanía entre el punto de inyección y la esfera de monitoreo.

Mientras que en las Figuras 32, 33 y 34 el tiempo de mezclado es superior a los 160 s, en las Figuras 35 y 36 se observa un mezclado más eficiente al obtener comportamientos asintóticos cercanos a los 70 s. En los monitores D y E la magnitud de la curva del trazador 1 es más grande que la del trazador 2 debido a la cercanía con el punto de inyección.

Resultados: Modelo MFR

Las curvas por trazador se presentan en las Figuras 37 y 38. Los comparativos por monitor se muestran en las Figuras 39 a 43.

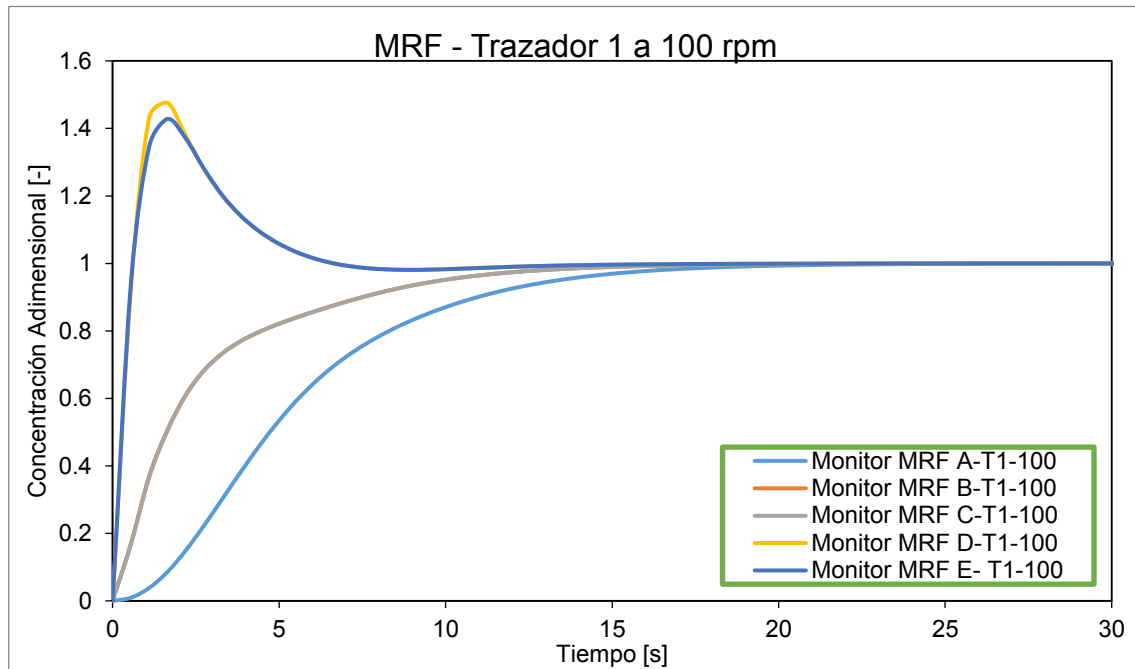


Figura 37. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 1.

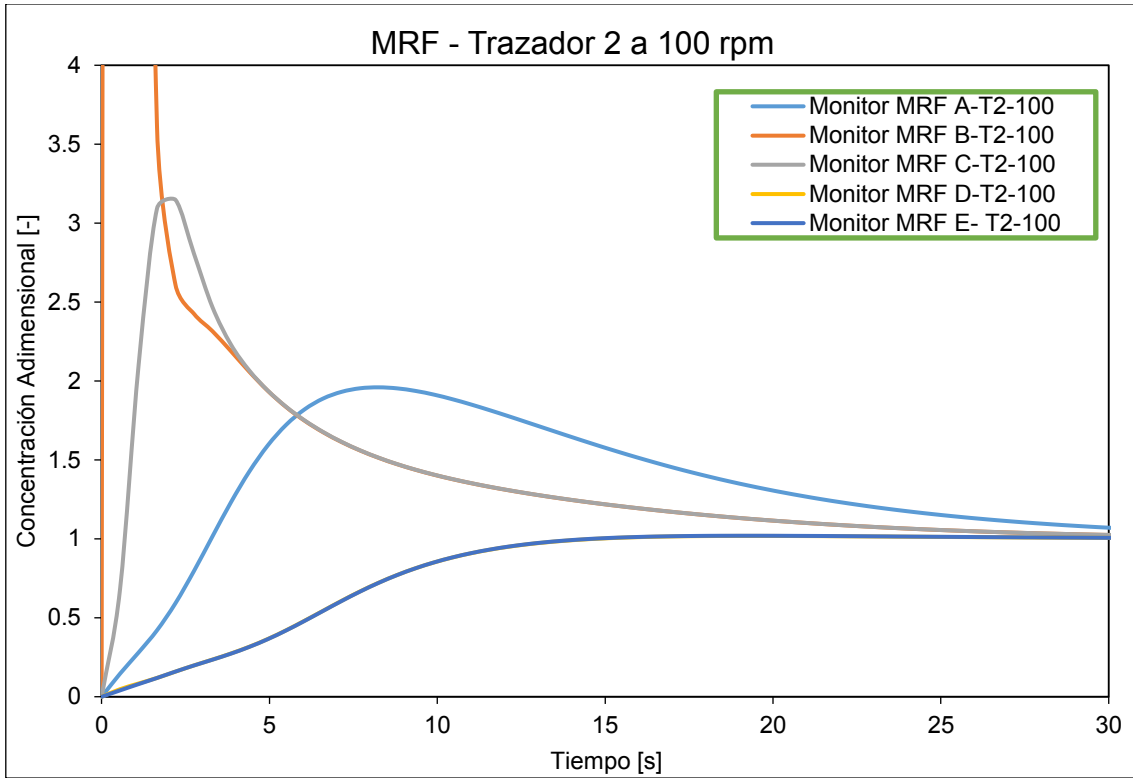


Figura 38. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 2.

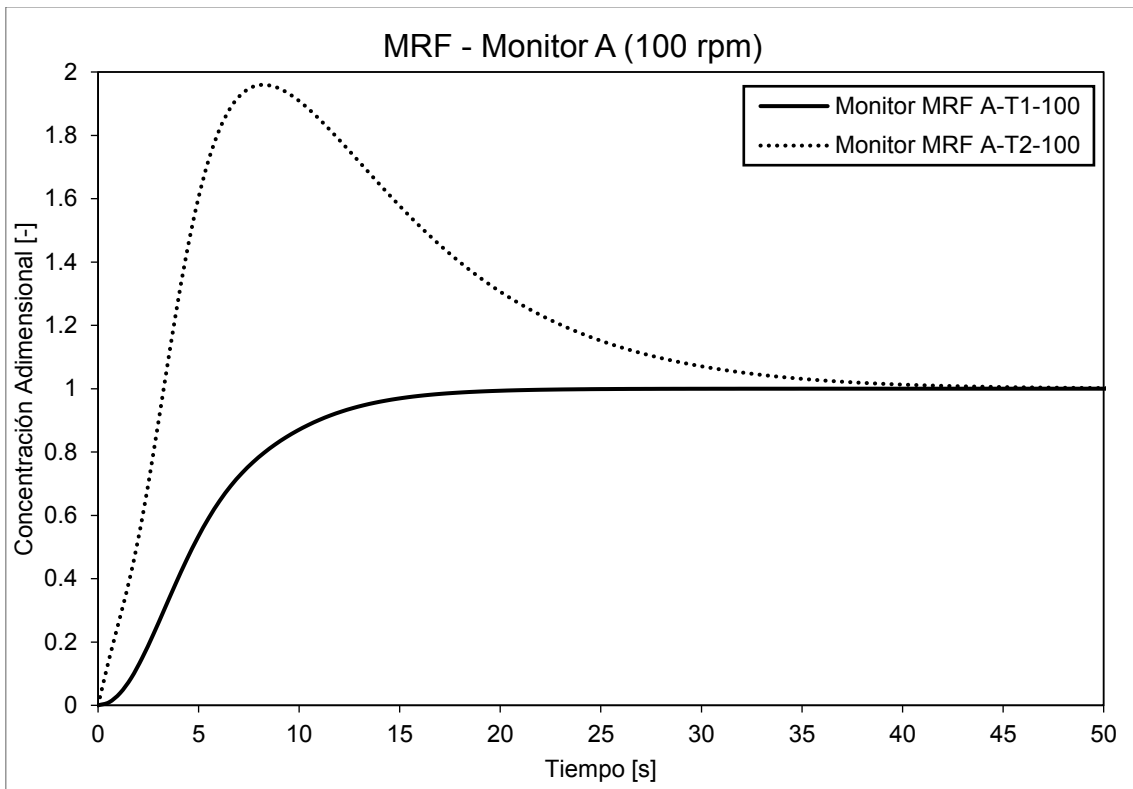


Figura 39. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor A.

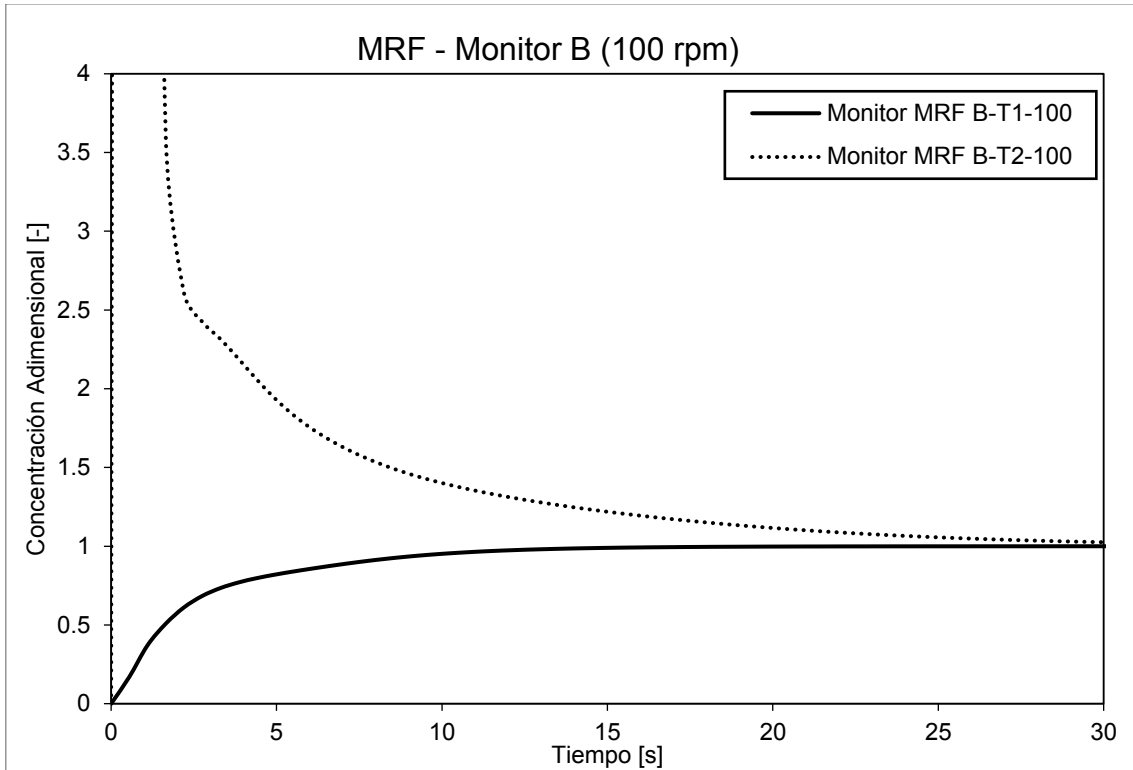


Figura 40. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor B.

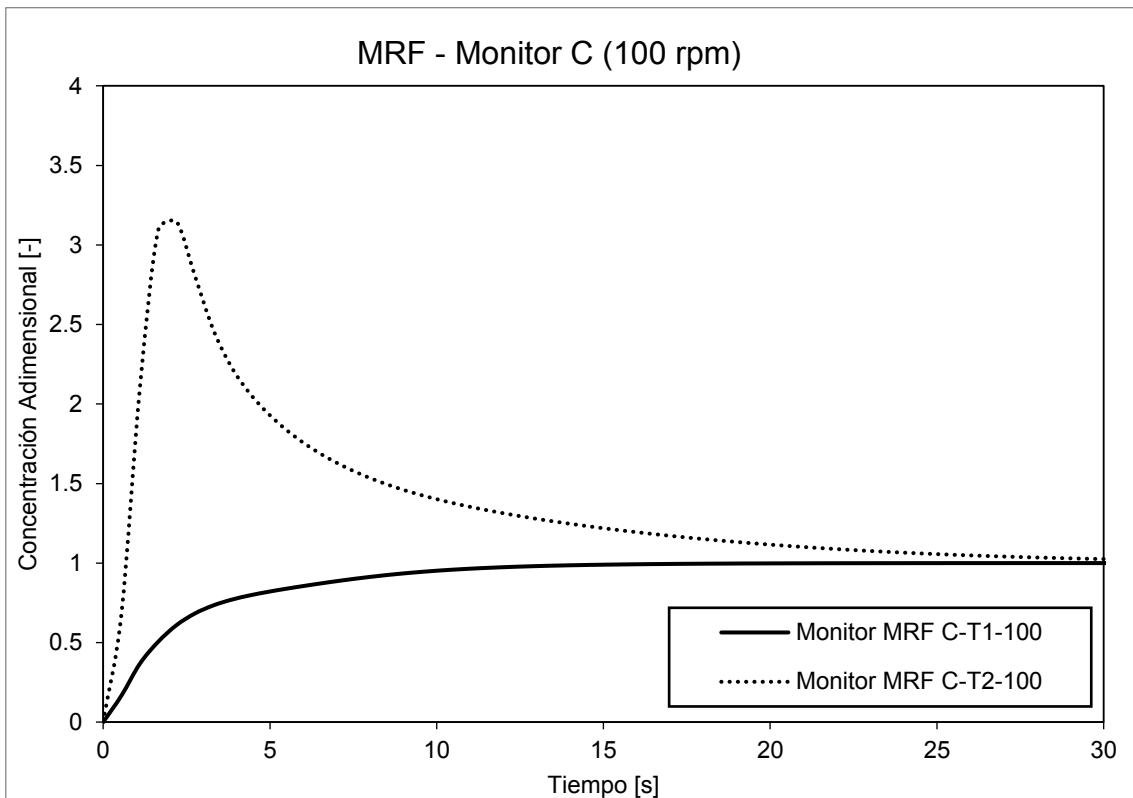


Figura 41. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor C.

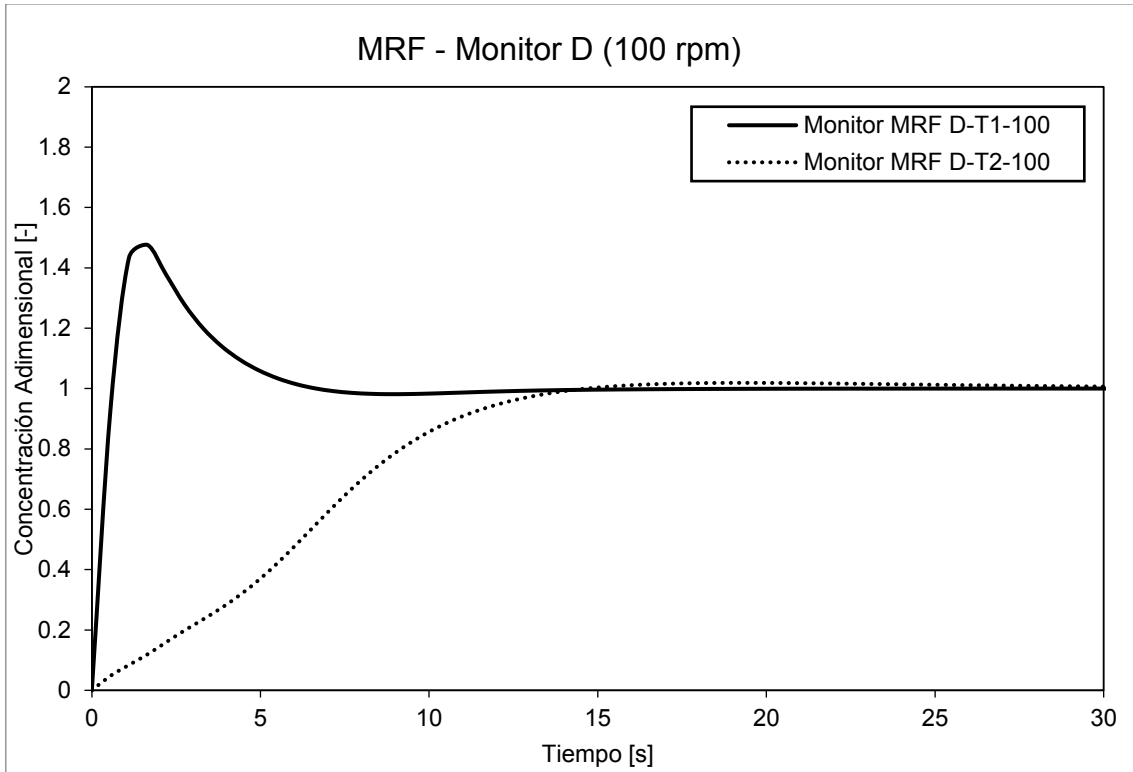


Figura 42. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor D.

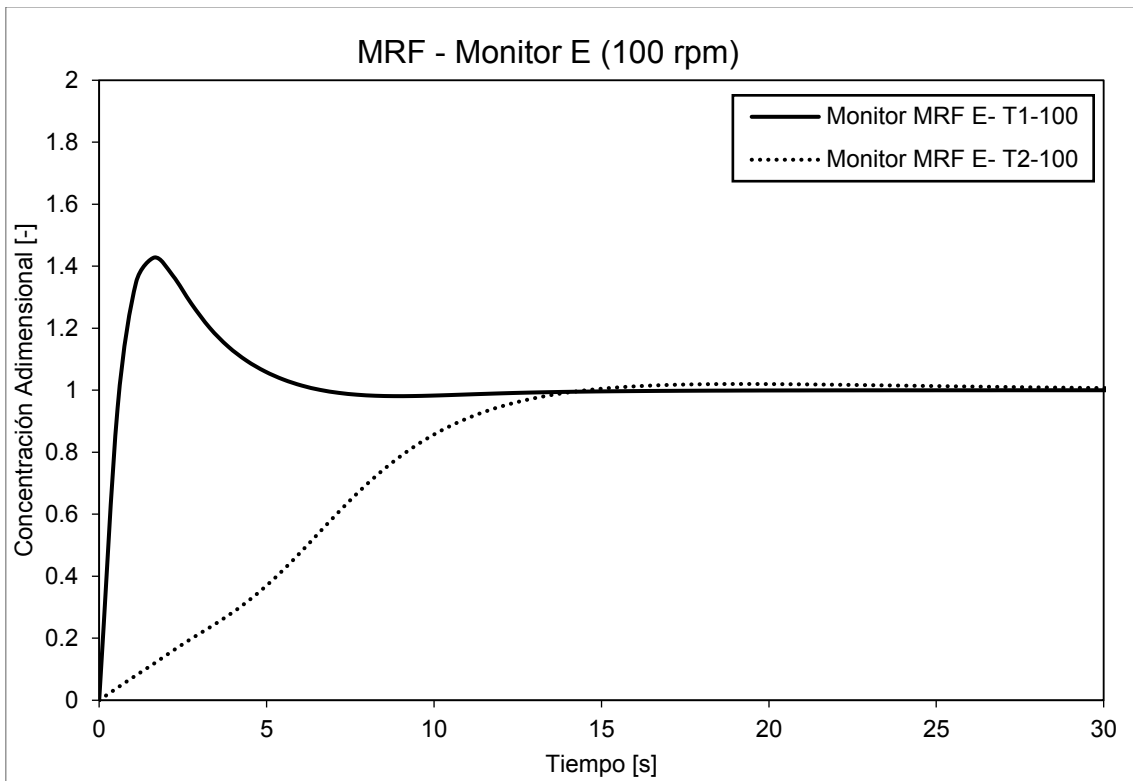


Figura 43. MRF - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor E.

Resultados: Modelo SM

La malla deslizable (SM) es uno de los métodos más utilizados en CFD para simular partes móviles. El intervalo de tiempo utilizado fue de 0.55 s, 100 rpm. Las curvas del trazador para esta simulación se presentan en las Figuras 44 y 45.

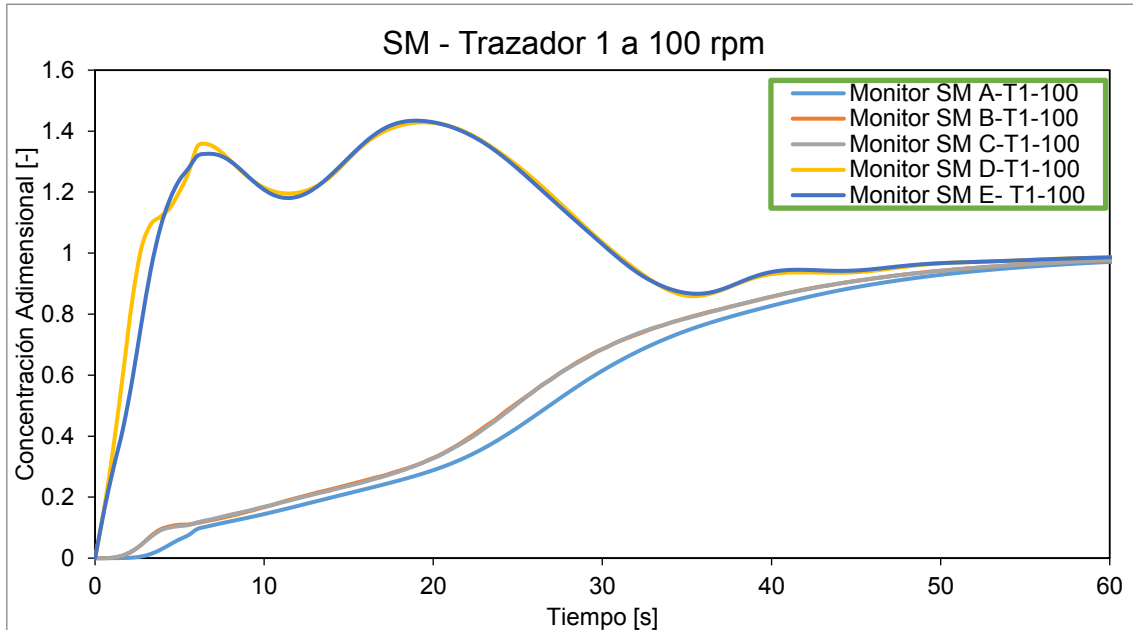


Figura 44. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 1.

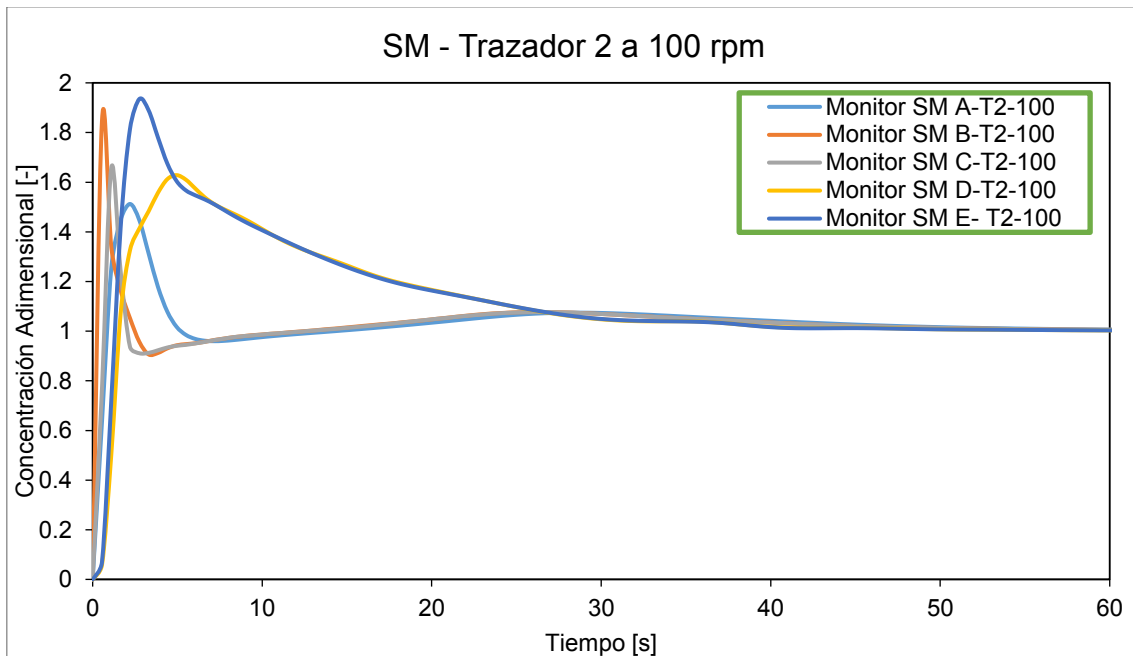


Figura 45. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Trazador 2.

El comparativo entre las curvas del trazador en los monitores A-E se muestra en las Figuras 46 a 50.

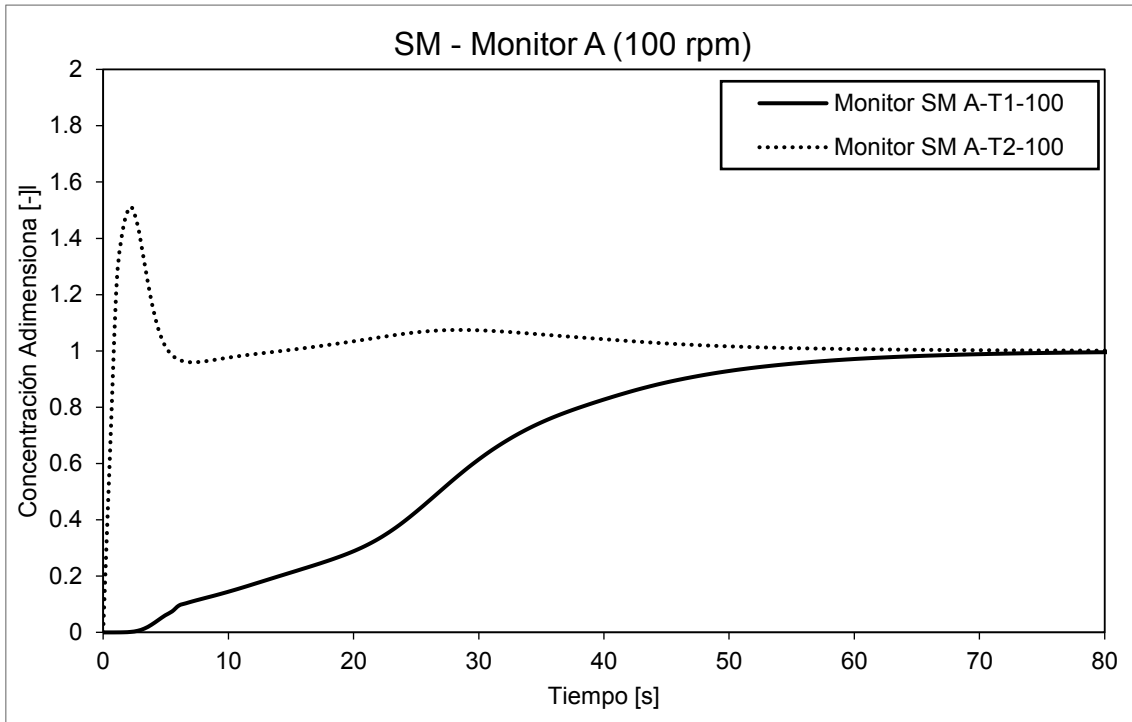


Figura 46. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor A.

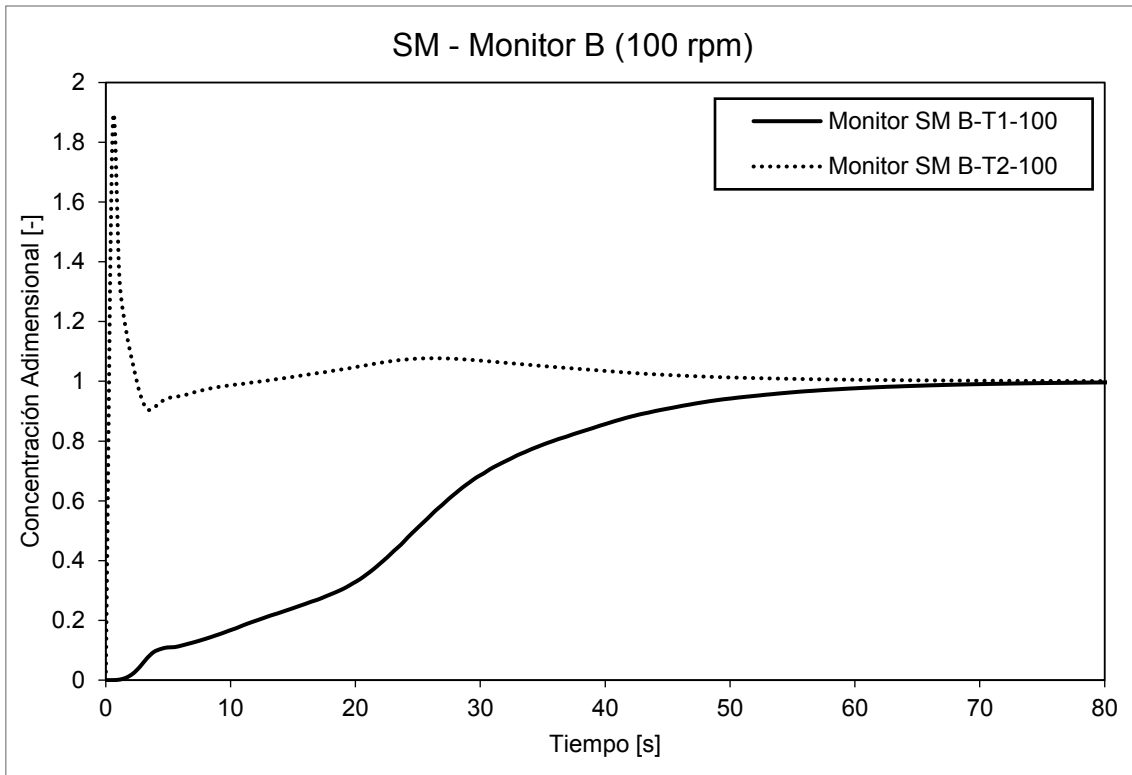


Figura 47. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor B.

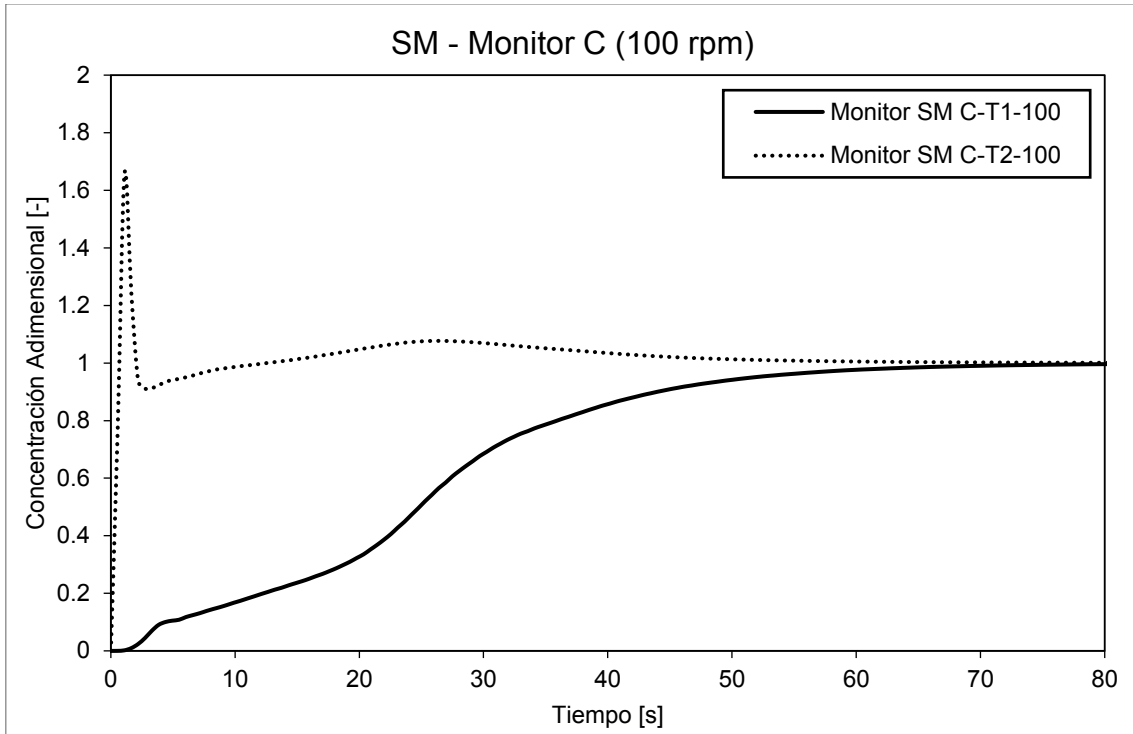


Figura 48. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor C.

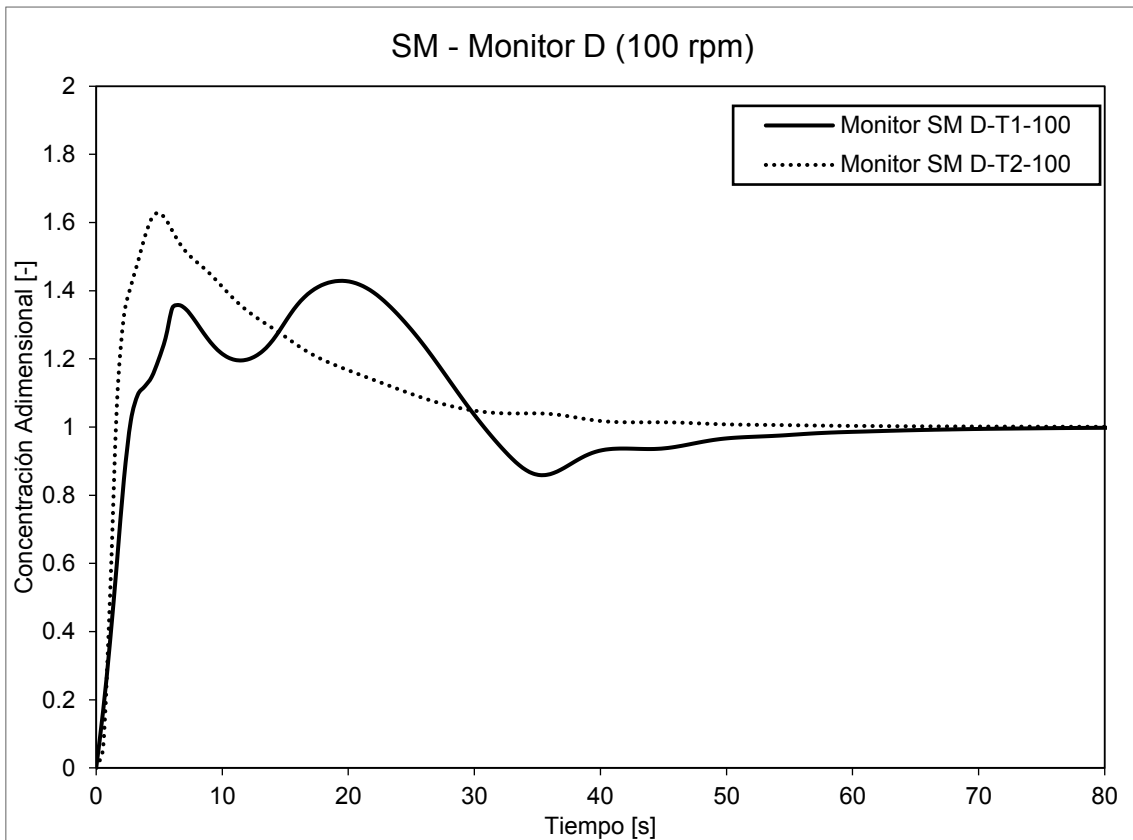


Figura 49. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor D.

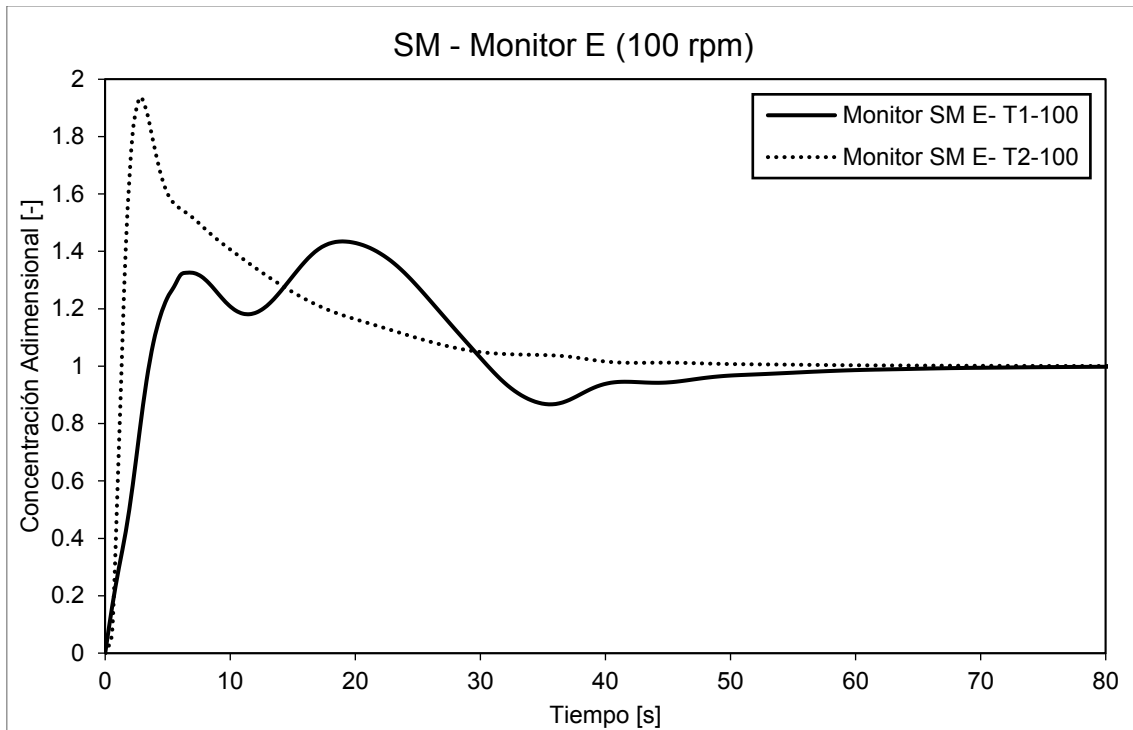


Figura 50. SM - Curvas de concentración contra tiempo para el Monitor E.

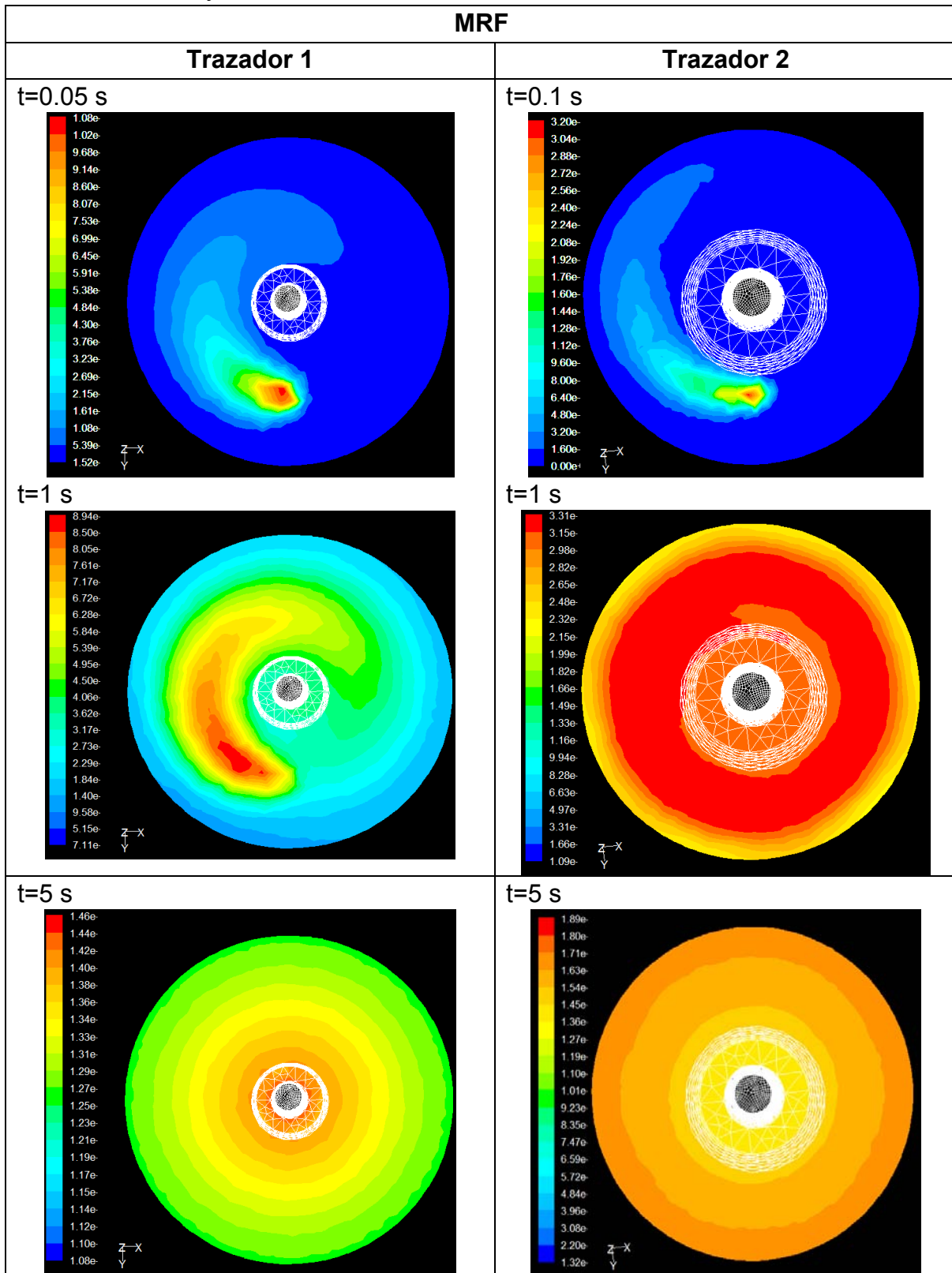
Las curvas mostradas en la Figura 44 muestran una importante variación en la concentración del trazador hasta tiempos por arriba de los 30 s. En contraste con la Figura 45 el trazador se homogeniza después de los 40 s.

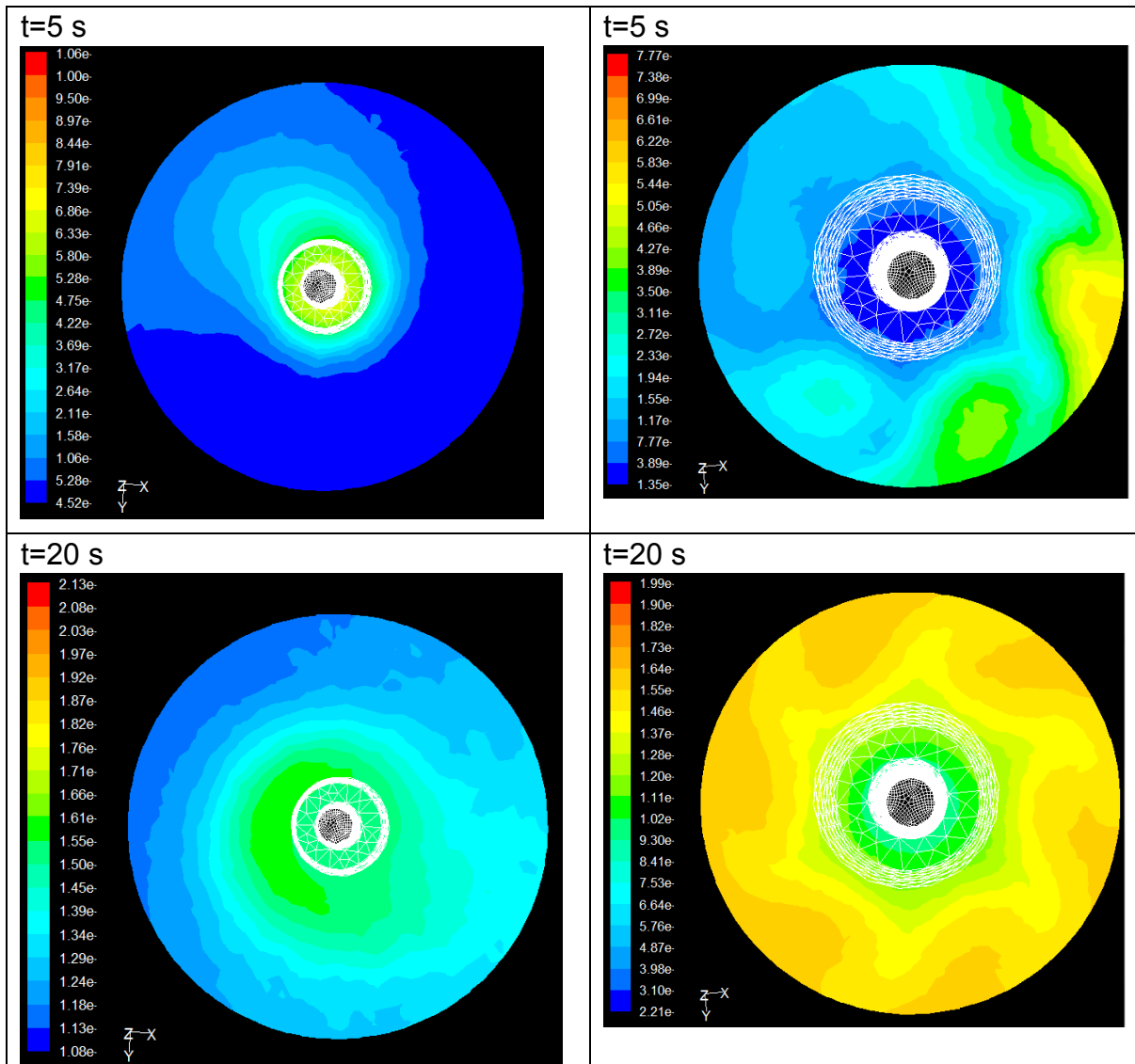
El modelo SM predice que el tiempo de mezclado para todos los monitores supera los 70-80 s. En esta sección no se observa el comportamiento creciente de la concentración para el monitor b, trazador 2.

El comportamiento de las curvas del modelo SM (Figuras 46-50) difiere cualitativa y cuantitativamente de las curvas de los modelos MRF y ROT (Figuras 39-43 y 32-36). La mayoría de las curvas de concentración muestran una respuesta típica de trazadores introducidos en tanques agitados.

La distribución del trazador en el medio se puede observar gráficamente en las imágenes de la Tabla 28.

Tabla 28. Secuencia gráfica de distribución del trazador 1 y 2 para la simulación MRF y ROT.





En la Tabla 28 se muestran los contornos de especies para el trazador 1 (primera columna) y el trazador 2 (segunda columna). Los perfiles de mezclado se muestran en un corte radial sobre el plano X-Y definido para cada uno de los trazadores.

Validación del modelo computacional

En la Figura 51 se presentan los resultados experimentales registrados con el Multímetro OAKTON, el comportamiento asintótico del trazador empieza a marcarse a partir de los 20 segundos. La línea punteada en la Figura 51

marca el 100% de mezcla, es decir el tiempo a partir del cual la concentración de las especies no cambia. Los criterios de evaluación para los tiempos de mezclado por monitor y global se establecen en la Tabla 17.

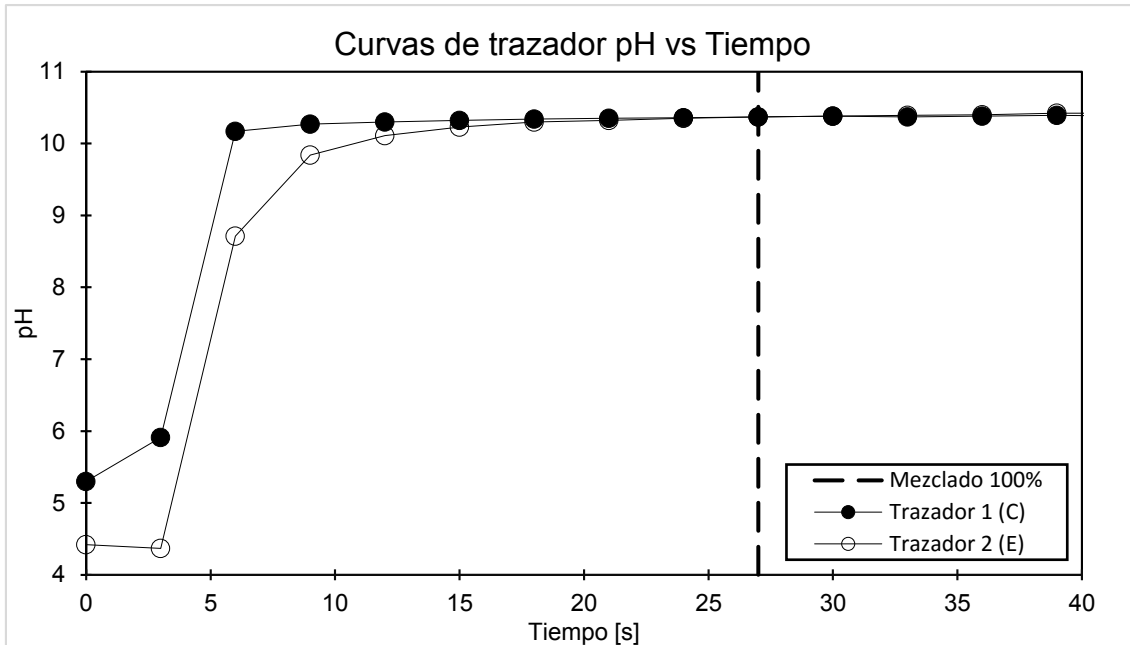


Figura 51. Seguimiento del pH en dos puntos del tanque agitado, inyección de 1 mL de NaOH en 2 L de agua desionizada.

Criterios de Mezclado

Las curvas de mezclado de los monitores C (Trazador 1) y E (Trazador 2) se obtuvieron adimensionalizando el pH y graficándolo contra el tiempo del experimento (Figura 52).

Las curvas de la Figura 52 se obtuvieron de dos simulaciones a 100 rpm para agua líquida, utilizando el modelo de agitación MRF y el modelo de turbulencia Realizable $k-\epsilon$. Las inyecciones se realizaron de acuerdo a las Figuras 24 y 25.

En la Figura 52 se presenta la curva de σ de los 5 monitores experimentales. El mezclado global obtenido es de 15.4 s para el Trazador 1 y de 35.8 s para el Trazador 2, dado un cambio en la desviación estándar de 0.01. El criterio global permite obtener el tiempo en el cual los 5 monitores

distribuidos dentro del tanque registran variaciones mínimas en el cambio de la concentración del trazador.

En la Figura 53 se presenta un comparativo del tiempo de mezclado para todos los monitores experimentales de los trazadores 1 y 2. Los tiempos de mezclado del trazador 2 difieren en más de 19 s en la parte inferior del reactor (Monitor A, B y C), en comparación con los monitores D y E.

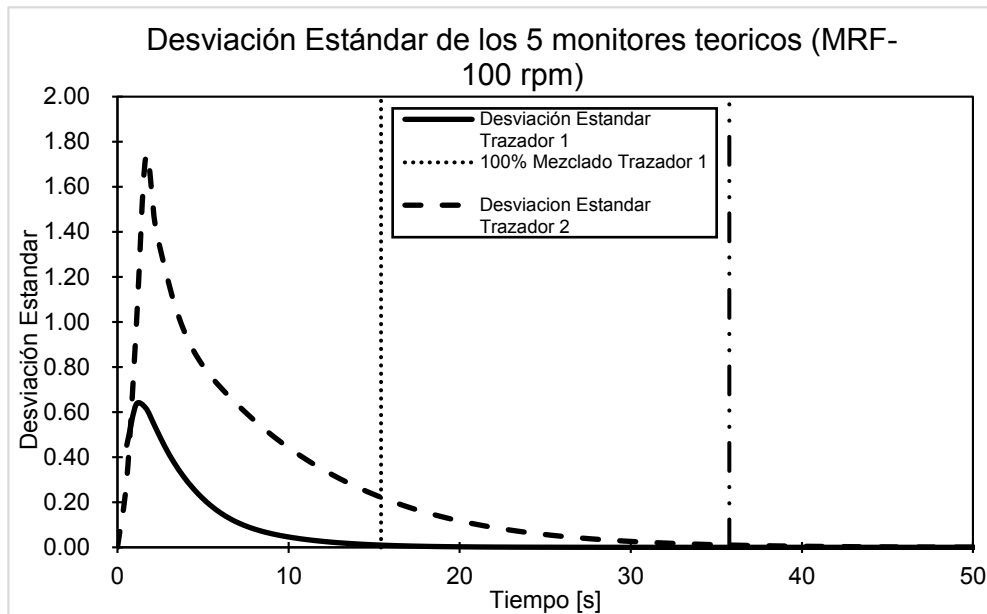


Figura 52. Mezclado global de los trazadores 1 y 2 usando la σ de los datos obtenidos mediante simulación CFD (Modelo MRF a 100 rpm).

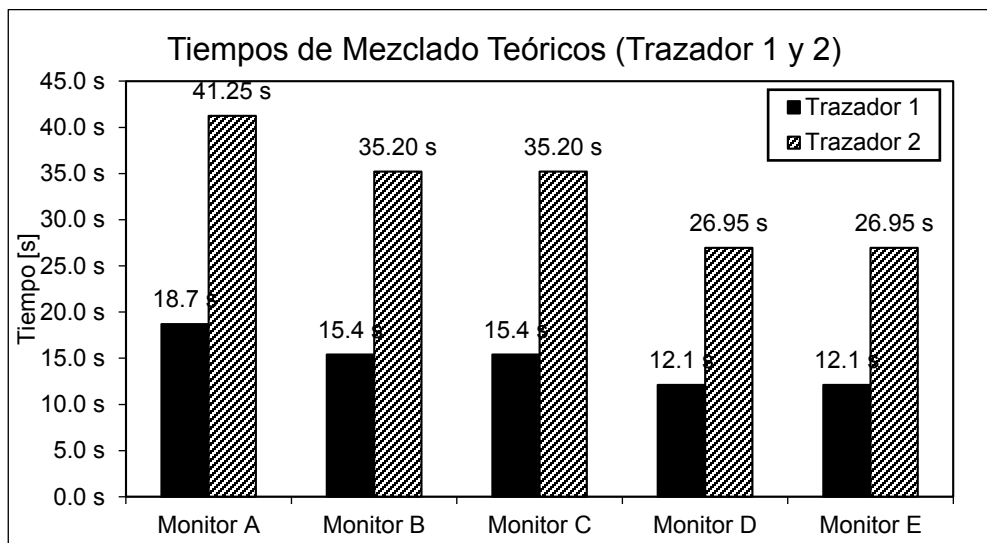


Figura 53. Tiempos de mezclado teóricos para todos los monitores de los trazadores 1 y 2 (Modelo MRF a 100 rpm).

El tiempo de mezclado experimental y teórico por monitor se presenta en la Tabla 29. El tiempo de mezclado para el Monitor C difiere en más de 5 segundos con respecto al valor experimental, mientras que el del Monitor E difiere en 0.1 segundos. La similitud entre los monitores B-C y D-E se debe a la simetría geométrica del taque agitado.

El punto de inyección 1 (Trazador 1) favorece notablemente la velocidad de mezclado con una diferencia de 35 s con respecto a la inyección 2. Sin embargo, considerando los datos de la Figura 53 el tiempo de mezclado de los monitores C y E es menos sensible a los cambios en la posición de la inyección.

Tabla 29. Tiempos de mezclado para la validación con trazadores experimentales.

Monitor	Trazador 1 (C)	Trazador 2 (E)
Experimental	21 s	27 s
Teórico	15.4 s	26.9 s
Global Teórico	15.4 s	35.8 s

En la Figura 54 se presenta el comparativo de las curvas de trazador medidas experimentalmente (puntos) y las predichas teóricamente con Fluent® (Modelo MRF). A los 27 segundos de experimento se alcanza el 100% del mezclado teórico de los dos trazadores experimentales.

Con fundamento en el comparativo de los datos de la Tabla 29 y las curvas de la Figura 54 se concluye que el modelo MRF es representativo de los experimentos y las simulaciones realizadas.

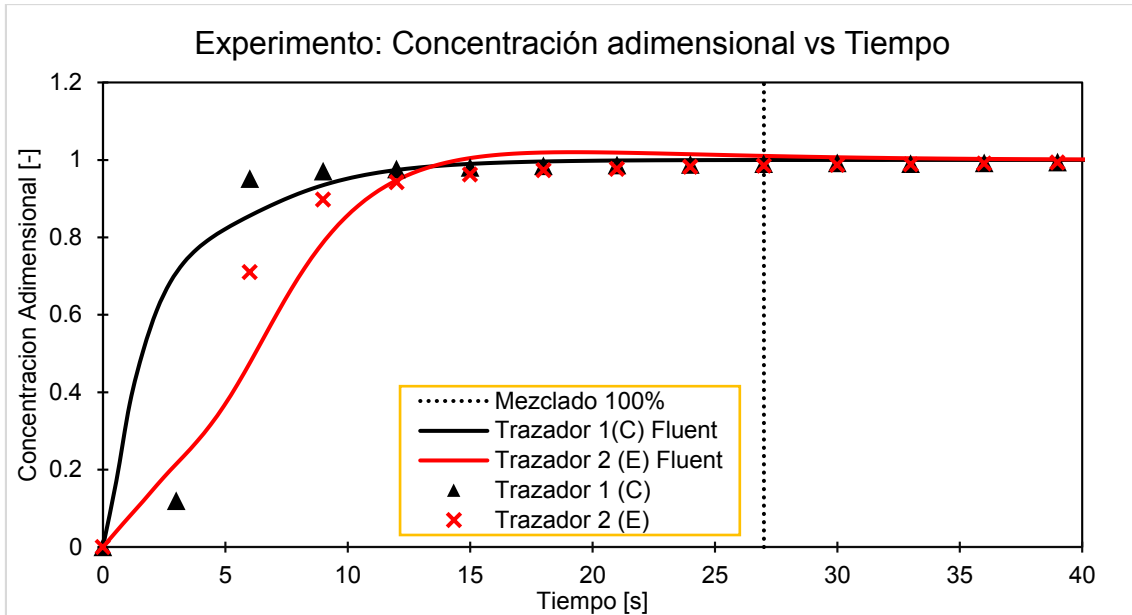


Figura 54. Comparación de las curvas de trazador experimentales y teóricas (MRF)

Los modelos de agitación SM y ROT se descartaron debido a que el tiempo de mezclado de sus monitores teóricos no es congruente con la evidencia experimental. Las curvas de concentración adimensional contra tiempo se presentan en las Figuras 55 y 56. La línea vertical punteada se colocó como referencia del tiempo de mezclado experimental.

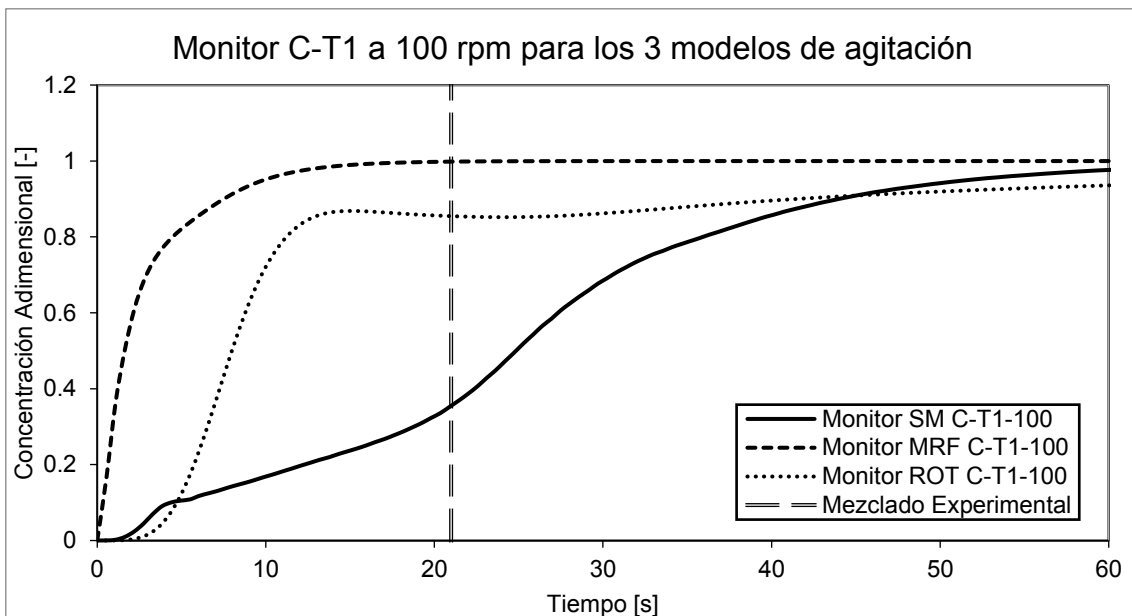


Figura 55. Curvas del Trazador 1, Monitor C (100 rpm) con los 3 diferentes modelos de agitación: MRF, SM y ROT

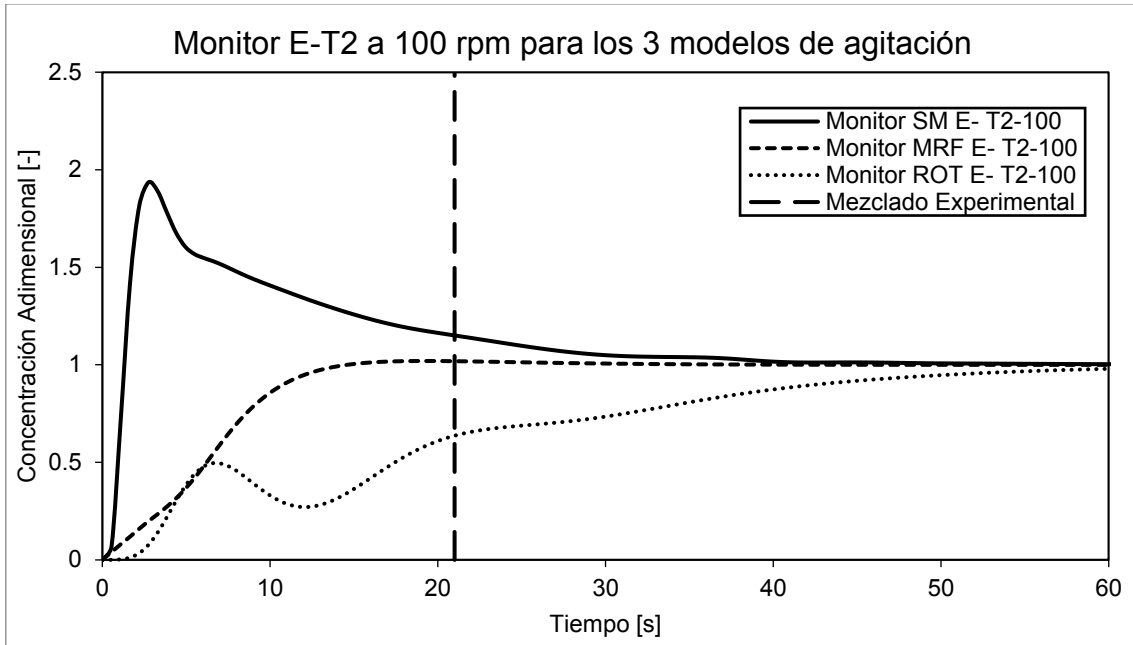


Figura 56. Curvas del Trazador 2, Monitor E (100 rpm) con los 3 diferentes modelos de agitación: MRF, SM y ROT.

5. Efecto de la velocidad de agitación y relación con la rapidez de corte.

Definido el modelo de agitación (MRF) se varió la velocidad de agitación entre 100 y 300 rpm, preservando el régimen de flujo turbulento.

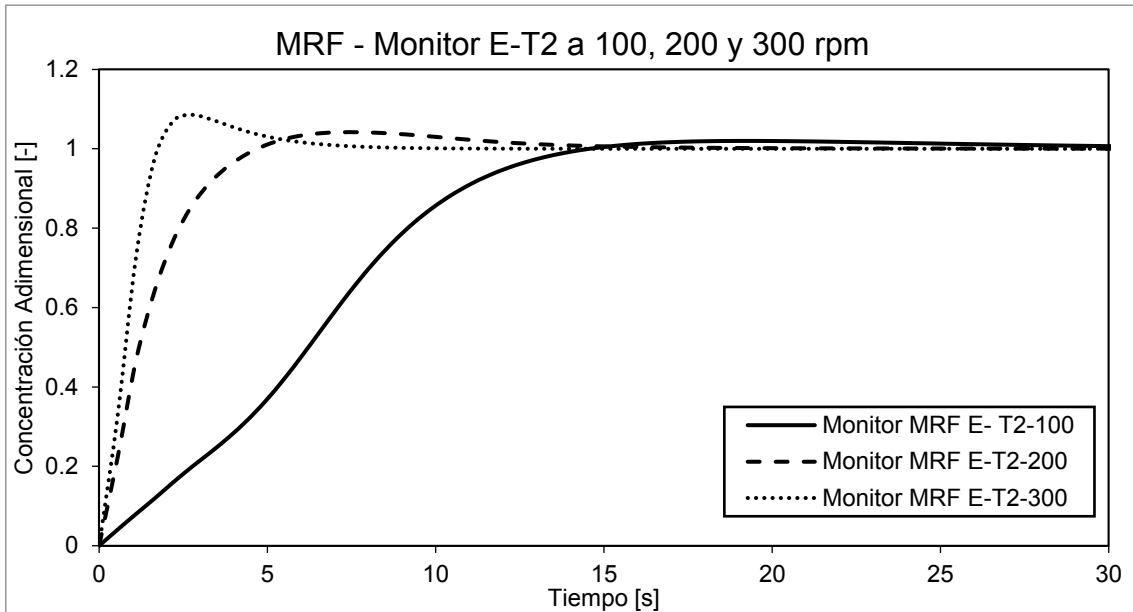


Figura 57. Curvas del Trazador 2 en el Monitor E, realizadas a diferentes velocidades de agitación (MRF)

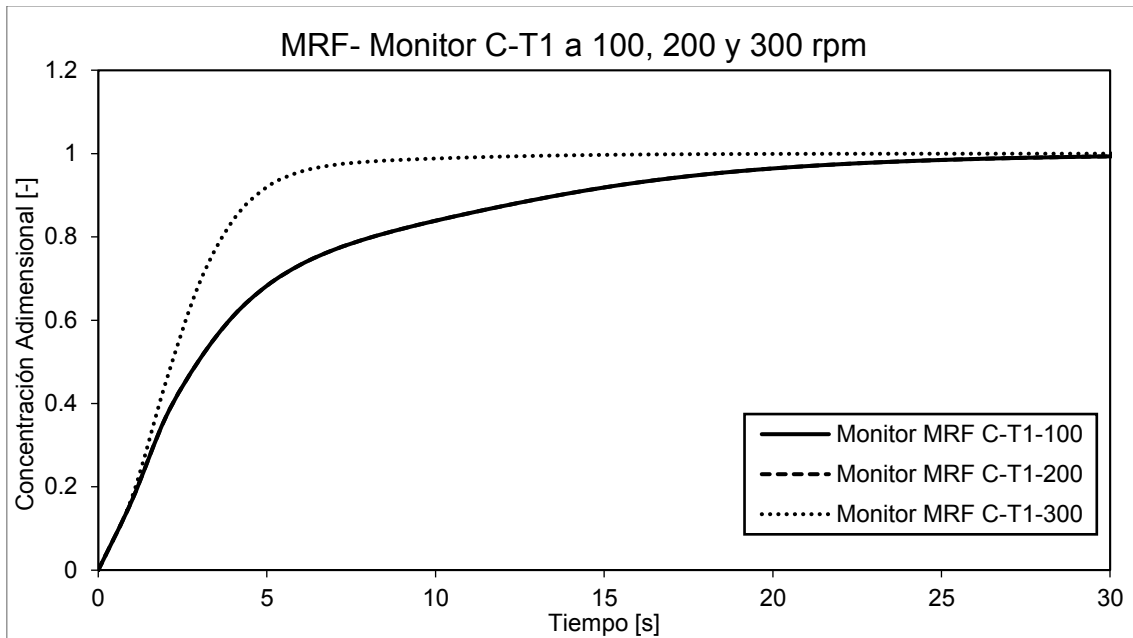


Figura 58. Curvas del Trazador 1 en el Monitor C, realizadas a diferentes velocidades de agitación (MRF)

El tiempo de mezclado de los monitores para el trazador 1 y 2 de las Figuras 57 y 58 se muestran en la Figura 59.

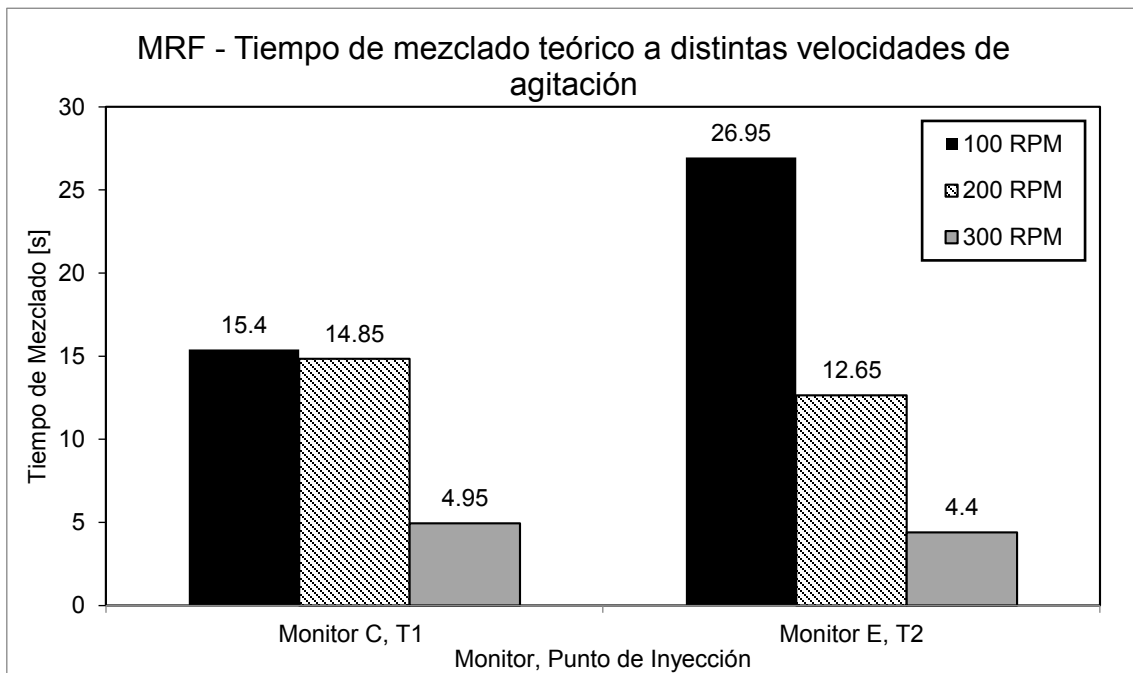


Figura 59. Tiempos de mezclado teóricos para el modelo MRF a 100, 200 y 300 rpm.

El tiempo de mezclado del monitor C varia muy poco al aumentar la velocidad de agitación de 100 a 200 rpm, sin embargo a una velocidad de 300 rpm el tiempo se reduce significativamente. En contraste con el monitor E, el tiempo de mezclado se reduce considerablemente al aumentar la velocidad de agitación.

En términos de mezclado el aumento de la velocidad de agitación favorece un mejor contacto entre las especies, sin embargo en el caso de los polímeros una agitación mecánica superior a 300 o 400 rpm puede inducir a la degradación mecánica de las cadenas sintetizadas.

La velocidad de agitación recomendada se calculó considerando la rapidez de corte en síntesis a la cual se obtuvo el polímero de mayor peso molecular (Serie Experimental 2). A partir de la Ecuación 43 se calculó la rapidez de agitación mediante la siguiente expresión:

$$N = \left(\frac{\dot{\gamma}}{0.107255} \right)^{1/1.4}$$

A una rapidez de corte de 200 s^{-1} le corresponde una velocidad de agitación de 217 rpm. En consiguiente se requiere una agitación mecánica a 217 rpm para sintetizar un polímero de peso molecular mejorado bajo condiciones de baja degradación mecánica.

6. Modelo Cinético

En la derivación del modelo cinético se utilizaron los datos de la Serie 1. Mientras que para la caracterización y la estimación de los parámetros cinéticos se realizaron los experimentos de la Serie 2.

Los resultados de los barridos de rapidez de corte y temperatura se muestran en las Figuras 60 y 61. Los datos de conversión se obtuvieron a partir de la viscosidad medida experimentalmente considerando que:

- A conversión 0, la viscosidad es la de la disolución inicial.
- A conversión 1, la viscosidad es máxima.

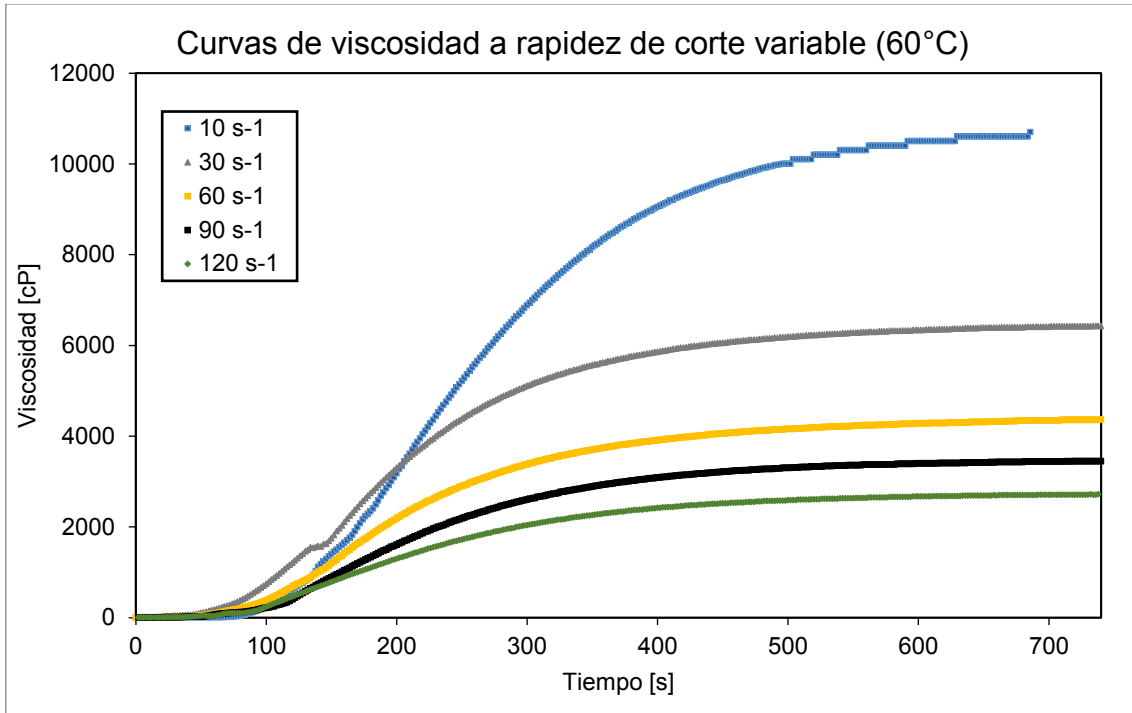


Figura 60. Curvas de viscosidad a rapidez de corte variable y temperatura de 60°C para la serie de experimentos B1-B5

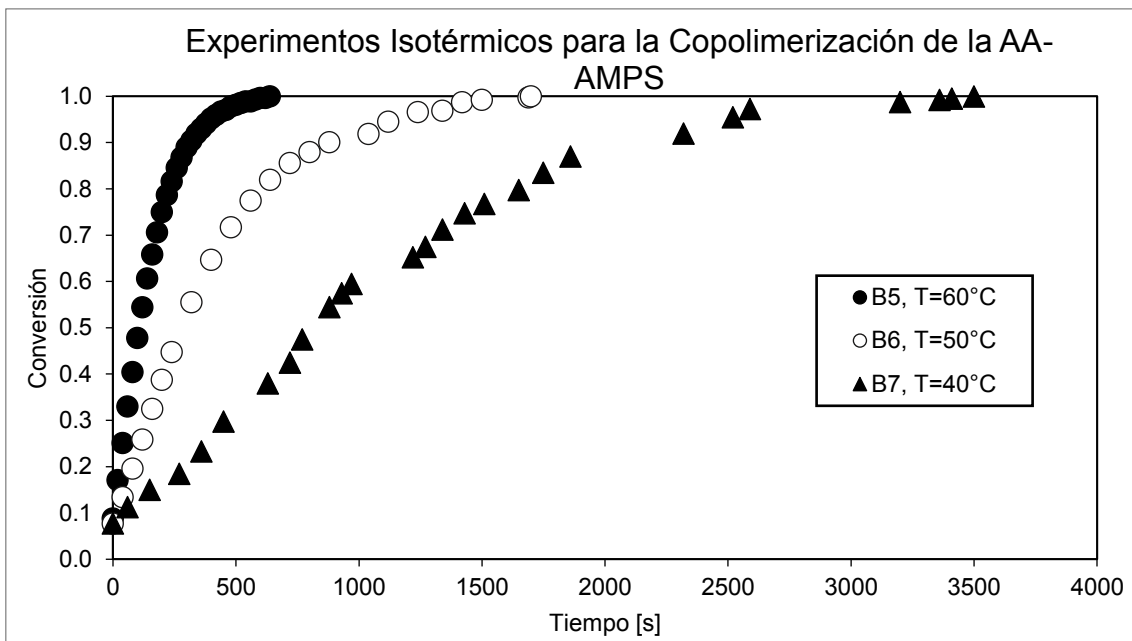


Figura 61. Curvas de conversión-tiempo a 3 diferentes temperaturas a 120 s⁻¹.

Las curvas viscosidad-tiempo de la Figura 60 fueron obtenidas experimentalmente en el reómetro MCR-301 de Anton Paar®. La viscosidad

es una función de la polimerización y depende de la concentración de las macromoléculas que se producen y de la longitud de las mismas. A un tiempo de 730 s se alcanzó el máximo de viscosidad. En la Figura 60 se observa la tendencia decreciente de la viscosidad máxima en cada curva al aumentar la rapidez de corte en la síntesis. Este efecto tiene una contribución física del comportamiento refluidizante de la disolución polimérica.

La Figura 61 muestra el efecto de la temperatura sobre la conversión cuando la polimerización se lleva a cabo a una rapidez de corte constante de 120 s^{-1} . A menor temperatura (40°C) la conversión se alcanza más lentamente que a 60°C . El barrido de 40°C a 60°C se escogió debido a la temperatura de descomposición del APS.

Mediante una regresión no lineal multiparamétrica se ajustaron las curvas de conversión de la Figura 61 a la Ecuación 35:

$$\frac{dx}{dt} = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}(1-x)^n$$

La subrutina fue programada y resuelta en Matlab utilizando la función “fminunc” y “ode45”. El ajuste entre datos experimentales y el modelo matemático se muestra en la Figura 62.

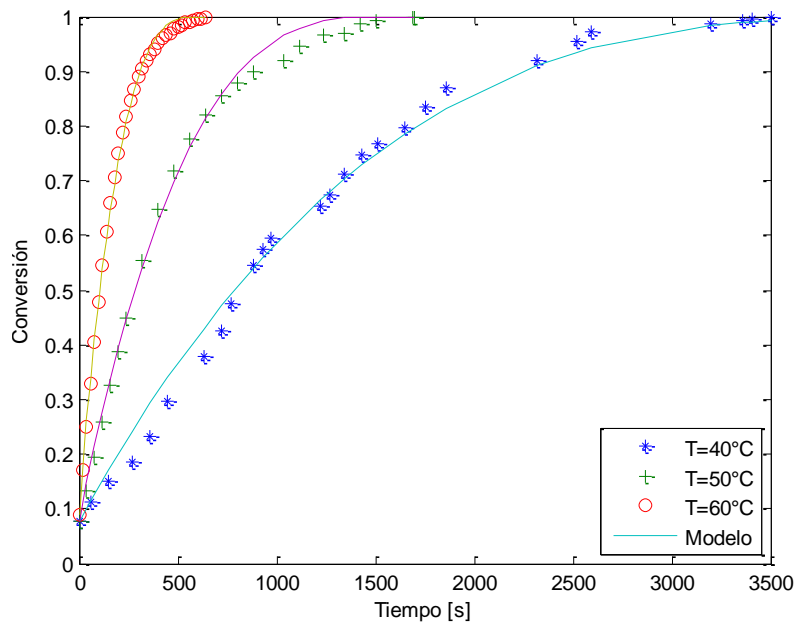


Figura 62. Ajuste del modelo cinético tipo ley de potencia a los datos experimentales.

Las constantes cinéticas presentadas en la Tabla 30 fueron calculadas mediante una regresión global de los datos experimentales de la Figura 62, su aplicabilidad se encuentra dentro de los límites experimentales de los cuales derivaron los datos.

El algoritmo de regresión global reduce de manera significativa el error con respecto a las regresiones individuales (Tabla 30). En el caso de las regresiones individuales (B5-B7) el algoritmo Global minimiza hasta en un orden de magnitud el error de los datos obtenidos por algoritmos individuales.

Tabla 30. Error calculado para las regresiones parciales y la global.

Regresión	B5	B6	B7	Global
Error	0.0575	0.0938	0.1303	0.0313

Tabla 31. Parámetros cinéticos determinados mediante la regresión global.

Parámetro	Valor	Unidades
E_A	85,522	J/gmol
A	1.27×10^{11}	s ⁻¹
n	0.6777	-

La energía de activación obtenida se puede considerar una constante aparente. Su magnitud se encuentra dentro del rango típico para las polimerizaciones por radicales libres iniciadas térmicamente (~84,000 J/mol). (Davis & Matyjaszewski, 2002)

La Figura 63 muestra la regresión individual de los datos de conversión-tiempo a 50°C, mientras que en la Figura 64 se graficó el error medio cuadrado de cada dato. Se observa que el modelo de la Ecuación 35 sobreestima los parámetros experimentales a conversiones bajas. Con fundamento en lo antes expuesto se determina que el modelo matemático modela de mejor manera los datos experimentales a altas conversiones.

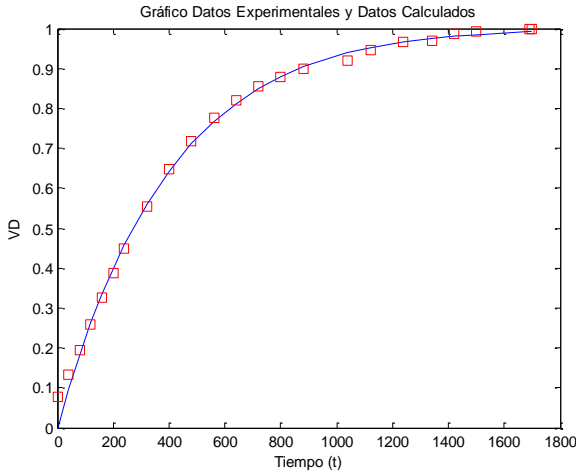


Figura 63. Regresión de datos a 50°C

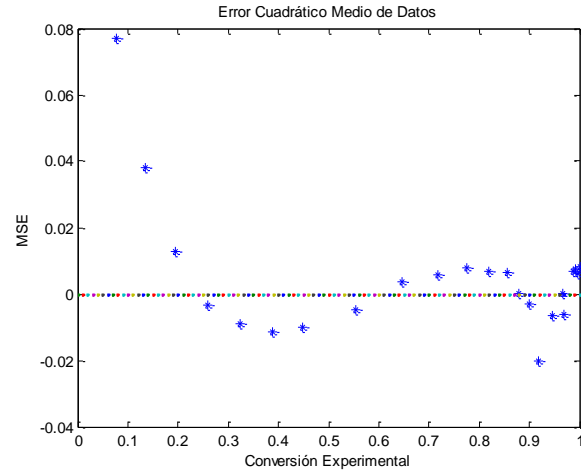


Figura 64. Error del modelo utilizado

Reocinética

En esta sección se presentan el algoritmo de cálculo desarrollado para estimar los parámetros cinéticos de la polimerización (Figura 65):

1. Realizar una regresión no lineal de los datos experimentales usando la Ecuación 38, estimando C_1 a C_4 .

$$\eta(t) = C_1 [1 - \exp(-C_2 [1 - \exp(-C_3 t)])]^{C_4}$$

2. Determinar la constante cinética " k_d ".
3. Ajustar los datos viscosidad-tiempo a la Ecuación 51 para obtener el parámetro " b ".

$$\eta(t) = Ct^b \dots \text{Ecuación 51}$$

C: Constante que alberga a las constantes de iniciación, propagación y terminación.

4. Calcular " a " dado " b ".
5. Dado $[I_0]$, $[M_0]$ y " a " calcular " K ".
6. Conociendo $[I_0]$ calcular el valor de $\frac{k_p}{k_t^{0.5}}$

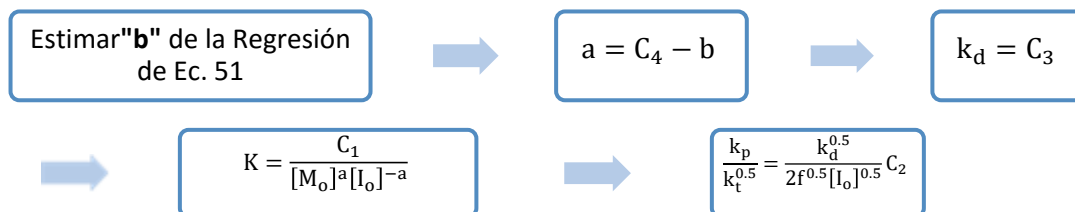


Figura 65. Ruta desarrollada para la estimación de parámetros cinéticos.

El procedimiento descrito en la Figura 65 se aplicó en los datos C1-C7 (Figura 66). Los parámetros cinéticos calculados se presentan en la Tabla 32.

Tabla 32. Parámetros cinéticos obtenidos del análisis de datos viscosidad-tiempo a 60°C.

	Rapidez de corte [s^{-1}]	a	b	k_d [s^{-1}]	K [cP]	$k_p/k_t^{0.5}$
Q171-I C1	10	0.614	1.052	7.36E-03	1.04E+08	0.00034
Q171-I C2	30	0.687	1.282	7.87E-03	7.15E+07	0.00075
Q171-I C3	60	0.750	1.282	8.32E-03	6.50E+07	0.00074
Q171-I C4	90	0.424	1.053	7.21E-03	4.30E+05	0.00374
Q171-I C5	120	0.640	1.162	7.66E-03	2.23E+05	0.00715
Q171-I C6	150	0.749	1.081	7.03E-03	2.32E+05	0.00535
Q171-I C7	200	0.647	1.214	7.67E-03	8.51E+04	0.01099

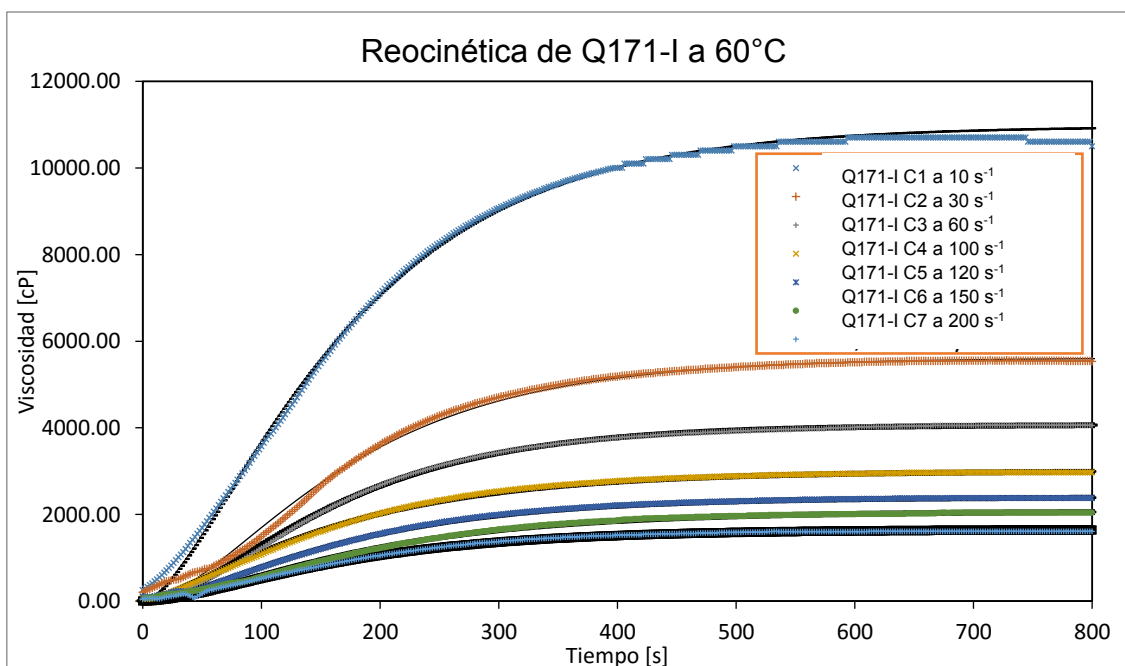


Figura 66. Reocinética de Q171-I C1-C7 a 60°C, datos experimentales y modelo matemático ajustado (—).

Las curvas de viscosidad-tiempo de la síntesis del polímero a diferente rapidez de corte que se observan en la Figura 66, muestran una clara tendencia de la disminución de viscosidad del medio conforme se incrementa

la rapidez de corte, esto es una consecuencia del carácter no Newtoniano de la solución polimérica que se está produciendo.

Los datos de la Figura 66 fueron ajustados al modelo de la Ecuación 38 y los parámetros cinéticos estimados se presentan en la Tabla 32. El modelo reocinético subestima los datos experimentales al inicio de todas las curvas. Este efecto se cree puede deberse a que la descomposición térmica del iniciador no sigue un modelo de orden 1, como se asume en la Ecuación 38.

Conforme a los resultados presentados en la Tabla 32 se encontró evidencia de que el valor de $k_p/k_t^{0.5}$ aumenta al incrementar la rapidez de corte en la síntesis. Este incremento se le atribuye a la reducción del efecto gel que en consecuencia mitigaría los efectos como la terminación por propagación, favoreciendo la formación de especies de alto peso molecular. Los valores de k_d se mantienen constantes entre experimentos, lo que permite inferir que la rapidez de corte no tiene un efecto significativo en la iniciación del sistema.

Experimentalmente no se sobrepasó el límite de rapidez de corte de 200 s^{-1} debido a que a viscosidades elevadas el fluido empezaba a “trepar” por el eje de la geometría en movimiento (Efecto de Weissenberg), dejando espacios libres entre las paredes de los cilindros concéntricos. Por lo tanto este efecto derivaría en mediciones incorrectas.

Caracterización Química

Viscosimetría Capilar

Mediante viscosimetría capilar se determinaron los pesos moleculares de las síntesis del copolímero Q171-I C1 a C7. En la Figura 67 se presentan las líneas de tendencia a partir de las cuales se extrapoló la viscosidad reducida a cero obteniendo la viscosidad intrínseca.

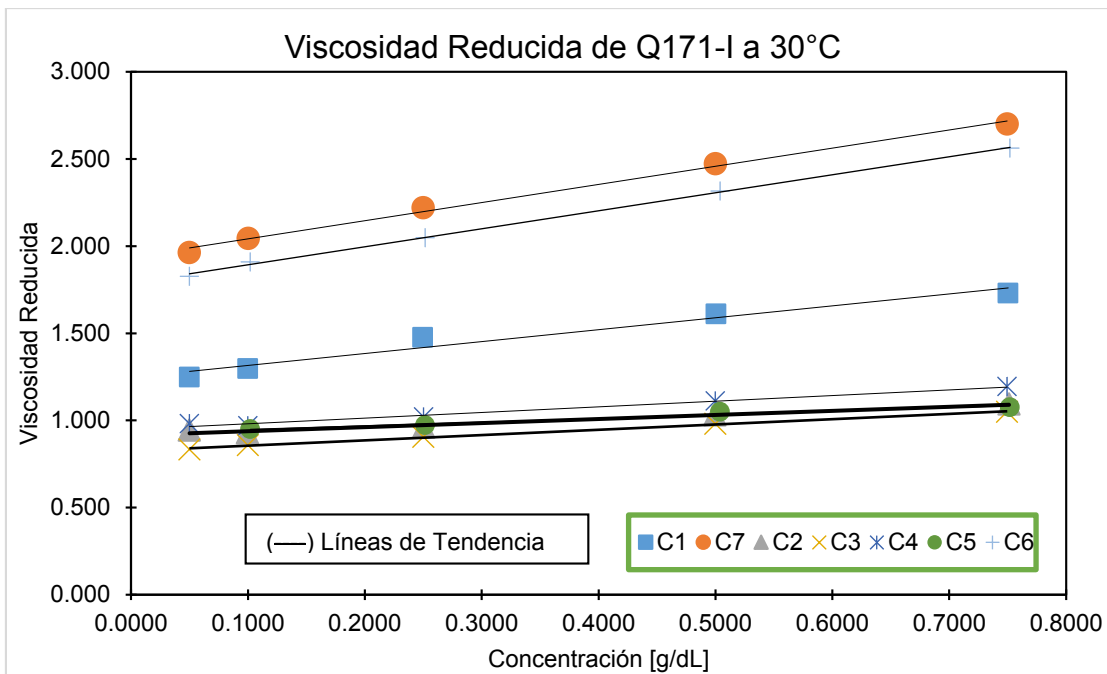


Figura 67. Determinación de la viscosidad intrínseca mediante la gráfica de viscosidad reducida contra concentración

La linealidad de los datos experimentales presentados en la Figura 67 se verificó mediante los coeficientes de regresión calculados para cada experimento (igual o superior a 0.981).

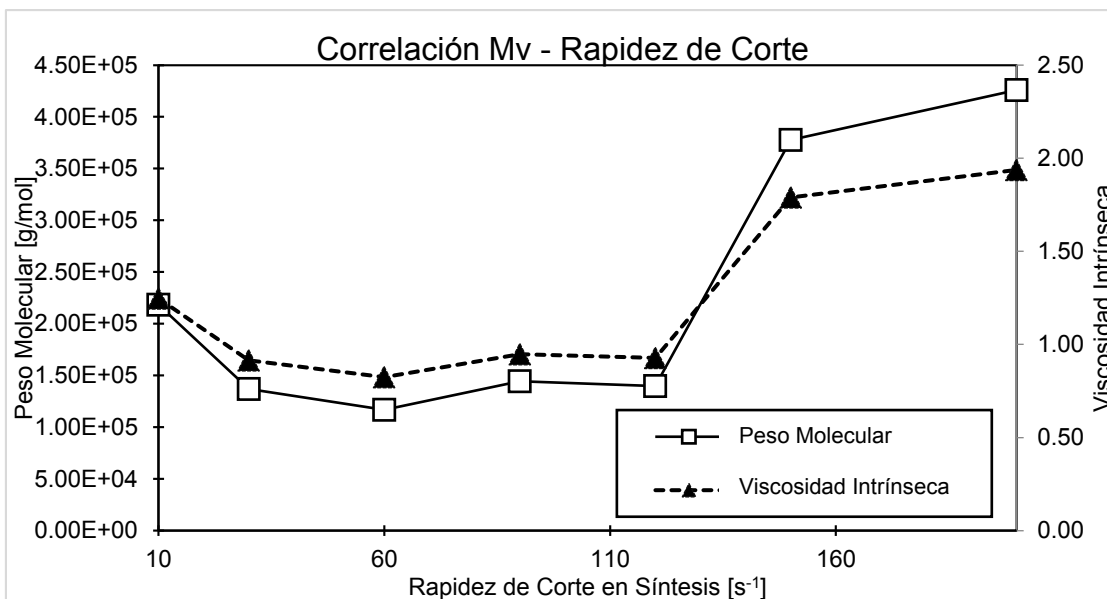


Figura 68. Correlación entre el peso molecular de los copolímeros y la rapidez de corte en la síntesis.

Tabla 33. M_v y viscosidad intrínseca calculados para las muestras C1-C7.

Muestra	M_v	$\eta_{\text{intrínseca}}$	Rapidez de corte (s^{-1})	R^2
C1	2.18E+05	1.25	10	0.981
C2	1.37E+05	0.92	30	0.985
C3	1.17E+05	0.82	60	0.998
C4	1.44E+05	0.95	90	0.993
C5	1.40E+05	0.93	120	0.982
C6	3.78E+05	1.79	150	0.999
C7	4.26E+05	1.94	200	0.998

En la Tabla 33 se observa que el peso molecular de los copolímeros C6 y C7 se incrementa en un 281% y 317% (con respecto al PM de C2-C4), respectivamente. El peso molecular de las muestras C2 a C7 no presenta variaciones del orden de C6 o C7. La síntesis realizada a 150 s^{-1} y 200 s^{-1} permite obtener pesos moleculares considerablemente más elevados.

Reología

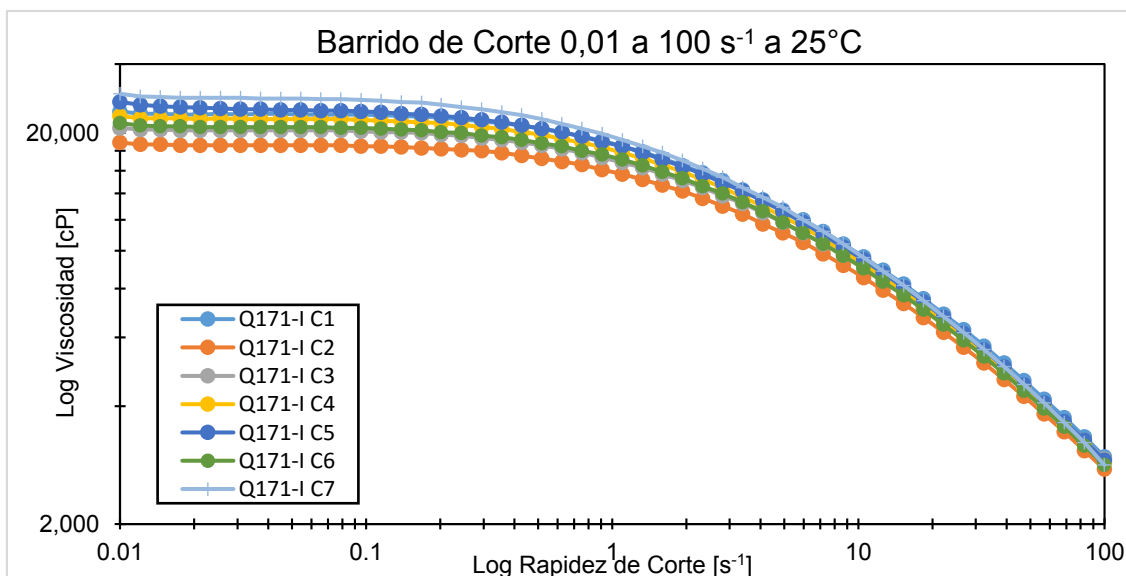


Figura 69. Reología a 25°C de las muestras de polímero Q171-I C1 a C7 después de la síntesis.

Del análisis de la Figura 69 se encontró que la viscosidad entre los experimentos disminuye 8,000 cP al pasar de 10 s^{-1} a 120 s^{-1} . Considerando que la concentración de los reactivos y la temperatura de síntesis era la misma para todos los experimentos de la Serie 2, estas variaciones se explican como una consecuencia del peso molecular (relacionado al efecto gel) y la posible contribución del grado de incorporación del NaAMPS en las cadenas del copolímero.

En la Figura 70 se graficaron la viscosidad máxima alcanzada en cada síntesis contra la rapidez de corte. Se puede observar un comportamiento exponencial entre la viscosidad máxima y la rapidez de corte.

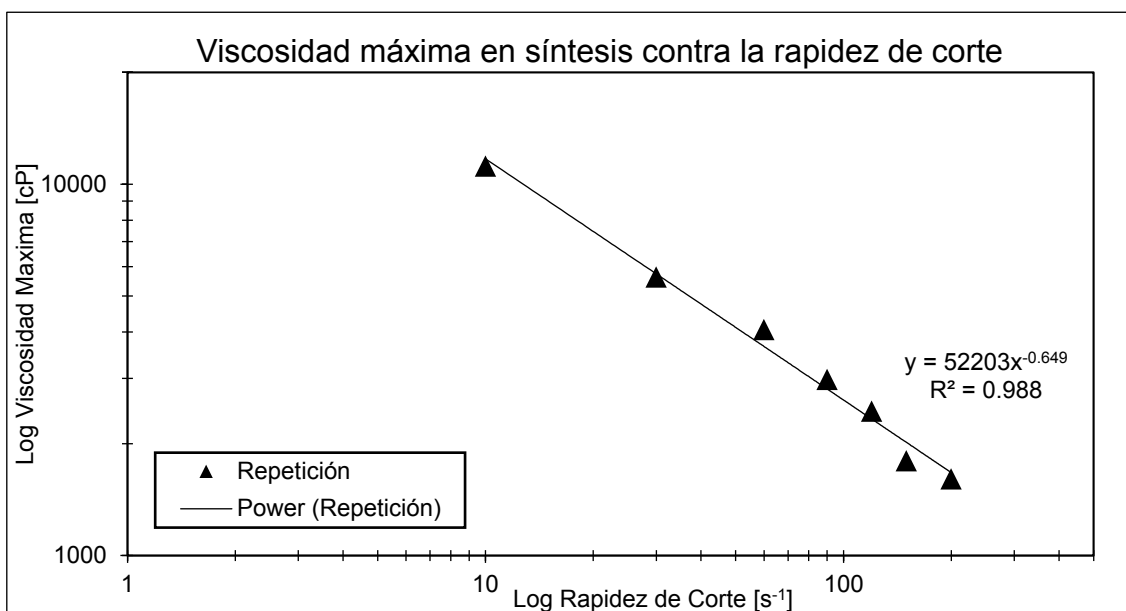


Figura 70. Relación entre la viscosidad máxima y la rapidez de corte en cada síntesis (Q171-I C1 a C7).

En la Figura 71 se presentan los resultados de viscosidad como función de la temperatura para la Serie 1. A mayores temperaturas la viscosidad se reduce. Este efecto es consecuencia de la cinética de reacción y/o de las interacciones intermoleculares que caracterizan a la viscosidad de los líquidos.

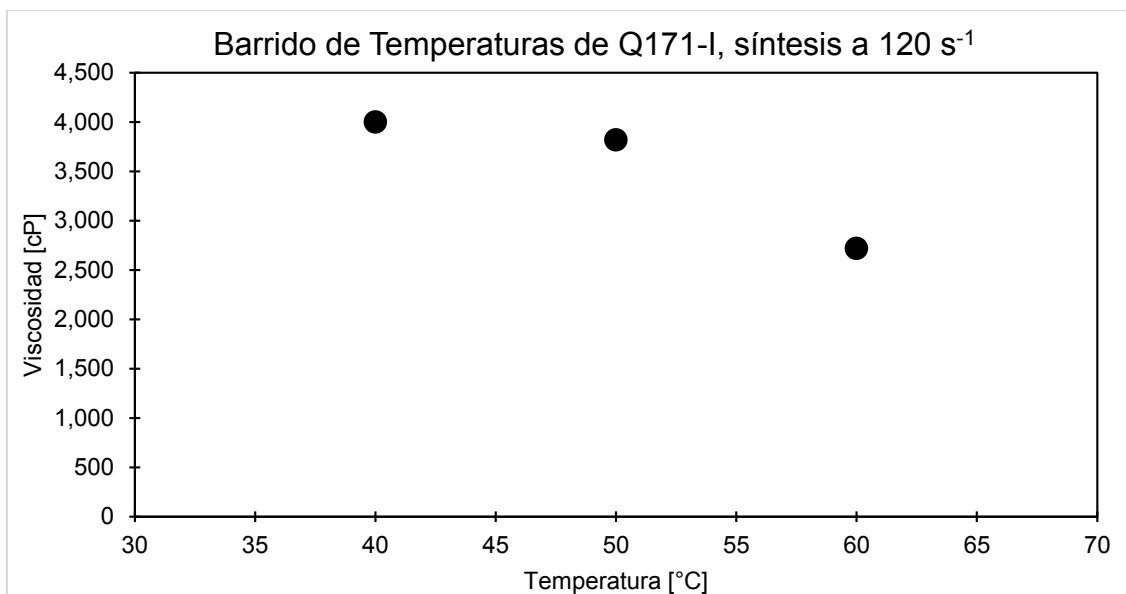


Figura 71. Relación entre la viscosidad máxima y la temperatura de síntesis.

FTIR

En la Tabla 34 se muestran los resultados de composición de los copolímeros C1 a C7 obtenidos mediante la Ecuación 45:

$$100F_2 = 2.28 + 8.6A_{rel} + 49.1A_{rel}^2$$

En todas las síntesis el grado de incorporación en términos de la fracción mol de NaAMPS (F_2) se encuentra entre un 42% - 50% mol.

Tabla 34. Composición del copolímero determinada mediante FTIR.

Muestra	Rapidez de corte (s ⁻¹)	A ₁₀₄₀	A ₁₆₆₀	A _{relativa}	F ₂
Q171-I C1	10	2.418E-02	2.673E-02	0.9044	50 %
Q171-I C2	30	2.495E-02	3.028E-02	0.8239	43 %
Q171-I C3	60	2.805E-02	3.161E-02	0.8874	49 %
Q171-I C4	90	9.500E-03	1.124E-02	0.8448	45 %
Q171-I C5	120	2.792E-02	3.166E-02	0.8817	48 %
Q171-I C6	150	2.087E-02	2.398E-02	0.8702	47 %
Q171-I C7	200	9.434E-03	1.148E-02	0.8217	42 %

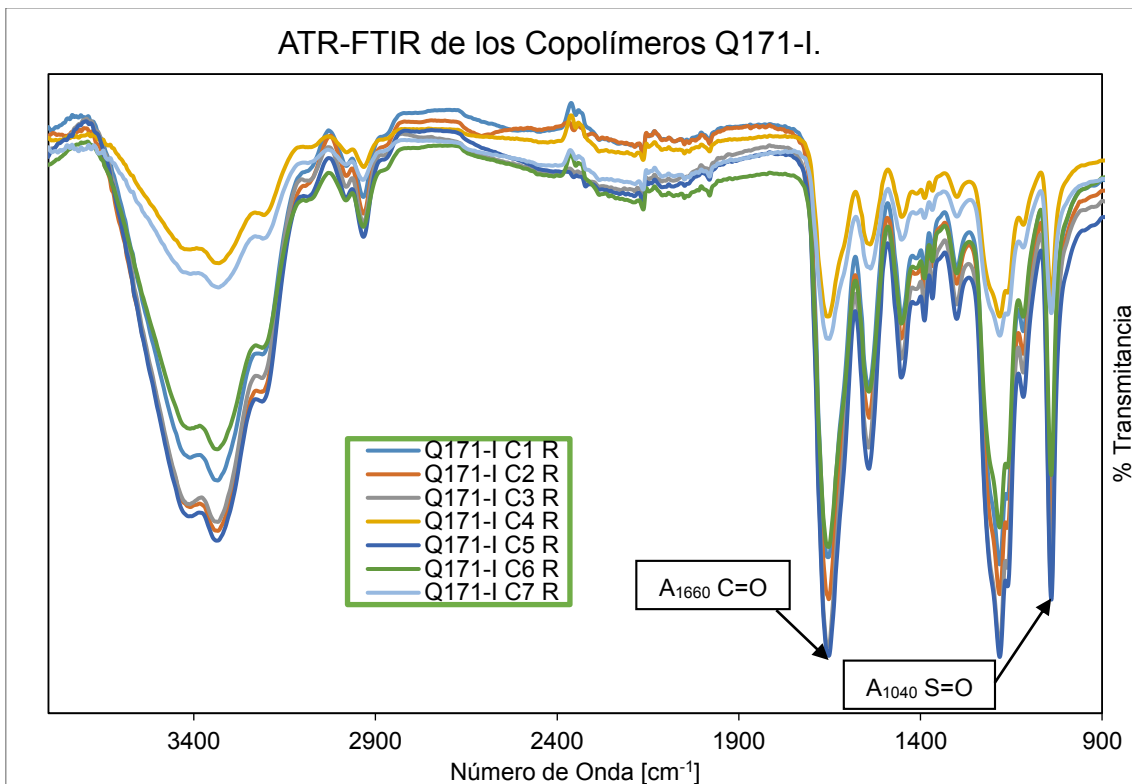


Figura 72. ATR-FTIR de las 7 muestras de Q171-I C1-C7

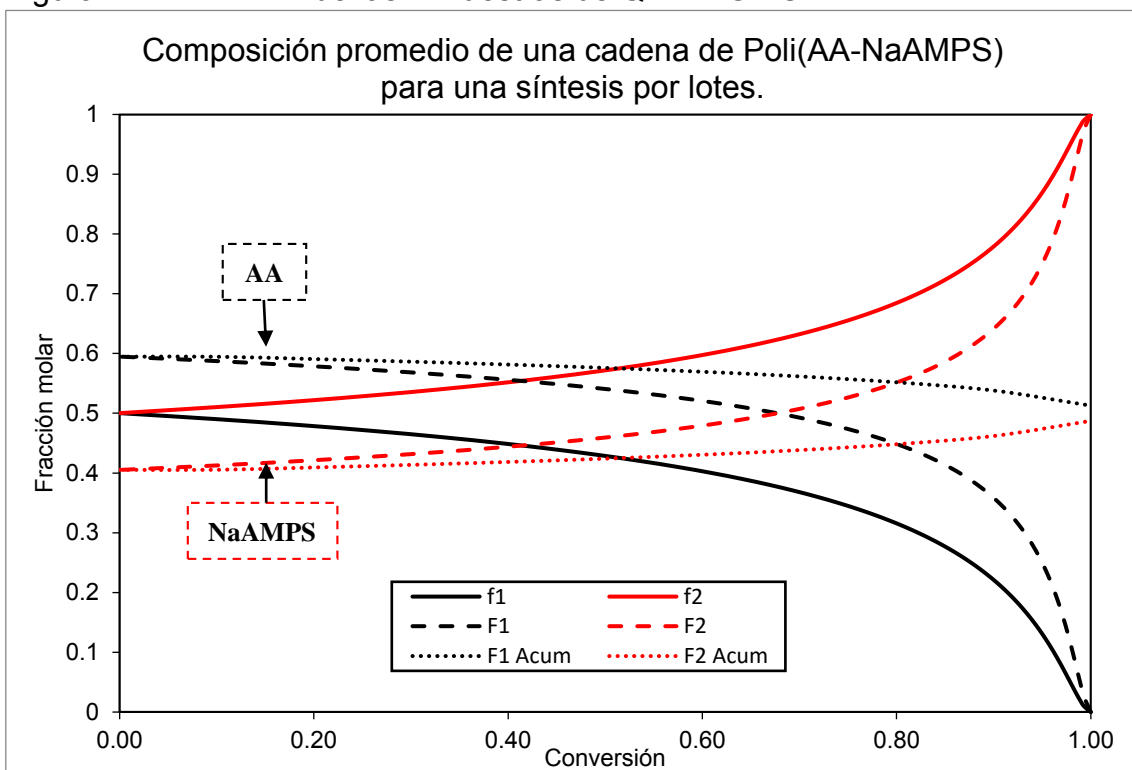


Figura 73. Composición del copolímero AA-NaAMPS mientras se avanza en la conversión, Relación molar 1:1 a 60°C.

Mediante la Figura 73 se puede calcular el grado de incorporación (F_2 acumulado) del monómero de NaAMPS en las cadenas. F_2 Acumulada varía en un intervalo de 0.40 a 0.50, lo cual soporta la evidencia experimental de la Tabla 34.

El grado de incorporación de los monómeros no depende en gran medida de la rapidez de corte en la síntesis. La etapa de propagación se ve poco afectada, incluso por los efectos difusivos a conversiones altas.

Calorimetría

Las temperaturas de transición vítrea y de fusión muestran una tendencia creciente en relación al incremento de la rapidez de corte a partir de 120 s^{-1} (Figura 74). Los copolímeros sintetizados a 150 s^{-1} y 200 s^{-1} presentaron un incremento de su T_g del 12% y 29% respectivamente, considerando como referencia el valor de T_g obtenido a 245°C . El incremento de los valores de T_g y T_f es consecuencia del aumento en el peso molecular de los copolímeros (Chanda, 2006) y de la rigidez de las cadenas poliméricas debido a la incorporación de grupos funcionales como el sulfonato del NaAMPS (Carraher, 2003).

En la Figura 75 se muestra una curva típica de TGA acoplada a la curva de DSC. Para todos los copolímeros la curva de TGA muestra una pérdida de masa de aproximadamente 3 mg al pasar la temperatura de fusión. Por arriba de 330°C la muestra se descompone mediante un mecanismo de pirólisis (atmósfera de N_2).

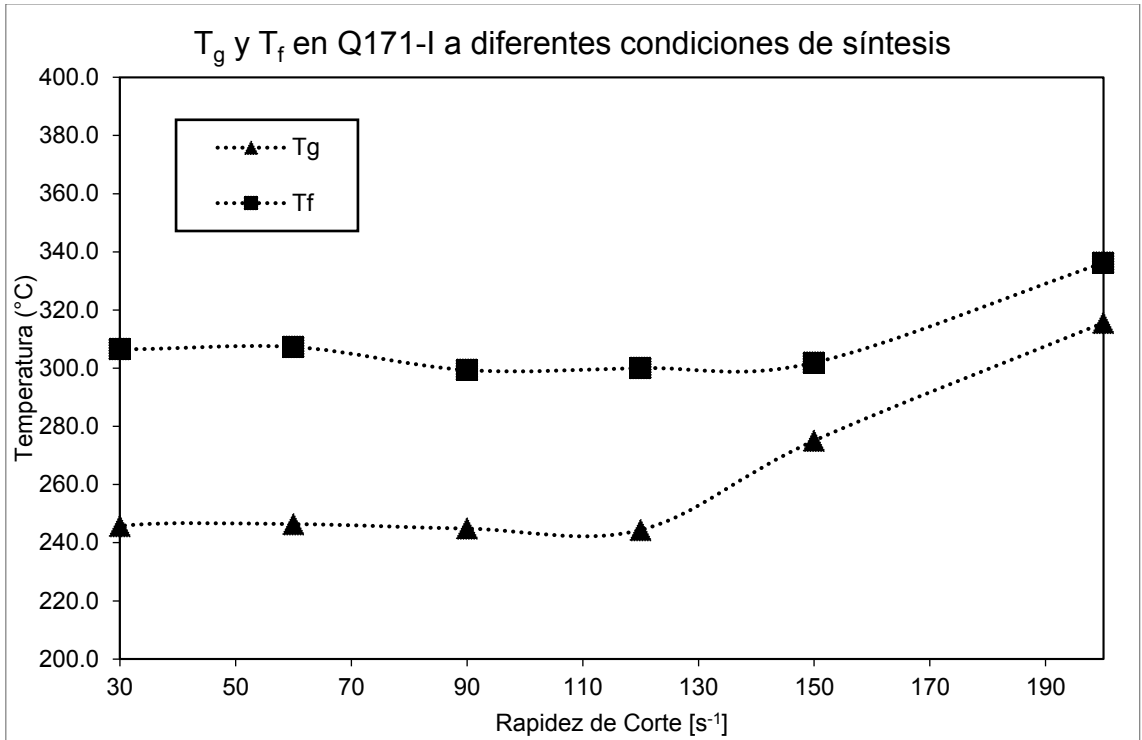


Figura 74. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

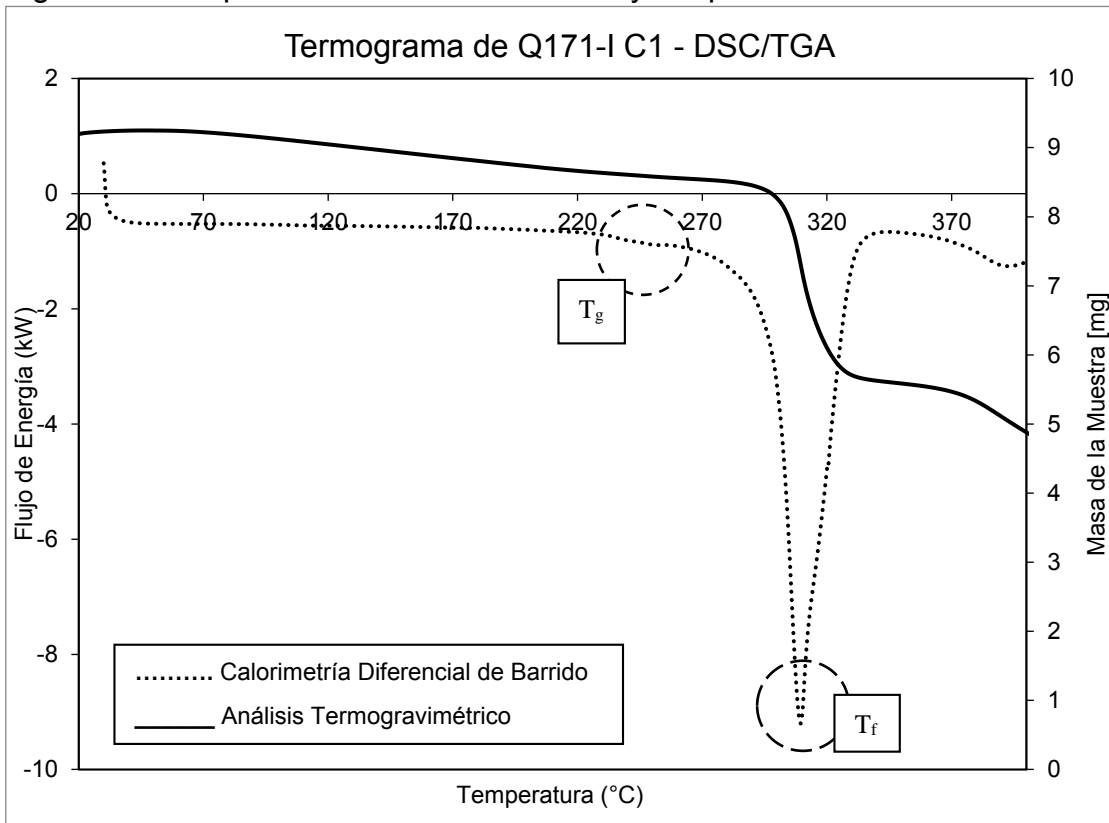


Figura 75. Análisis termo gravimétrico y de la muestra Q171-I C5

Análisis Integral

En la Figura 76 se integró el análisis térmico y viscosimétrico graficando en un eje secundario el peso molecular.

El incremento del peso molecular de los copolímeros sintetizados a 150 s^{-1} y 200 s^{-1} es consistente con la temperatura de transición vítrea. Este comportamiento se puede explicar en términos de la reducción del efecto gel al escalar en la rapidez de corte de las copolimerizaciones.

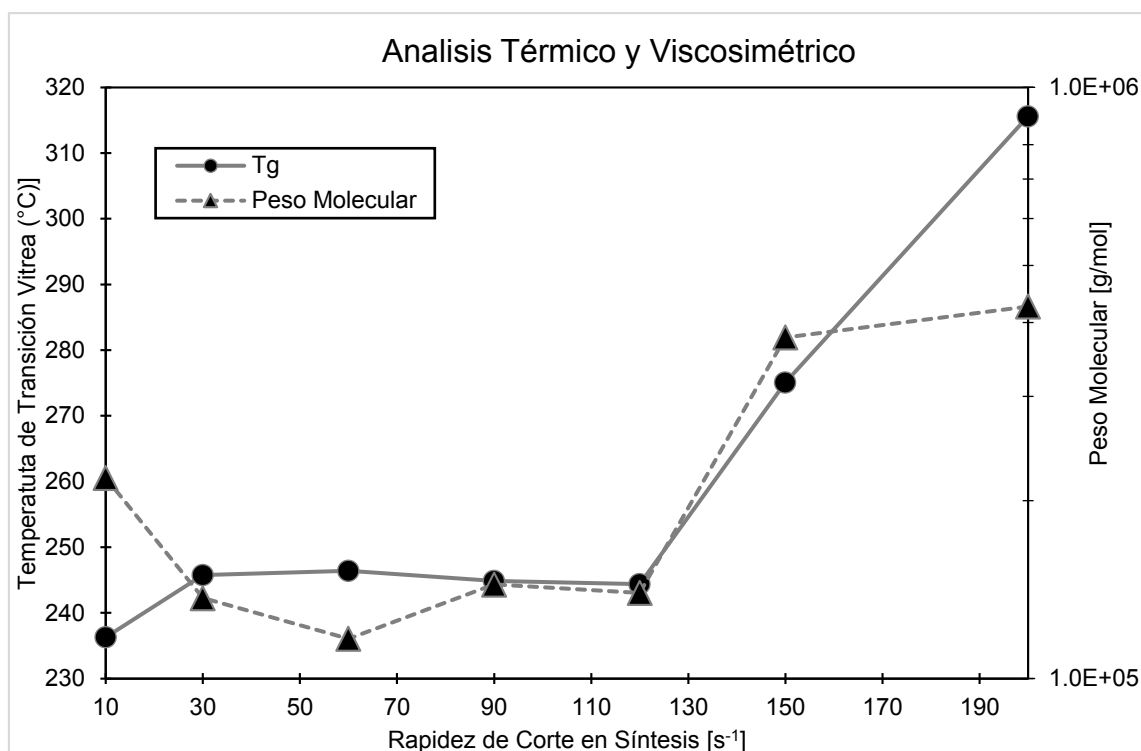


Figura 76. Análisis térmico y viscosimétrico de las 7 muestras de Q171-I C1-C7.

Por último se resumieron en la Tabla 35 los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización

Tabla 35. Caracterización química de los Copolímeros Q171-I C1-C7.

Muestra	Rapidez de corte (s ⁻¹)	M _v (g/mol)	FTIR - F ₂	DSC -T _g (°C)	DSC -T _f (°C)	T _g /T _f	k _p /k _t ^{0.5}
Q171-I C1	10	2.18E+05	50 %	236.29	309.45	0.87	0.00034
Q171-I C2	30	1.37E+05	43 %	245.76	306.55	0.90	0.00075
Q171-I C3	60	1.17E+05	49 %	246.40	307.28	0.90	0.00074
Q171-I C4	90	1.44E+05	45 %	244.86	299.32	0.90	0.00374
Q171-I C5	120	1.40E+05	48 %	244.39	300.01	0.90	0.00715
Q171-I C6	150	3.78E+05	47 %	275.07	301.87	0.95	0.00535
Q171-I C7	200	4.26E+05	42 %	315.57	336.23	0.97	0.01099

Conforme se escala en la rapidez de corte el peso molecular, T_g y T_f incrementan su magnitud considerablemente.

A pesar del control riguroso de las condiciones de síntesis la composición de las cadenas del copolímero presenta variaciones significativas. Si bien no existe una tendencia clara en la composición de las cadenas de las síntesis C1-C7, se puede inferir que la rapidez de corte durante la síntesis influye en el grado de incorporación del NaAMPS.

Capítulo VIII. Conclusiones

En conclusión el modelo de agitación MRF y el modelo de turbulencia Realizable k- ϵ describen satisfactoriamente el proceso de mezclado dentro un reactor por lotes. Las curvas de distribución de trazador obtenidas numéricamente, fueron validadas experimentalmente utilizando un trazador de NaOH 1 M. Se determinó que el tiempo de mezclado teórico difiere en un 0.4% respecto al valor experimental en el punto de monitoreo E (Trazador 2).

A través del ajuste no lineal de los datos de reología a un modelo fenomenológico tipo ley de potencia, se determinó que a las condiciones establecidas y en un intervalo de 40°C a 60°C la copolimerización de AA y NaAMPS iniciada térmicamente con APS tiene una energía de activación aparente de 85,522 J/gmol, un factor pre exponencial de $1.27 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ y un orden de reacción cercano a 0.7.

El copolímero de AA-NaAMPS incrementó considerablemente su peso molecular, T_g y $k_p/k_t^{1/2}$ al incrementar el valor de la rapidez de corte en la síntesis. Los valores de $k_p/k_t^{1/2}$ y k_d se determinaron a partir del método desarrollado para estimación de parámetros cinéticos de polimerizaciones lineales por radicales libres. Mediante el parámetro $k_p/k_t^{1/2}$ se infirió que el efecto gel se redujo, al variar su valor en más de tres órdenes de magnitud entre las síntesis de 10 s^{-1} y 200 s^{-1} . El peso molecular de los copolímeros Q171-I C6 y C7 se incrementó en un 281% y 317% con respecto a los pesos moleculares promedio de Q171-I C2-C4.

A través del algoritmo de cálculo de Durmaz & Okay y a partir de los datos de FTIR se determinó el por ciento de incorporación molar del monómero de NaAMPS en las cadenas del copolímero. Se encontró que la rapidez de corte no tiene efectos significativos en la iniciación térmica del sistema (k_d en un orden de 10^{-3}). En cuanto a la composición de las cadenas del copolímero se encontró mediante FTIR que la fracción molar de NaAMPS

varía entre un 42% y un 50%. Sin embargo, no se observa una tendencia clara entre la rapidez de corte y la composición molar de NaAMPS.

Con fundamento en el estudio de trazadores y la reocinética de la mezcla reactiva se recomienda realizar la inyección de un aditivo (p.ej., iniciador y/o par REDOX) en la región definida como “Trazador 1”. Para la síntesis del copolímero AA-NaAMPS se recomienda operar el reactor Parr de 3.75 L a 217 rpm, controlando la temperatura a 60°C. La velocidad de agitación se ponderó con base a la velocidad máxima de degradación (300-400 rpm) y al comportamiento reológico medido en el reómetro MCR-301 de Anton Paar®. El límite de rapidez de corte de 200 s⁻¹ lo impuso el efecto de Weissenberg.

Bibliografía

1. ANSYS Inc. (2009). *Theory Guide*. Obtenido el 01 de Septiembre del 2014 de <http://www.ansys.com/>.
2. ANSYS Inc. (2011). *ANSYS FLUENT User's Guide*. Obtenido el 01 de Septiembre del 2014 de <http://www.ansys.com/>.
3. Barnes, H., Hutton, J., & Walters, K. (1989). *An Introduction to Rheology*. Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.
4. Bird, R., Stewart, W., & Lightfoot, E. (2002). *Transport Phenomena*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
5. Brodke, R., & Hershey, H. (1988). *Transport Phenomena A Unified Approach*. Ohio: McGraw-Hill.
6. Carraher, C. (2003). *Polymer Chemistry* (Sexta ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.
7. CFD-Online. (2013). *History of CFD*. Obtenido el 02 de Septiembre del 2015 de http://www.cfd-online.com/Wiki/History_of_CFD
8. Chanda, M. (2006). *Introduction to Polymer Science and Chemistry*. Florida, USA: Taylor & Francis.
9. Cioffi, M. (2001). *Reducing the gel effect in free radical polymerization*. *Chemical Engineering Science*, 56, 911-915.
10. Cioffi, M., Ganzeveld, K., Hoffmann, A., & Janssen, L. (2002). *Rheokinetics of Linear Polymerization A Literature Review*. *Polymer Engineering and Science*, 42.
11. Davis, T., & Matyjaszewski, K. (2002). *Handbook of Radical Polymerization*. USA: John Wiley and Sons, Inc.
12. Durmaz, S., & Okay, O. (2000). *Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based hydrogels: synthesis and characterization*. *Polymer*, 41, 3693-3704.
13. Froment, G., & Bischoff, K. (1979). *Chemical Reactor Analysis and Design*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
14. Huerto, H. (2013). *Estudio del Flujo en un Tanque Agitador Vertical de Impulsor PTB con Superficie Libre mediante Programa ANSYS CFX V.14.0*. Lima: Universidad Católica de Perú.
15. Jamshidi, H., & Rabiee, A. (2014). *Synthesis and Characterization of Acrylamide-Based Anionic Copolymer and Investigation of Solution Properties*. *Advance in Material Science and Engineering*, 2014, 6 páginas.
16. Kirk, O. (1998). *Encyclopedia of Chemical Technology* (Cuarta ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.
17. Kuzmin, D. (2007). *Introduction to Computational Fluid Dynamics*. Obtenido el 3 de Septiembre del 2015 de <http://www.mathematik.uni-dortmund.de/~kuzmin/cfdintro/lecture1.pdf>.
18. Levenspiel, O. (2012). *Tracer Technology Modeling the Flow of Fluids*. Corvallis, USA: Springer.

19. López, S., et al. (2013). *Optimization of reagents injection in a stirred batch reactor by numerical simulation*. Computers and Chemical Engineering, 60, 307-314.
20. Macosko, C. (1994). *Rheology Principles, Measurements and Applications*. USA: Wiley-VCH.
21. Malkin, A., & Kulichikhin, S. (1996). *Rheokinetics Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers*. Moscow: Wiley-VCH.
22. Mark, J. (2007). *Physical Properties of Polymer Handbook* (Segunda ed.). Springer.
23. Marshall, E., & Bakker, A. (2001). *Computational Fluid Mixing*. North American Mixing Forum.
24. Martin, P. (2007). *Predicción de datos de diseño en reactores provistos de turbina de flujo axial mediante CDF*. Obtenido el 01 de Septiembre del 2014 de <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/4439>.
25. Medina, E., & Miranda, L. (2011). *Operaciones Unitarias, Agitación y Mezclado*. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa.
26. Meyer, T., & Keurentjes, J. (2005). *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. Lausanne: Wiley-VCH.
27. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. New York, USA: John Wiley & Sons.
28. Patel, H., Ein-Mozaffari, F., & Ramdhane, D. (2010). *CFD analysis of mixing in thermal polymerization of styrene*. Computers and Chemical Engineering, 421-429.
29. Ranade, V. (2002). *Computational Fluid Modeling for Chemical Reactor Engineering*. Pune, India: Academic Press.
30. Rosa, F., Bordado, J., & Casquilho, M. (2003). *Hydrosoluble Copolymers of Acrylamide-(2-acrylamido 2-methylpropanesulfonic acid)*. *Synthesis and Characterization by Spectroscopy and Viscometry*. Journal of Applied Polymer Science, 87, 192-198.
31. Sabhapondit, A., Borthakur, A., & Haque, I. (2003). *Characterization of Acrylamide Polymers for Enhanced Oil Recovery*. Journal of Applied Polymer Science, 87, 1869-1878.
32. Salager, J. (2005). *Recuperación Mejorada del Petróleo*. Mérida, Venezuela.
33. Sánchez, J., Casas, J., & Fernández, J. (2006). *Shear rate in stirred tank and bubble column bioreactors*. Chemical Engineering Journal.
34. Sejdic, A. (2000). *Study of Free-Radical Copolymerization of Acrylamide with 2-Acrylamido-2-methyl-1-propane Sulphonic Acid*. (619-628, Ed.) Journal of Applied Polymer Science, 75.
35. Shigeharu, O., Toshiro, M., Nobuyuki, M., & Yasuo, K. (1967). *Dependence of Viscosity of Concentrated Polymer Solutions upon Molecular Weight and Concentration*. Journal of Polymer Science: Part A-2, 5, 899-913.

36. Soto, D. (2013). *Análisis del mezclado en un reactor de polimerización de etileno*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
37. Sperling, L. H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
38. Utz, J. (30 de April de 2015). *Rheometry: Selecting the Right Measuring System*. Obtenido el 15 de Junio del 2015 de <http://blog.anton-paar.com/rheometry-selecting-the-right-measuring-system/>
39. Wever, D., Picchioni, F., & Broekhuis, A. (2011). *Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution*. *Progress in Polymer Science*, 36, 1558-1628.
40. Wu, M., Wang, Y., Yu, Y., Xu, J., & Chen, Q. (2006). *Dispersion Polymerization of Acrylamide with 2-Acrylamido-2-methyl-1-propane Sulfonate in Aqueous Solution*. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2379-2385.

Anexo I. Estructuras moleculares de las especies químicas: los monómeros, iniciador y copolímero

