

Comparación de Modelos para la Polimerización en CO₂ en Condiciones Supercríticas

Quintero Ortega, I. A.; Jaramillo Soto, G.; García Morán, P. R.; Vivaldo Lima, E.
Facultad de Química, Edificio D, Lab. 234, UNAM,
Av. Universidad 3000, C.P. 04510, Del. Coyoacán
vivaldo@servidor.unam.mx

1. Resumen

En este trabajo, se presenta una comparación de modelos cinéticos para la homopolimerización en dispersión de metacrilato de metilo (MMA) y estireno en dióxido de carbono supercrítico (scCO₂). Se pone énfasis en las diferentes aproximaciones usadas por diferentes autores para modelar la partición de los componentes entre las fases continua y dispersa. Se usaron datos experimentales de la literatura y algunos adicionales generados por nuestro grupo para la homopolimerización de estireno. Aunque todos los modelos analizados pueden ser considerados como “adecuados” para representar el comportamiento de este sistema, en términos de rapidez de polimerización general y desarrollo del peso molecular, se resaltan algunas de sus ventajas y puntos débiles.

2. Introducción

El dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) es un medio atractivo para los procesos de polimerización por su baja toxicidad, costo razonablemente bajo, punto crítico medio ($T_c = 31.1\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 73.8\text{ bar}$), y su naturaleza benigna con el ambiente [1,2]. La literatura en química de polímeros en scCO₂ es extensa y continua creciendo, como se evidencia del review de Kendall [3].

El modelado de los procesos de polimerización en fluidos en condiciones supercríticas se ha mantenido rezagado en intensidad de investigación, aunque se encuentran disponibles algunos artículos de modelado. El primer artículo que reporta el modelado de una homopolimerización heterogénea por radicales libres en scCO₂ es del grupo de DeSimone [4], quienes modelaron un proceso heterogéneo (la homopolimerización en precipitación de VDF) como si fuera homogéneo. Los grupos de Kiparissides [5] y Morbidelli [6] modelaron la homopolimerización en dispersión de MMA en scCO₂. El grupo de Morbidelli [7] también modeló la homopolimerización de VDF como un proceso heterogéneo, siendo capaces de describir la distribución bimodal del peso molecular.

En un artículo reciente del grupo de DeSimone [8], se compararon, tres modelos cinéticos diferentes para la polimerización en precipitación de ácido acrílico (AA) en scCO_2 , difiriendo en las consideraciones relacionados al locus de la polimerización.

En este trabajo, se hace una comparación de diferentes modelos propuestos en la literatura (y otra aproximación propuesta en este trabajo) para la polimerización en dispersión de estireno y MMA en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

3. Modelado

El mecanismo de reacción considerado en este trabajo corresponde a la típica homopolimerización por radicales libres. Las diferencias entre los cuatro modelos analizados están principalmente relacionadas a la manera en que se reparten los componentes entre las fases continua y dispersa.

Se compararon los modelos presentados por los grupos de Kiparissides [5] y Morbidelli [6] para MMA y nuestro modelo para la copolimerización de estireno/DVB [9], junto con otra aproximación propuesta e implementada en el software Predici[®] de CiT.

El modelo 1, es el modelo simple para la partición de componentes, es una simplificación del modelo para la copolimerización de estireno/DVB. El modelo 2, tiene una complejidad intermedia para la partición de componentes y fue implementado en el software comercial Predici[®], se asume que las dos fases están presentes desde el inicio de la polimerización. En el Modelo 3 [5], se resuelve el problema de partición de componentes usando una ecuación de estado; en este caso, la ecuación de Sánchez Lacombe. También el modelo 4 [6] se usa una ecuación de estado para resolver la partición de componentes pero se considera que los radicales pueden migrar de una fase a otra, este es el modelo más complejo en cuanto a partición de componentes.

4. Resultados y Discusión

El Modelo 1 se implementó en el lenguaje de programación Fortran. El Modelo 2 se implementó en el software comercial Predici[®]. Los Modelos 3 y 4 no fueron resueltos por nuestro grupo.

El primer caso a modelar es el de la homopolimerización de MMA a 65°C y 3000 psia, los resultados obtenidos con los modelos 1 y 2 se compararon con los reportados por el grupo de Kiparissides [5]. Se utilizaron parámetros tomados de la literatura así como la corrección de las constantes cinéticas de propagación y terminación por presión.

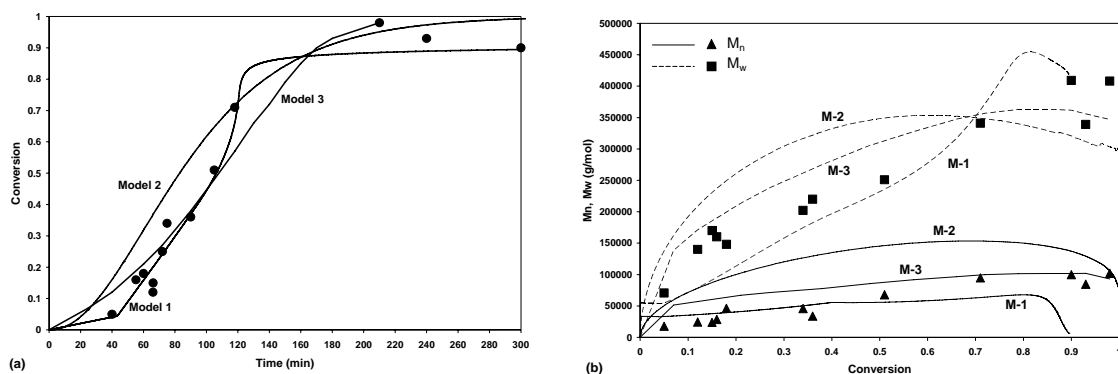


Figura 1. Homopolimerización de MMA a 65°C y 3000 psia. A) Conversión; b) Mn, Mw

El siguiente caso es la homopolimerización de MMA a 65°C y 140 bar, reportado por el grupo de Morbidelli [6] y simulado también con los Modelos 1 y 2, como en el caso anterior con parámetros tomados de la literatura.

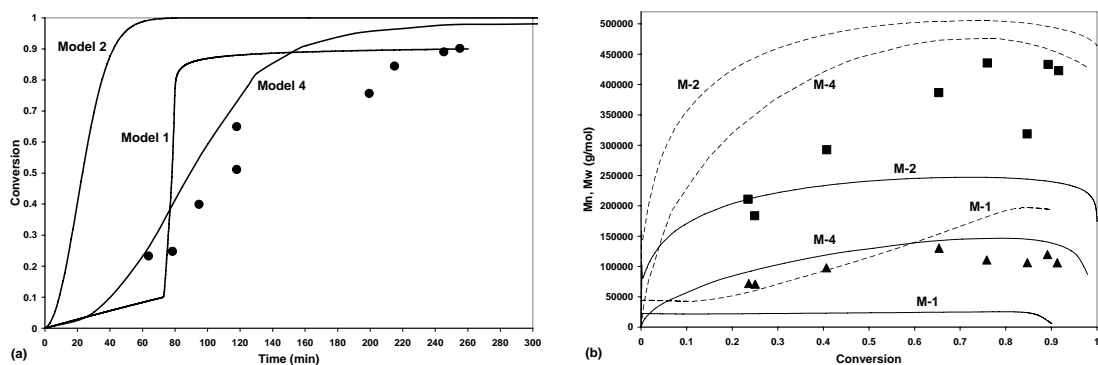


Figura 2. Homopolimerización de MMA a 65°C y 140 bar. A) conversión; b) Mn, Mw

El último caso modelado es la homopolimerización de estireno, el estudio experimental se llevó a cabo por nuestro grupo de trabajo. La polimerización fue homogénea durante el tiempo que se dejó correr la reacción. El sistema se modeló como una homopolimerización en solución.

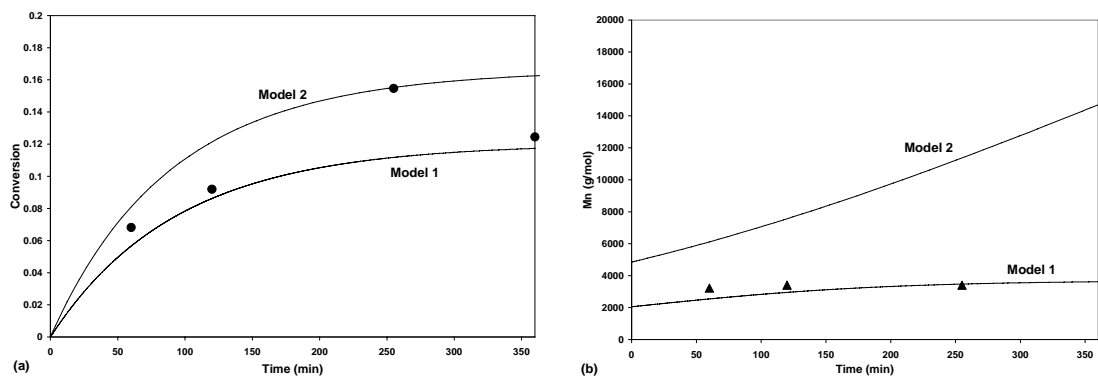


Figura 3. Homopolimerización de Estireno a 70°C y 140 bar. A) Conversión; b) Mn, Mw

Como se puede observar de los resultados obtenidos, todos los modelos, sin importar su complejidad en la forma de calcular la partición de los componentes entre las fases, reproducen de manera satisfactoria los resultados experimentales.

5. Conclusiones

Aunque el comportamiento general de los modelos se considera aceptable, medido en términos de las predicciones de rapidez de polimerización y desarrollo del peso molecular, es importante aclarar las diferencias que existen entre cada modelo, y que el estudio de la partición de componentes entre las fases en la polimerización en dispersión, aún no está entendida por completo.

6. Referencias

- [1] Eckert, C. A., Knutson, B. L., and Debenedetti, P. G. (1996) *Nature (London)*, 373: 313-318.
- [2] Leitner, W. (2000) *Nature (London)*, 405: 129-130.
- [3] Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L., and DeSimone, J. M. (1999) *Chem. Rev.*, 99: 543-563.
- [4] Charpentier, P.A.; DeSimone, J.M.; Roberts, G.W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 4588-4596.
- [5] Chatzidoukas, C., Pladis, P., and Kiparissides, C. (2003) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 743-751.
- [6] Mueller, P. A., Storti, G., and Morbidelli, M. (2005) *Chem. Eng. Sci.*, 60, 377-397.
- [7] Mueller, P. A., Storti, G., Morbidelli, M., Apostolo, M., and Martin, R. (2005) *Macromolecules*, 38: 7150-7163.
- [8] Liu, T.; DeSimone, J.M.; Roberts, G.W. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 3129–3139, 2006
- [9] Quintero-Ortega, I. A., Vivaldo-Lima, E., Luna-Bárcenas, G., Alvarado, J. F. J., Louvier-Hernández, J. F., and Sanchez, I. C. (2005) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 2823-2844.