

Título de la Tesis: “Modelado de procesos de polimerización y procesos pos-reactor. Aplicación de nuevas técnicas para la predicción de distribuciones de pesos moleculares con verificación experimental”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Asteasuain, Mariano

Directores: Dra. Adriana Brandolín - Dra. Claudia Sarmoria

Resumen

Los materiales poliméricos se caracterizan por tener una amplia versatilidad y, en general, costos de producción y de procesado relativamente bajos. Los diferentes usos de estos materiales son incontables, desde objetos cotidianos como envoltorios de productos alimenticios hasta aplicaciones de alta tecnología, por ejemplo implantes quirúrgicos.

Debido a la naturaleza aleatoria de los procesos de polimerización, el material obtenido no está formado por moléculas de idéntico peso molecular, sino que presenta una distribución de pesos moleculares (MWD). De esta distribución dependen propiedades importantes del polímero, como la resistencia del material en estado sólido y la viscosidad y elasticidad del fundido.

Un modelo matemático de un proceso de polimerización o de una modificación pos-reactor, que prediga la MWD a partir de los parámetros operativos, constituye una herramienta de sumo valor. Puede utilizarse, por ejemplo, en aplicaciones fundamentales como la simulación de distintos escenarios operativos, estudios de diseño y optimización y desarrollo de estrategias de control.

En esta tesis se analizó exhaustivamente una técnica para el modelado de la MWD en procesos de polimerización y modificaciones pos-reactor. El modelado se realizó a partir de los balances de masa de las especies que intervienen en la reacción. El sistema de infinitas ecuaciones formado por los balances de masa es transformado utilizando la función generadora de probabilidad, o pgf. Mediante la aplicación de la pgf a los balances de masa, se obtiene un sistema de ecuaciones finito donde la variable dependiente pasa a ser la transformada pgf de la MWD. Las transformadas obtenidas al resolver este sistema de ecuaciones son invertidas para obtener finalmente la MWD del polímero. Se definieron tres pgf distintas para la MWD expresada en base numeral, en peso y cromatográfica, respectivamente. La inversión de cada una de estas pgf permite recuperar la distribución en número, en peso y cromatográfica en forma independiente unas de otras, atenuando de este modo la propagación de errores.

Se desarrolló una tabla de transformadas pgf que permite llevar al dominio transformado diferentes balances de masa en forma simple y ágil. Esta tabla incluye todos los términos que aparecen usualmente en reacciones de procesos de polimerización y modificaciones pos-reactor. No obstante, el proceso de transformación de los balances de masa es presentado en forma detallada de modo que el lector pueda aplicarlo a algún caso particular que no haya sido tabulado. Se analizaron y adaptaron diferentes métodos de inversión de transformadas de Laplace y de pgf para la inversión de pgf de MWD. Los métodos de inversión se validaron utilizando distribuciones conocidas, tanto teóricas como experimentales. Se utilizaron en la validación distribuciones con rangos de pesos moleculares y polidispersiones muy diferentes.

La técnica de la transformación mediante pgf se aplicó en primer lugar al cálculo de MWD de sistemas resueltos en la literatura, consiguiéndose reproducir las distribuciones publicadas. Luego se desarrollaron sendos modelos para la predicción de la MWD en la modificación de polietileno con peróxidos y en la reología controlada de polipropileno.

Las distribuciones obtenidas se compararon con distribuciones experimentales, obteniéndose muy buenos resultados en ambos casos.

Título de la Tesis: “Modelado de procesos de polimerización y procesos pos-reactor. Aplicación de nuevas técnicas para la predicción de distribuciones de pesos moleculares con verificación experimental”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Asteasuain, Mariano

Directores: Dra. Adriana Brandolín - Dra. Claudia Sarmoria

Abstract

Polymeric materials are characterized by their versatility and, in general, relatively low production and processing costs. These materials have countless applications, ranging from everyday objects such as food packaging, to high technology applications such as surgical implants.

Due to the random nature of polymerization processes, the resulting product is not made up of molecules of identical molecular weight. It presents a distribution of molecular weights (MWD) instead. This distribution has a direct influence on important properties of the polymer, such as the tensile strength in the solid state, and the viscosity and elasticity in the molten state.

A mathematical model that predicts the MWD of the product given the operating conditions of either a polymerization or post-reactor modification process is a valuable tool. It may be used, for example, in the simulation of different operating scenarios, design studies, and optimization and development of control strategies.

In this thesis a technique for the modeling of MWD in polymerization and post-reactor modification processes was exhaustively analyzed. The modeling was performed starting from the mass balances of the species that take part in the reaction. The infinitely large system of mass balance equations is transformed using the probability generating function, or pgf. Application of the pgf to the mass balances results in a finite system of equations where the dependent variable is the pgf transform of the MWD. The transforms obtained from the solution of the system of equations are finally inverted to obtain the MWD of the polymer.

Three different pgf transforms were defined for the MWD expressed in number, weight or chromatographic base. The inversion of each of these pgf allows recovery of the number, weight or chromatographic MWD independently, attenuating in this way the error propagation.

A table of pgf transforms was developed to allow simple transformation of different mass balances. This table includes all the terms that usually appear in polymerization reaction processes, as well as in post-reactor modifications. Even so, the process of transformation of mass balances is presented with enough detail to allow the reader to apply it to particular cases that may not have been tabulated.

Different methods of inversion of both Laplace and pgf transforms were analyzed and adapted to the inversion of pgf of MWD. The inversion methods were validated using known distributions, both theoretical and experimental. The distributions used for validation purposes had widely different molecular weight ranges and polydispersities.

The pgf transform technique was first applied to the evaluation of MWD of systems already solved in the literature, resulting in very good agreement with the published results. Then, models were developed for the MWD prediction in the peroxide modification of polyethylene and the controlled rheology of polypropylene. The resulting distributions were compared with experimental ones, with very good agreement in both cases.