

224



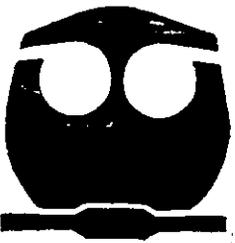
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SIMULACION DEL PROCESO DE EXTRUSION REACTIVA EN UN EXTRUSOR DE DOBLE HUSILLO CONTRA-ROTANTE

289371

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA:
RENE OSVALDO VARGAS AGUILAR



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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).

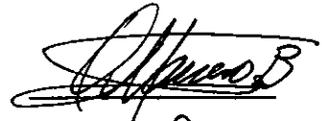
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente Prof. Octavio Manero Brito  
Vocal Prof. Enrique Saldivar Guerra  
Secretario Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado  
1er. Suplente Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz  
2do. Suplente Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Sitio donde se desarrollo el tema Instituto de Investigaciones en materiales  
Dirección Circuito exterior.CU, Coyoacán CP 04510, México DF

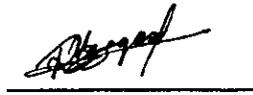
Asesor del tema Dr. Octavio Manero Brito



Supervisor técnico Dr. Eduardo Vivaldo Lima



Sustentante René Osvaldo Vargas Aguilar



**Simulación del Proceso de Extrusión Reactiva en un extrusor de doble husillo  
contra-rotatorio.**

**Índice.**

**Capítulo 1. INTRODUCCIÓN**

	Pág.
1.1 Introducción.	6
1.2 Objetivos.	7
1.3 Preámbulo.	7
1.4 Antecedentes.	8

**Capítulo 2 POLIURETANOS.**

2.1 Poliuretano.	11
2.2 Isocianatos.	13
2.3 Polioles.	16
2.4 Aditivos	19
2.5 Poliuretano Termoplástico.	20
2.6 Cinética.	24
2.7 Reología.	28

**Capitulo 3. EXTRUSION.**

3.1 Extrusión	32
3.2 Clasificación de extrusores.	34
3.3 Extrusores de doble husillo.	35
3.4 Extrusores como reactores de polimerización.	39
3.5 Reacciones de polimerización realizadas en el extrusor.	40
3.6 Diagrama de interacciones de Extrusión Reactiva.	42

**Capítulo 4 MODELAMIENTO.**

4.1 Modelado de la extrusión reactiva.	46
4.2 Modelo del Reactor Segregado.	46
4.3 Modelo de aproximación al reactor ideal.	47
4.4 Ecuaciones de balance.	53
4.5 Descripción de variables y ecuaciones.	56

**Capítulo 5 RESULTADOS Y CONCLUSIONES.**

5.1 Resultados.	59
5.2 Análisis de resultados.	60
5.3 Conclusiones y recomendaciones.	73

<b>APÉNDICE.</b>	75
------------------	----

<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	94
----------------------	----

**Lista de tablas.**

- Tabla 2.1 Aplicación del Poliál-éter de acuerdo a la presencia de Radicales -OH.
- Tabla 2.2 Polioles tipo Poliéster. Características de los Poliésteres.
- Tabla 2.3 Uso de los Polioles-ésteres de acuerdo a su clase.
- Tabla 2.4. Propósitos de los aditivos.
- Tabla 2.5a Procesos para termoplásticos.
- Tabla 2.5b Procesos para termofijos.
- Tabla 2.5c Procesos para termoplásticos y termofijos.
- Tabla 3.1 Clasificación de extrusores.
- Tabla 3.2 Reacciones realizadas en el extrusor.

**Lista de figuras.**

- Figura 3.1. Extrusores de doble husillo a) contra-rotatorio y b) co-rotatorio.
- Figura 3.2 Clases de contacto entre los husillos en extrusores de doble husillo.
- Figura 3.3 Diagrama de interacciones en el proceso de Extrusión reactiva.
- Figura 4.1 Esquema de una cámara en forma de "C" .
- Figura 4.2. Diagrama de bloques de las cámaras del extrusor de doble husillo  
contra-rotatorio.
- Figura 4.3 Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio.
- Figura 4.4 Algoritmo de cálculo.

**Lista de gráficas.**

- Gráfica 5.1 Comparación de Mw.
- Gráfica 5.2 Comparación de presión.
- Gráfica 5.3a Viscosidad a diferentes temperaturas.
- Gráfica 5.3b Viscosidad a diferentes temperaturas (ampliación)
- Gráfica 5.4 Variación de la concentración de isocianatos a diferentes temperaturas.
- Gráfica 5.5 Variación de la conversión a diferentes temperaturas.
- Gráfica 5.6 Densidad a diferentes temperaturas.
- Gráfica 5.7 Variación de la presión con la temperatura.
- Gráfica 5.8 Variación del peso molecular promedio en número con la temperatura.

Gráfica 5.9 Variación del peso molecular promedio en peso con la temperatura.

Gráfica 5.10 Variación de la polidispersidad con la temperatura.

Gráfica 5.11 Variación de la conversión a diferentes niveles de catalizador.

Gráfica 5.12 Variación de  $M_w$  a diferentes niveles de catalizador.

Gráfica 5.13 Variación de la presión con las RPM's

Gráfica 5.14 Variación del peso molecular promedio en peso con las RPM's.

**Nomenclatura.**

[NCO] = concentración de grupos isocianatos mol/l.

[C] = Concentración de catalizador mol/l.

[H] = concentración de polioles mol/l.

k = constante de velocidad cinética mol/(l s).

t = tiempo de residencia (segundos).

X = conversión de grupos isocianatos.

$\eta$  = viscosidad Pa.min.

$\eta_0$  = viscosidad inicial Pa.min.

$\rho$  = densidad g/cm<sup>3</sup>.

Cg = Punto de gelación a X=0.7.

Q<sub>f</sub> = Flujo fuga de la fileta cm<sup>3</sup>/min.

Q<sub>e</sub> = Flujo fuga calender cm<sup>3</sup>/min.

Q<sub>s</sub> = Flujo fuga de lado cm<sup>3</sup>/min.

Q<sub>t</sub> = Flujo fuga tetraedron cm<sup>3</sup>/min.

Q3A = constante geométrica cm<sup>3</sup>.

Q3B = constante geométrica cm<sup>3</sup>.

QTB = = constante geométrica cm<sup>3</sup>.

B = ancho de canal.

H = altura de las filetas de los husillos del extrusor.

N = revoluciones por minuto (min<sup>-1</sup>).

P = Presión psig.

V = volumen de una cámara o CSRT cm<sup>3</sup>.

$\pi$  = 3.1416

## 1.1 INTRODUCCIÓN.

La extrusión reactiva generalmente se utiliza para injertar cadenas de polímeros o monómeros polares, sobre cadenas de polímeros existentes. Además permite mezclar y procesar polímeros altamente viscosos y monómeros de bajo peso molecular en un extrusor, la extrusión reactiva puede ser también un proceso de un solo paso para polimerizar y formar polímeros termoplásticos. Los monómeros e iniciador (es), o catalizadores apropiados, se alimentan y allí se lleva a cabo la polimerización, forzando al polímero formado pasar a través de un dado para dar forma al artículo final. La polimerización en masa continua se realiza en un extrusor el cual provee un control adecuado de mezclado y calor.

Existen muchas ventajas para utilizar al extrusor como reactor de polimerización, ya que se pueden tener altas velocidades de reacción, dosificaciones continuas, hasta la existencia de mezclado de materiales altamente viscosos. Esto no ocurre en los reactores convencionales, ya que en ellos el aumento de viscosidad puede marcar el fin de la polimerización. Por lo tanto es posible llevar a cabo una polimerización, utilizando un extrusor como reactor, a altas conversiones, considerando también ventajas económicas por la eliminación de etapas subsecuentes de proceso.

Los simuladores de proceso son ya una poderosa herramienta en todas las áreas, ya que si éstos involucran los principales parámetros, variables y constantes de un proceso hacen más fácil encontrar las mejores condiciones de operación.

## 1.2 OBJETIVOS.

Los objetivos que se pretenden alcanzar con el desarrollo de esta tesis son los siguientes:

1. Desarrollar las ecuaciones cinéticas de momentos para una polimerización por etapas  $A_2 + B_2$  para poliuretanos
2. Seleccionar la reología apropiada para el proceso de extrusión reactiva.
3. Hacer un simulador para el Proceso de Extrusión Reactiva en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio para poliuretanos.

## 1.2 PREÁMBULO.

El objetivo principal de este trabajo, es el desarrollo de un programa de simulación para un extrusor de doble husillo contra-rotatorio, totalmente engranado, para poliuretanos. Este trabajo consta de cinco capítulos.

El capítulo 1 plantea los objetivos para el desarrollo del simulador, una introducción del trabajo y los principales antecedentes respecto al tema y trabajos afines.

El capítulo 2 se enfoca en los Poliuretanos, describiendo cada una de las materias primas básicas para su formación, así como los principales usos y aplicaciones. Presenta las ecuaciones cinéticas desarrolladas para la simulación del proceso, así como las ecuaciones utilizadas para la viscosidad, ya que en el modelado de flujo es la propiedad más importante.

El capítulo 3 explica el proceso de extrusión, desde su definición, descripción del proceso y equipo, clasificación de los extrusores, detallando los extrusores de doble husillo. Dentro del proceso de extrusión reactiva, se describen las reacciones que se han realizado, así como las ventajas y desventajas del mismo.

El capítulo 4 se enfoca al modelado del proceso de extrusión reactiva, para un extrusor de doble husillo contra-rotatorio totalmente engranado. Se toma como base principal el modelo del reactor ideal, desarrollado por Janssen y utilizado por Stuber<sup>4</sup> para la producción de polimetacrilato de metilo.

Asimismo se explica detalladamente el desarrollo del simulador del proceso de extrusión reactiva para poliuretanos, y se presenta un algoritmo de cálculo, así como todas las ecuaciones necesarias.

En el capítulo 5 se presentan los resultados y graficas, así como las conclusiones y recomendaciones para trabajos posteriores.

Apéndice I. Es un anexo que presenta un listado del programa que se desarrolló en lenguaje de programación Fortran. El listado está rotulado para entender cada una de las partes del programa.

### 1.3 ANTECEDENTES.

Desde inicios de los setenta, Illing realizó la producción de nylon utilizando un extrusor mono-husillo como reactor, para reacciones de policondensación, y desde 1972 se utilizó el extrusor de doble husillo para el mismo fin.

En 1979 Siadat<sup>1</sup> discute el uso de un extrusor mono-husillo como reactor, alimentando a un extrusor una mezcla parcialmente polimerizada. Su modelo se ve limitado, ya que sólo predice las condiciones a la salida extrusor en tiempos de residencias conocidos.

En 1985 Neil Stuber<sup>2</sup> utiliza un extrusor de doble husillo contra-rotatorio para la producción de polimetacrilato de metilo, la conclusión de este trabajo se ve terminada en su tesis doctoral en 1986, donde explica en detalle todos los experimentos desarrollados, la cinética empleada así como la reología, y con toda la información obtenida desarrolla un programa de cómputo en donde involucra constantes geométricas del equipo empleado,

constantes cinéticas, correlaciones de viscosidad, densidad y todas las ecuaciones de balance de masa global y por componente. Así el programa es capaz de predecir el perfil de presiones, la viscosidad, la densidad y los pesos moleculares en masa y en número a lo largo del extrusor.

En 1988 M. E. Hyun<sup>3</sup> Hace un análisis del proceso de extrusión reactiva de un poliuretano termoplástico a través de simulaciones numéricas y experimentos. Los reactivos que utilizó para el sistema fueron el 4,4 difenilmetano diisocianato, un diol de policaprolactona y 1,4 butanodiol, así como dibutilo dilaurato como catalizador. La simulación numérica se desarrolló a partir de las ecuaciones generales de conservación de masa, momentum, energía y especies químicas para un extrusor mono-husillo.

En 1991 Alain Bouilloux y Christopher W. Macosko<sup>4</sup>, estudiaron la polimerización de un polioli poliéter largo (óxido de politetrametileno), un diol corto (1,4 butanodiol) y un diisocianato alifático líquido dicitlohexilmetano-4,4-diisocianato, y un MDI hidrogenado. Este artículo se basa en el trabajo previo de Stuber<sup>5</sup> de 1986 modificándolo para introducir la cinética y reología del poliuretano. Así el modelo predice el perfil de presiones, razón de flujo y propiedades del polímero a lo largo del extrusor.

En 1995 H. A. Jongbloed, Mulder y Janssen<sup>6</sup> hacen el estudio de la copolimerización de n-butilmetacrilato con 2-hidroxipolipropilmetacrilato. Nuevamente retoman la tesis de Stuber<sup>5</sup>, no hay modificaciones respecto al modelo del extrusor, ya que precisamente Janssen fue el que desarrollo las ecuaciones de los "flujos fuga" que utilizan Stuber<sup>5</sup>, Macosko<sup>4</sup> y en este trabajo.

Es importante resaltar la influencia de C. W Macosko en muchos trabajos sobre poliuretanos<sup>4,14,15,16</sup> y la recopilación hecha en su libro publicado en 1989<sup>17</sup>.

## CAPÍTULO DOS

### POLIURETANOS

#### CONTENIDO

- 2.1 Poliuretanos.
- 2.2 Isocianatos.
  - 2.2.1 Tipos de Isocianatos.
  - 2.2.2 Toxicidad.
- 2.3 Polioles.
  - 2.3.1 Polioliol-éter.
  - 2.3.2 Polioliol-éster.
- 2.4 Aditivos.
- 2.5 Poliuretano termoplástico.
  - 2.5.1 Propiedades.
  - 2.5.2 Aplicaciones.
  - 2.5.3 procesos de transformación.
- 2.6 Cinética.
  - 2.6.1 Polimerización  $A_2 + B_2$ .
- 2.7 Reología.

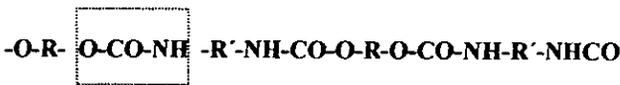
2.1 POLIURETANO<sup>12</sup>.

El poliuretano parte de la unión de dos componentes distintos, a diferencia de otros materiales como el Polietileno, Polipropileno o Poliestireno, que se obtienen a partir de la polimerización de un compuesto básico, llamado monómero y que se une en forma repetida para dar lugar a una estructura conocida como polímero.

El poliuretano se obtiene a partir de dos materias primas mediante una poliadición, la cual, además de producir el Poliuretano forma otros compuestos secundarios.

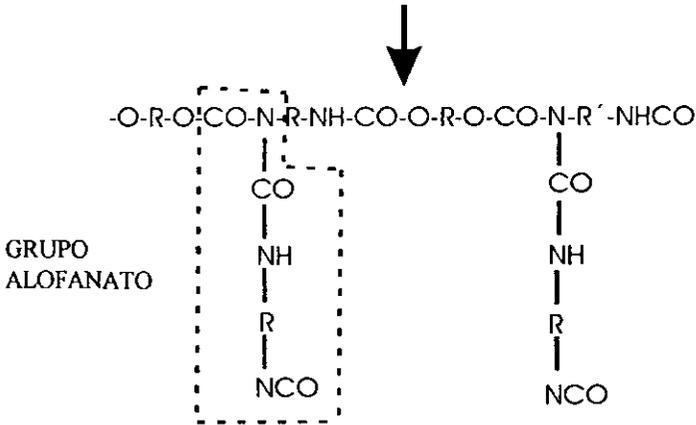
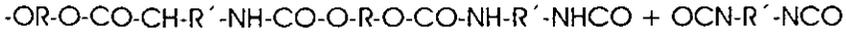
La poliadición se lleva a cabo durante la mezcla y procesamiento de los dos componentes en el caso del Poliuretano tipo termofijo y, en el reactor, cuando se elaboran los del tipo termoplástico.

Las dos materias primas empleadas son: Isocianatos y Polioles polivalentes. La reacción más sencilla de estos componentes es:

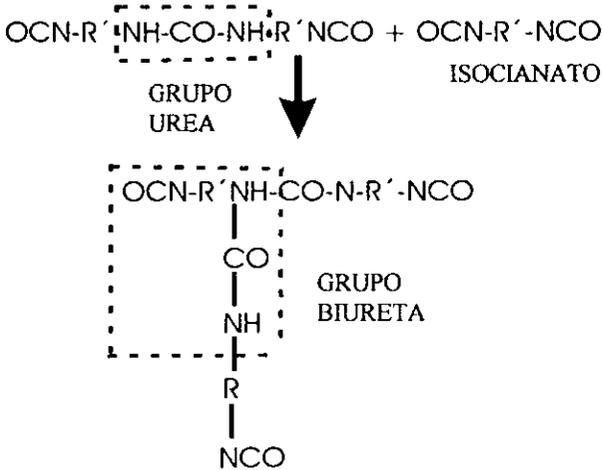


Grupo  
Uretano

Pero cuando existe más isocianato, se forman reticulaciones denominadas alofanatos o biuretas, que es lo que convierte al Poliuretano en un material termofijo.



ureas derivadas de estas reacciones se unen con más isocianato y se generan las biuretas.



## 2.2 ISOCIANATOS<sup>12</sup>.

En 1849 Wurtz sintetiza el isocianato mediante la reacción de sulfatos orgánicos con sales de ácidos cianídicos. Actualmente los isocianatos se obtienen de la fosgenación de aminas y sus sales, ruta desarrollada por Hertschel desde 1884. Estas aminas parten principalmente del benceno, tolueno y naftaleno, que al recibir un proceso de fosgenación, producen isocianatos con dos o más puntos reactivos.

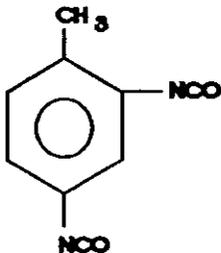
### 2.2.1 Tipos de isocianatos.

De acuerdo a la estructura de los isocianatos obtenidos, es el uso y aplicación que se les va a dar, siendo los más utilizados los primeros cuatro de la siguiente lista.

- a) TDI. Espumas flexibles
- b) MDI. Espumas y elastómeros
- c) NDI. Elastómeros
- d) Trifenil Metano Trisocianato. Adhesivos
- e) HDI. Modificar Recubrimientos y Elastómeros
- f) IPDI. Modificar Recubrimientos

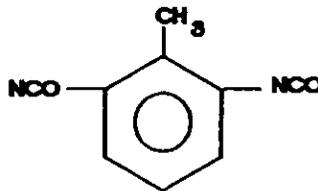
#### a) Toluen Di-isocianato (TDI).

Es el isocianato de mayor importancia comercial. Se puede encontrar puro como Toluen – 2,4 di-isocianato o como una mezcla entre sus isómeros Toluen –2,4 di-isocianato y Toluen –2,6 di-isocianato.



ISOMERO

Toluen-2,4 di-isocianato



ISOMERO

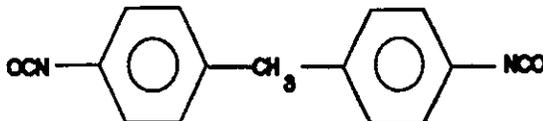
Toluen –2,6 di-isocianato

En su forma de Toluen -2,4 di-isocianato es reactivo, pero en la forma Toluen -2,6 di-isocianato, no lo es, por lo que la mezcla de 65% de Toluen -2,4 con 35% de Toluen -2,6 (denominada TDI 65:35), es menos reactiva que la mezcla 80% de Toluen -2,4 con 20% de Toluen -2,6 (denominada 80:20).

Este material es normalmente utilizado para fabricar espumas flexibles, aunque se está restringiendo su uso por la elevada volatilidad y toxicidad que presenta.

#### b) Metano Difenil Di-isocianato (MDI).

En su forma pura es menos reactivo que el TDI, es menor su toxicidad y volatilidad, por lo que en el ámbito mundial se prefiere su uso. Se utiliza para la fabricación de elastómeros de Poliuretano y de espuma rígida, así como adhesivos y otros aglutinantes. Es el segundo en importancia en el ámbito comercial y su estructura es la siguiente:



#### c) Di-isocianato Naftaleno (NDI).

Es altamente reactivo y se utiliza exclusivamente para elaborar elastómero, debido a que confiere al Poliuretano resistencia a la abrasión y al frío, siendo superior a cualquier otro isocianato, en este sentido.

**d) Tri-isocianato Trifenil Metano.**

Se utiliza en la preparación de adhesivos para hule y metal. En ocasiones se combina con otros isocianatos para fabricar diferentes adhesivos a base de Poliuretano.

**e) Hexano Di-isocianato (HDI).**

Reacciona más lentamente que los anteriores pero tiene la ventaja de hacer que sus productos sean muy estables a la luz, calor y saponificación, por su estructura alifática.

Se utiliza para modificar lacas, fibras y recubrimientos. Su estructura es la siguiente:



**f) Isofurano Di-isocianato (IPDI).**

Se utiliza para lacas y recubrimientos de los isocianatos, es el único de origen cicloalifático, por lo que posee mayor reactividad que el HDI.

**2.2.2 Toxicidad.**

Todos los isocianatos desprenden vapores, son muy irritantes a los ojos y a las membranas mucosas, por lo que afectan al funcionamiento del sistema respiratorio llegando a provocar ataques de asma o enfisema pulmonar.

El límite máximo permitido de concentración de isocianatos en el ambiente de trabajo es de 0.01 a 0.02 ppm.

## 2.3 POLIOLES<sup>12</sup>.

El polioliol es la segunda parte más importante para elaborar un poliuretano, y dentro de este material existen:

- a) Polioliol-éter
- b) Polioliol-éster

### 2.3.1 Polioliol-éter.

Este material se obtiene a partir de la reacción de diferentes epóxidos, por lo que también se conocen como óxidos de polialqueno; en 1951 se reconoció su utilidad en la elaboración de espumas.

El polioliol-éter se obtiene del óxido de etileno y óxido de propileno o de compuestos como sacarosa, sorbitol y manitol, que al descomponerse y polimerizarse dan lugar a glicoles y polioliols.

En este tipo de polioliol, se prefieren con funcionalidad de dos a tres para elaborar espumas flexibles, y en el caso de elaborar espumas rígidas se prefieren de funcionalidad de cuatro o más.

Cuando se obtienen a partir de la polimerización de tetrahidrofurano, el polioliol se utiliza para elaborar Poliuretano termoplástico o Poliuretano termofijo, que no se va a obtener como una espuma sino en forma sólida.

De acuerdo al número de radicales  $\text{-OH}$  que presente el polioliol, será el tipo de producto que se obtenga, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 2.1 Aplicación del Poliál-éter de acuerdo a la presencia de Radicales -OH.<sup>12</sup>

Número de -OH	Aplicación
28 - 56	Espuma Flexible
350 - 800	Espuma Rígida
28 - 200	Espuma Piel Integral
56 - 200	Elastómeros

### 2.3.2 Poliál-éster.

Este tipo de poliál se obtiene de la reacción entre ácidos orgánicos, fenoles y alcoholes, lo que da lugar a ésteres que contienen grupos hidroxilo.

Ofrece la posibilidad de obtener diferentes proporciones de grupos hidroxilo con carboxilos, de acuerdo al tiempo de reacción empleado en su elaboración.

Presentan menor estabilidad a la hidrólisis, pero son altamente reactivos, por lo cual son ideales para piezas elaboradas en moldes cerrados, ya que mejoran las propiedades mecánicas de la espuma.

Las características físicas de estos materiales se tienen en la siguiente tabla 2.2.

Tabla 2.2 Polioles tipo Poliéster. Características de los Poliésteres<sup>12</sup>.

Clase	Componentes	P.M. Prom.	Viscosidad 25°C MPa
1	Ac. Adípico, dietilenglicol y una pequeña cantidad de trimetilol-propano	2400	925-1075
2	Ac. Adípico, ác. Ftálico 1-2 propilen, glicol y glicerina	1000	570-750
3	Ac. Adípico, ác. Ftálico, ác. Oleico, trimetilol-propano	930	1300-1550
4	Ac. Adípico y etilenglicol	2000	500-600
5	Ac. Adípico y dietilen- glicol	2750	700-800
6	Ac. Ftálico, ác. Maleico y trimetilol-propano	2450	17000 a 150°C

Los poliésteres de acuerdo a la clase que pertenecen, se dirigen a un campo de aplicación determinado, por ejemplo, tabla 2.3.

Tabla 2.3 Uso de los Polioles-ésteres de acuerdo a su clase<sup>12</sup>.

Clase	Aplicación
Poliéster Clase 1	Espumas flexibles
Poliéster Clase 2	Espumas semi-rígidas
Poliéster Clase 3	Espumas rígidas
Poliéster Clase 4	Elastómeros
Poliéster Clase 5 y 6	Recubrimientos

2.4 ADITIVOS<sup>22</sup>.

Aunque para la obtención de los Poliuretanos básicamente se usan dos materias primas, a éstos se les pueden añadir una serie de aditivos destinados a proporcionar ciertas propiedades específicas para poder ampliar la gama de productos dentro de estos compuestos se tiene: tabla 2.4.

Tabla 2.4. Propósitos de los aditivos. (ICI)<sup>22</sup>

Aditivo	Tipo de material	Propósito
Catalizador	Aminas ternarias, compuestos organometálicos	Aumentar la velocidad de reacción de isocianatos y polioles
Agente entrecruzante, extendedor de cadena	Polioles y poliaminas	Dar polímeros entrecruzados o introducir segmentos.
Agente neumatógeno	Agua y clorofluorometanos	Producir estructuras de espumas.
Surfactantes	Silicones	Ayudar en el proceso de formación de espumas.
Colorantes	Varios pigmentos, negro de humo	Para identificar diferentes grados de espumas y por razones estéticas
Fibras	Materiales inorgánicos, fibras (chopped, fibras continuas, redes)	Modificar propiedades
Retardantes de flama	Fósforo o moléculas que contienen halógenos	Reducir la flamabilidad.
Supresores de humo	Partículas inorgánicas y/o materiales orgánicos.	Reducir la cantidad de humo o disminuir la velocidad de producción de humo al quemarse.

## 2.5 POLIURETANO TERMOPLASTICO.

### 2.5.1 Propiedades.

El Poliuretano termoplástico posee características elastoméricas, ya que presenta elevada resistencia química a temperaturas extremas (altas y bajas), así como excelente elasticidad con la ventaja de procesarse por métodos convencionales como son: inyección, extrusión y soplado.

Se prepara con MDI y en algunos casos con HDI e IPDI para elaborar productos más estables. Los polioles que se utilizan son del tipo Poliéter y Poliéster, y como extendedores de cadena el 1,4 butanodiol y el 1,6 hexanodiol.

### 2.5.2 Aplicaciones.

En la actualidad las aplicaciones de los poliuretanos es muy amplia y así se tienen:

- ❖ Automotriz
  - Defensas para autos
  - Contenedores y juntas
  - Cableado eléctrico
  
- ❖ Eléctrico-electrónico
  - Cableado y recubrimiento
  - Tubería de conducción
  
- ❖ Laminación
  - Contenedores de suero
  - Charolas de consumo
  - Mandiles
  - Películas de alto esfuerzo
  - Cribas
  - Filtros de separación

### 2.5.3 Procesos de transformación.

El poliuretano termofijo se transforma en el momento es que se prepara el sistema, ya que se introducen todos los aditivos de la formulación deseada, en el poliol y se inicia la reacción.

Por tal razón, en el momento de agregar el isocianato se inicia el procesamiento y lo que se moldea es la mezcla reaccionante.

De acuerdo a la forma en que se procese el Poliuretano puede tener las siguientes presentaciones:

#### ❖ **Espuma flexible**

- En bloques
  - ✓ Continua
  - ✓ Discontinua
- Moldeada
  - ✓ En caliente
  - ✓ En frío

#### ❖ **Espuma rígida**

- En bloques
  - ✓ Discontinua
- Paneles
  - ✓ Continuo
  - ✓ Discontinuo
- Cavidades
- Tubería

#### ❖ **Espuma piel integral**

- Moldeo por inyección reactiva (RIM)

❖ **Piezas sólidas**

- Curado en caliente
- Curado en frío

❖ **Poliuretano termoplástico**

- Extrusión
- Inyección
- Vaciado

Para facilitar el estudio de los procesos de transformación se clasifican en tres tipos los cuales se presentan en las siguientes tablas 2.5a, 2.5b y 2.5c.

**Tabla 2.5a Procesos para termoplásticos<sup>12</sup>**

Tipo de Proceso
Extrusión
Inyección.
Soplado
Termoformado
Calandreo
Sinterizado
Recubrimiento por cuchillas
Inmersión

**2.5b Procesos para termofijos.<sup>12</sup>**

Tipo de Proceso
Laminado
Transferencia
Embobinado de filamentos continuo
Pultrusión

**2.5c Procesos para termoplásticos y termofijos.<sup>12</sup>**

Tipo de Proceso
Vaciado
Rotomoldeo
Compresión
Espreado
RIM

Aunque existen más procesos de moldeo, los anteriores son los más utilizados.

## 2.6 CINÉTICA.

La cinética utilizada en este trabajo se basa en un artículo análogo desarrollado por Alain Bouilloux y Christopher Macosko<sup>4</sup>, así como en el libro publicado por Macosko en 1989<sup>17</sup>, para la ecuación de grupos isocianatos.

En el artículo se comenta la modificación al modelo utilizado por Stuber<sup>5</sup>, para introducir la cinética y reología apropiadas, en donde utilizan una ecuación simplificada para los grupos isocianatos, así como los experimentos hechos para la reología. En este trabajo utiliza un método estadístico para la predicción del peso molecular.

La publicación de Macosko<sup>17</sup>, es una recopilación de trabajos hechos exclusivamente en poliuretanos para distintas formulaciones, y su uso en el moldeo por inyección con reacción.

Macosko<sup>4</sup>, y con la ayuda de lo trabajos hechos por Camargo y Hagar usan la siguiente expresión cinética simplificada.

$$\frac{d[NCO]}{dt} = k[C]^a [NCO]^b [H]^c \quad 2.1$$

con

$$k = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad 2.2$$

En donde *a* es el orden con respecto al catalizador, *b+c* es el orden total de la reacción, y [C], [NCO] y [H] son las concentraciones del catalizador, grupos isocianatos y compuestos de hidrógenos activos respectivamente. El valor del factor pre-exponencial es  $A = 7.135 \times 10^{12}$  (mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), y el de  $Ea/R = -9100$  ( unidades de temperatura absoluta)

Esta expresión se simplifica por la introducción de la concentración del catalizador dentro de la constante de velocidad. Frecuentemente se considera la concentración de grupos isocianatos igual a la de hidrógenos activos,  $[NCO] = [H]$ , ya que la mayoría de los procesos de polimerización son cercanos a los estequiométricos. Por lo tanto, la expresión más simple utilizada para los datos cinéticos del uretano apropiados es:

$$\frac{d[NCO]}{dt} = -A \exp\left(\frac{E}{T}\right) [C]^a [NCO]^b \quad 2.3$$

Los valores de  $a=1.1$  y  $b=2$ .

La ecuación anterior es igual a la publicada en el artículo de Allain y Macosko<sup>4</sup>, así como la de la tabla 2.6 del libro de Macosko<sup>17</sup>, para poliuretanos.

La ecuación 2.3, se integra para calcular la concentración y conversión de los grupos isocianatos, multiplicándola por el tiempo de residencia de cada cámara y así calcular la desaparición de los grupos isocianatos. La ecuación es la siguiente.

$$[NCO] = \frac{[NCO]_0}{1 + [NCO]_0 A \exp\left(\frac{E}{T}\right) [C]^a t} \quad 2.4$$

El cálculo de la conversión con la siguiente ecuación:

$$X = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0} \quad 2.5$$

Los valores de las variables para las ecuaciones anteriores, son los utilizados por Allain y Macosko<sup>4</sup> quienes desarrollan un trabajo similar al nuestro y que será usado en ésta tesis con fines comparativos.

2.6.1 Polimerización  $A_2 + B_2$ 

Para la polimerización de monómeros  $AB$ , una cadena de longitud  $n \geq 2$  se puede representar de la siguiente manera:



Esta cadena siempre tiene un grupo  $A$  sobre uno de los extremos y un grupo  $B$  en el otro. Para la polimerización  $A_2 + B_2$  específicamente la longitud de la cadena  $n$  es insuficiente porque el número de grupos  $A_2(i)$  y grupos  $B_2(j)$  podrían diferir, dando diferentes grupos terminales. Hay diferentes tipos de cadenas que contienen grupos  $iA_2$ :

Tipo A:  $(AA-BB)_{i-1}-AA$   $i \geq 1$

Tipo B:  $BB-(AA-BB)_i$   $i \geq 0$

Tipo M:  $(AA-BB)_{i-1}-AA-BB$   $i \geq 1$

Para tener un conocimiento completo de la distribución, se debe calcular la concentración de las cadenas de grupos  $A_{2i}$  y  $B_{2j}$ . Las cadenas se muestran en las siguientes ecuaciones (2.6, 2.7 y 2.8), les asignamos los siguientes valores de  $j$  ( $j=i-1, i, i+1$ ). Designaremos un contenido de cadenas  $A_{2i}$  como unidades.  $P_{i,j-1}$  (ec. 2.6)  $P_{i,j+1}$  (ec.2.7) y  $P_{i,i}$  (ec.2.8).

El sistema consiste de moléculas de monómeros ( $A_2$  y  $B_2$ ) y de polímero. Para todos los cálculos, a las moléculas de monómero se les considera como parte de la población de polímero. Es decir,  $A_2$  será  $P_{1,0}$  y  $B_2$  será  $P_{0,1}$ . Por lo tanto las ecuaciones cinéticas son las siguientes.<sup>21</sup>

$$\frac{dP_{i,j-1}}{dt} = 2k \sum_{j=1}^i P_{j,j-1} P_{i-j,i-j} - 2k P_{i,i-1} \left\{ 2 \sum_{j=0}^{\infty} P_{j,j+1} + \sum_{j=1}^{\infty} P_{j,j} \right\} \quad 2.6$$

$$\frac{dP_{i,j+1}}{dt} = 2k \sum_{j=0}^i P_{j,j+1} P_{i-j,i-j} - 2k P_{i,i+1} \left\{ 2 \sum_{j=1}^{\infty} P_{j,j-1} + \sum_{j=1}^{\infty} P_{j,j} \right\} \quad 2.7$$

$$\frac{dP_{i,i}}{dt} = 4k \sum_{j=1}^i P_{j,j-1} P_{i-j,i-j+1} + 2k \sum_{j=1}^i P_{j,j} P_{j-1,j-1} - 2k P_{i,i} \left\{ \sum_{j=1}^{\infty} P_{j,j-1} + \sum_{j=0}^{\infty} P_{j,j+1} + \sum_{j=1}^{\infty} P_{j,j} \right\} \quad 2.8$$

A las ecuaciones anteriores se les aplica el método de momentos, calculando así los momentos 0, 1 y 2 para cada tipo de cadena, generando las siguientes ecuaciones.

**Ecuaciones de momentos.**

*Cadenas : A*

$$\frac{d(\mu_0)_A}{dt} = -4k(\mu_0)_A(\mu_0)_B \quad 2.9a$$

$$\frac{d(\mu_1)_A}{dt} = 2k(\mu_1)_A(\mu_0)_M - 4k(\mu_1)_A(\mu_0)_B \quad 2.9b$$

$$\frac{d(\mu_2)_A}{dt} = 2k(\mu_0)_M(\mu_2)_A + 4k(\mu_1)_A(\mu_1)_M - 4k(\mu_2)_A(\mu_0)_M \quad 2.9c$$

*Cadenas : B*

$$\frac{d(\mu_0)_B}{dt} = -4k(\mu_0)_B(\mu_0)_A \quad 2.10a$$

$$\frac{d(\mu_1)_B}{dt} = 2k(\mu_1)_B(\mu_0)_M - 4k(\mu_1)_B(\mu_0)_A \quad 2.10b$$

$$\frac{d(\mu_2)_B}{dt} = 2k(\mu_0)_M(\mu_2)_B + 4k(\mu_1)_B(\mu_1)_M - 4k(\mu_2)_B(\mu_0)_M \quad 2.10c$$

*Cadenas : M*

$$\frac{d(\mu_0)_M}{dt} = 4k(\mu_0)_A(\mu_0)_B - 2k(\mu_0)_M(\mu_0)_A - 2k(\mu_0)_M(\mu_0)_B \quad 2.11a$$

$$\frac{d(\mu_1)_M}{dt} = 8k(\mu_1)_A(\mu_0)_B + 2k(\mu_1)_M(\mu_0)_M - 2k(\mu_1)_M(\mu_0)_A - 2k(\mu_1)_M(\mu_0)_B \quad 2.11b$$

$$\frac{d(\mu_2)_M}{dt} = 8k(\mu_0)_B(\mu_2)_A + 8k(\mu_1)_A(\mu_1)_B + 2k(\mu_0)_M(\mu_2)_M + 4k(\mu_1)_M^2 - 2k(\mu_2)_M(\mu_0)_A - 2k(\mu_2)_M(\mu_0)_B \quad 2.11c$$

La constante cinética para las ecuaciones de momentos, es la misma que se utilizó para el cálculo de la concentración de los grupos isocyanatos (ecuación 2.2).

Para el cálculo de los pesos moleculares promedio en numeral y ponderado, para cada tipo de cadena así como el total, se utilizan las siguientes ecuaciones.

$x=A,B,M$

$$M_{nx} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1x}}{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{0x}} \quad 2.12a$$

$$M_{wx} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{2x}}{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1x}} \quad 2.12b$$

$$M_{nt} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1A} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1B} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1M}}{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{0A} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{0B} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{0M}} \quad 2.12c$$

$$M_{wt} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{2A} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{2B} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{2M}}{\sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1A} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1B} + \sum_{i=1}^{\infty} \mu_{1M}} \quad 2.12d$$

## 2.7 REOLOGÍA

La reología también es tomada del artículo de Allain y Macosko<sup>4</sup>. En él se explica que la viscosidad es independiente de la velocidad de corte para la formulación empleada así como para los niveles de conversión alcanzados. En este trabajo se usaron 3 niveles de temperatura (180, 192 y 202 °C), utilizando bajos niveles de catalizador, del orden de  $[C]=0.00006$  mol/L. Con esto se obtiene una ecuación simplificada la cual es función de la temperatura y del avance de la reacción:

$$\eta(T, X) = \eta_0(T) f(X) \quad 2.13$$

En donde  $\eta_0$  es la viscosidad inicial antes del comienzo de la reacción y  $X$  es la conversión de grupos isocyanatos (ec. 2.5). Asumiendo una aditividad lineal de las viscosidades de los reactivos, entonces:

$$\eta_0 = \sum \phi_i \eta_{0i} \quad 2.14$$

Donde  $\phi_i$  es la fracción en peso de cada componente. La dependencia de la temperatura se asume que es del tipo de Arrhenius:

$$\eta_0 = A_n \exp\left(\frac{E_n}{RT}\right) \quad 2.15$$

con  $A_n = 0.09876$  Pa.s y  $E_n = 16850$  (cal/mol). El resultado final es una ecuación del tipo de Castro y Macosko<sup>17</sup>:

$$\eta = \eta_0 \left( \frac{Cg}{Cg - X} \right)^{\alpha + \beta X} \quad 2.16$$

$\alpha = 5.066$ ,  $\beta = -2$  y  $Cg = 0.7$ .

La ecuación (2.15) es válida hasta el punto de gelación  $Cg$  ya que ésta predice la formación de un punto de gelación a  $X = 0.7$ . En la formación de un gel acontecen varios fenómenos, en el caso de la viscosidad ésta se indetermina al igual que el peso molecular, así como también son afectadas otras variables, pero en éste trabajo no se considera el efecto de gelación en el peso molecular, por lo que se decide incorporar la siguiente ecuación.

$$\eta = K(Mw)^a (\mu_0)^b \quad 2.17$$

Donde  $Mw$  es el peso molecular promedio en peso,  $\mu_0$  es la suma de todos los momentos cero, el valor de  $K = 9 \times 10^{-8}$ ,  $a = 3.2$  y  $b = 2.2$ .

La ecuación 2.17 se utiliza sólo cuando se trabaja para valores de temperatura superiores a 200°C.

Valores para otra formulaciones, utilizando las mismas ecuaciones cinéticas y de viscosidad han sido publicadas por Macosko<sup>17</sup>, el cual recopiló los trabajos realizados exclusivamente para poliuretanos.

## CAPÍTULO 3

### EXTRUSIÓN.

#### CONTENIDO

- 3.1 Extrusión
  - 3.1.1 Definición.
  - 3.1.2 Ventajas y restricciones.
  - 3.1.3 Aplicaciones.
- 3.2 Clasificación de extrusores.
- 3.3 Extrusores de doble husillo.
  - 3.3.1 Clasificación de acuerdo a la dirección de rotación de los husillos.
  - 3.3.2 Clasificación de acuerdo al contacto entre los husillos.
- 3.4 Extrusores como reactores de polimerización.
- 3.5 Reacciones de polimerización realizadas en el extrusor.
- 3.6 Diagrama de interacciones de extrusión reactiva.

### 3.1 EXTRUSIÓN.

#### 3.1.1 Definición.

Es un proceso continuo, en el que la resina es fundida por la acción de la temperatura y la fricción; es forzada a pasar por un dado que le proporciona una forma definida, y se enfría finalmente para evitar deformaciones permanentes.

#### 3.1.2 Ventajas y Restricciones<sup>12</sup>.

Presenta una alta productividad y es el proceso más importante para la obtención de formas plásticas en grandes volúmenes de producción. Su operación es de las más sencillas, ya que una vez establecidas las condiciones de operación, la producción continúa sin problemas siempre y cuando no exista un disturbio mayor. El costo de la maquinaria de extrusión es moderado, en comparación con otros procesos como la inyección, soplado o calandreo, y con una buena flexibilidad para cambios de productos sin necesidad de hacer inversiones mayores.

La restricción principal es que los productos obtenidos por extrusión, deben tener una sección transversal constante en cualquier punto de su longitud (tubo, lámina) o periódica (tubería corrugada); quedan excluidos todos aquellos con formas irregulares o no uniformes. La mayor parte de los productos obtenidos en una línea de extrusión, requieren de procesos posteriores con el fin de habilitar adecuadamente el artículo, como en el caso del sellado y cortado.

#### 3.1.3 Aplicaciones actuales<sup>12</sup>.

A continuación, se enlistan algunos productos que se encuentran en el mercado, obtenidos por el proceso de extrusión.

##### a) Película tubular.

- Bolsa (comercial, supermercado).
- Película plástica para uso diverso.
- Película para arropado de cultivos.

- Bolsa para envase de alimentos y productos de alto consumo.

**b) Tubería.**

- Tubería para conducción de agua y drenaje.
- Manguera para jardín.
- Manguera para uso médico (transfusiones, sondas).
- Popotes.

**c) Recubrimientos**

- Alambre para uso eléctrico y telefónico.

**d) Perfiles.**

- Hojas para persiana.
- Ventaneria.
- Canales de flujo de agua.

**e) Lámina y Película Plana**

- Rafia.
- Cinta adhesiva.
- Flejes para embalaje.

**f) Monofilamento.**

- Filamentos.
- Alfombra (filamento de las alfombras).

En México, el proceso de extrusión es el más importante tomando en cuenta el volumen de plástico transformado. En 1995, más del 50% de todo el plástico moldeado se obtuvo por este proceso, sin considerar que los procesos de soplado y termoformado involucran una fase de extrusión.

Los extrusores en la industria de los polímeros vienen en varios diseños. La principal diferencia entre los extrusores es su modo de operación.

3.2 CLASIFICACIÓN DE EXTRUSORES.

Tabla 3.1 clasificación de extrusores<sup>27</sup>.

<b>EXTRUSORES DE HUSILLOS</b>	Extrusores mono-husillo	Alimentación fundida o plastificada
		Una etapa o multi-etapas
		Plástico vs Extrusión de hule
	Extrusores multi-husillos	Extrusores de doble husillo
		Impulsados por bombeo
		Extrusores multi-husillos (>2)
<b>EXTRUSORES DE DISCO O TAMBOR</b>	Extrusores de arrastre viscoso	Extrusor de disco espiral
		Extrusor de tambor
		Extrusor de paquete de discos
	Extrusores de fundido elástico	Extrusor de husillo corto (Maxwel)
		Extrusor husillo/disco (USSR)
<b>EXTRUSORES RECIPROCANTES</b>	Extrusores Ram	Extrusor de alimentación fundida
		Extrusor plastificante
	Extrusores de husillo reciprocante	Unidad plastificante en máquinas de bombeo.
		Extrusores de mezclado

### 3.3 EXTRUSORES DE DOBLE HUSILLO.

Hay dos tipos generales de extrusores para el procesamiento de plásticos: mono-husillo y de doble husillo. Las principales diferencias entre estos dos es el mecanismo de transporte del fluido. El extrusor mono-husillo tiene al husillo girando dentro de un barril cilíndrico. El material es bombeado hacia delante debido a las velocidades relativas de las paredes del husillo y la pared del barril. Hay un canal abierto de la boquilla al puerto de alimentación permitiendo flujo de presión y en contra un flujo de arrastre a través del extrusor. Los extrusores de doble husillo tienen los dos husillos rotando en una figura de ocho en la sección del barril. Los extrusores de doble husillo están clasificados de acuerdo a su configuración geométrica.

Los dos principales tipos de extrusores de doble husillo son: parcialmente conjugados (non-intermeshing) y totalmente conjugados (intermeshing) (ver figura 3.2). En los extrusores no conjugados, los dos husillos no tienen las filetas que se extienden dentro del canal del otro husillo.

Los extrusores de doble husillo no-conjugados se comportan como dos extrusores mono-husillo con interacciones menores entre éstos.

Las interacciones son menores ya que las velocidades de los husillos son generalmente lentas, así que no hay suficiente inercia u otras fuerzas que causen intercambio de material de un husillo a otro. Los extrusores conjugados son aquellos en los cuales las filetas de un husillo entran en los canales del otro, generando cámaras en forma de "C", en donde el material es dosificado por la rotación de los husillos.

#### 3.3.1 Clasificación de acuerdo a la dirección de rotación de los husillos<sup>8</sup>.

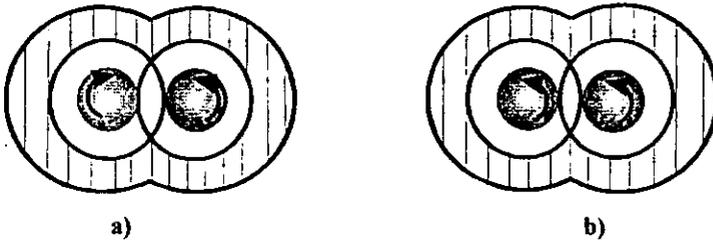
Otra subdivisión de los extrusores de doble husillo es la dirección de rotación y así se tienen:

- Co-rotatorios
- Contra-rotatorios

En los extrusores co-rotatorios, ambos husillos giran en la misma dirección y el material pasa de un husillo al otro. Este intercambio del material provoca el buen mezclado, ver figura 3.1.

Los extrusores contra-rotatorios puede ser diseñados con muchos claros mecánicos pequeños. Esto permite que el material pueda ser transportado a través del extrusor en cámaras en forma de C, independientes unas de otras. Hay flujos fuga o de dispersión a través de los claros mecánicos por lo que un poco del material puede pasar a cámaras anteriores y también ser mezclado.

Figura 3.1. Extrusores de doble husillo a) contra-rotatorio y b) co-rotatorio.

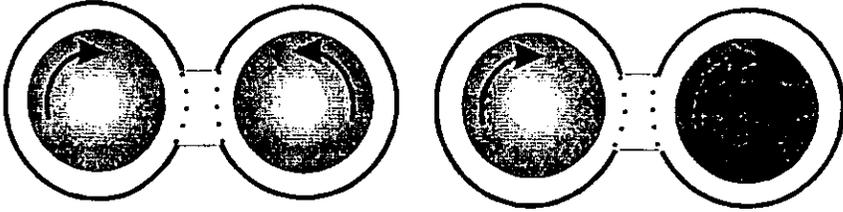


### 3.3.2 Clasificación de acuerdo al contacto entre los husillos<sup>9</sup>.

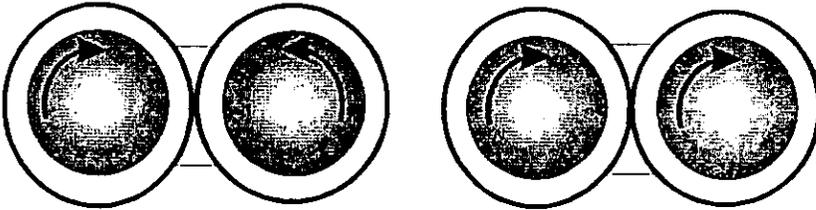
De acuerdo al contacto entre los husillos se tiene otra clasificación, esto es si los husillos están separados (no conjugados), tangenciales y conjugados. En el diseño de los conjugados se pueden dividir entre parcial y totalmente conjugados. Estos se muestran en la figura 3.2. Esto permite diferentes categorías cuando se consideran husillos co- y contra-rotatorios. Generalmente se consideran los separados y tangenciales dentro de los no conjugados.

Figura 3.2 Clases de contacto entre los husillos en extrusores de doble husillo<sup>8</sup>

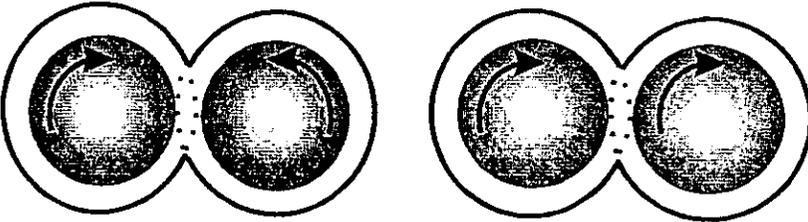
## a) Separados



## b) Tangencial



## c) Conjugados



También se pueden clasificar de acuerdo a la modularidad de los husillos ya sea que éstos contengan una uniformidad o que esté conformado de segmentos con distintos tipos de elementos en los husillos.

El objeto de este estudio es un extrusor de doble husillo contra-rotatorio totalmente conjugado, por lo cual la discusión tratará sobre la base de este sistema. Este sistema tiene

dos ventajas principales para la extrusión reactiva. La primera, es que los estrechos claros mecánicos dan alta resistencia al mezclado en retroceso. El mezclado en retroceso resulta en reactivos diluidos y a bajas velocidades de reacción. Es muy importante la tarea de las filetas autolimpiables de los husillos ya que siempre tiene material fresco y así evita problemas posteriores.

Una desventaja de este tipo de extrusores de doble husillo es la estrecha tolerancia de los equipos, lo cual hace que sean costos.

La salida teórica del sistema de extrusión dada por Janssen<sup>7</sup>:

$$Q_{th}=2NV$$

3.1

En donde N es la velocidad de rotación y V es el volumen de una cámara en forma de C. La presencia de los flujos fuga en el extrusor siempre da una salida real menor que la salida teórica. Janssen<sup>13</sup>, ha identificado cuatro de éstos tipos de huecos, los cuales se explican a detalle en el capítulo de modelado.

Janssen<sup>7</sup> desarrolló las expresiones de cada uno de éstos flujos. Estos flujos fuga son una combinación de flujos de arrastre provenientes del movimiento relativo de las dos superficies y la presión diferencial entre las dos cámaras que conecta. Muchos otros autores han hecho estudios empíricos de la salida, mezclado, y distribuciones de tiempo de residencia en extrusores de doble husillo plastificantes. Janssen parece ser el único investigador con un modelo razonable para el extrusor de doble husillo contra-rotatorio. Janssen<sup>7</sup> muestra que su modelo necesita refinamiento sobre todo para el procesamiento de sistemas reactivos.

### 3.4 EXTRUSORES COMO REACTORES DE POLIMERIZACIÓN<sup>7</sup>.

En los últimos años, el interés por usar los extrusores como reactores de polimerización se ha incrementado, debido a sus propiedades específicas además de su importancia industrial. Las ventajas de utilizar un extrusor en el proceso de polimerización son las siguientes.

- No utilizar, en el proceso de polimerización solventes o sólo en una pequeña cantidad: Por lo tanto, no requiere de pasos adicionales costosos de separación. Debido a la ausencia de solventes el proceso llega a ser mucho más eficiente desde el punto de vista energético. Finalmente, el proceso llega a ser más amigable al ambiente, lo cual es importante ya que las legislaciones cada vez son más estrictas en esta área.
- El proceso es continuo.
- El extrusor tiene un bombeo estable para medios altamente viscosos; esto garantiza una salida constante, la cual es vital para este tipo de operaciones como un reactor continuo.
- La superficie de intercambio de calor es relativamente grande, comparada con otros reactores. Esto se debe a que el funcionamiento es como un intercambiador; la homogenización térmica del producto es razonable.
- El extrusor tiene distribuciones de tiempo de residencia cerradas, lo cual es razonable para obtener productos de reacciones homogéneas. En el caso de una polimerización en masa, esto significa una distribución de peso molecular estrecha.
- El mezclado se puede ajustar a los requerimientos del proceso cambiando el diseño del husillo.
- La devolatilización del producto de reacción se remueve y se recicla a los componentes no reaccionantes, lo cual es posible en el extrusor.

Sin embargo, también hay restricciones en el uso de extrusores como reactores de polimerización y en el tipo de extrusores que pueden ser utilizados. Como el extrusor es un reactor con relativamente un flujo volumétrico grande, el tiempo de residencia promedio necesario debería ser corto. Por lo tanto, la cinética de reacción tiene que ser suficientemente rápida para ser un proceso económicamente factible. Además hay una limitación en el número de reacciones que se pueden llevar a cabo en un extrusor por el

calor de reacción y la viscosidad alcanzada. Si la entalpía de reacción es muy grande, el incremento de la temperatura es demasiado grande para ser controlada. Además la viscosidad del producto de reacción tiene que ser suficientemente alta para poder transportar el material.

### **3.5 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN REALIZADAS EN EL EXTRUSOR<sup>7</sup>**

Las reacciones de polimerización que se han llevado a cabo en el extrusor generalmente se dividen en cinco categorías.

- Polimerización en masa.
- Injerción o reacciones de funcionalización.
- Copolimerización entre cadenas.
- Acoplamiento o reacciones de ramificación.
- Reacciones de degradación.

En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos de estas reacciones, del punto de vista de un proceso tecnológico. Todas las reacciones puede dividirse en dos grupos principales, reacciones mono-componente y multi-componente. Cada categoría tiene sus propias características específicas las cuales son esenciales para los procesos de reacción.

En Janssen<sup>7</sup> se pueden encontrar los detalles acerca de estos tipos de reacciones.

Tabla 3.2 Reacciones realizadas en el extrusor<sup>7</sup>.

TIPO DE REACCIÓN	PRODUCTOS FINALES.
<b>Polimerización en masa</b> Condensación	Poliéterimida Poliésteres PET Poli(etilentereftalato) PBT Poli(butilentereftalato) Poliamida 6,6 Poliarilato
Adición	Poliuretano Poliamida 6 Polioximetileno PMMA Poli(metilmetacrilato de metilo) PBMA Poli(butilmetacrilato debutilo) Copolímeros acrílicos. Copolímeros metacrílicos. Copolímeros de estireno. Poliamidas solubles en agua.
Reacciones de injercción y Reacciones de funcionalización	Copolímeros injertados de estireno y anhídrido maleico Copolímeros injertados de poliolefinas y vinilsilanos Copolímeros injertados de poliolefinas, acrílicos y monómeros metacrílicos. Copolímeros injertados de EVA (etilen vinil alcohol) con ácido acrílico. Copolímeros injertados de poliolefinas y anhídrido maleico Halogenación de poliolefinas o EVA.
Formación de copolímeros.	Copolímeros de estireno reactivo y polímeros con amina, epoximercaptano, hidróxidos, anhídridos o grupos carboxílicos. Copolímeros de polipropileno injertado con anhídrido

	maleico y nylon 6
	Copolímeros de poliestireno y Copolímeros de poliolefinas de EVA injertados con metacrilatos y poliestirenos injertados.
Reacciones de acoplamiento.	Acoplamientos de PBT con diisocianatos y poliepoxiado o policarbodiimida Acoplamiento de PET con bis(2-oxazolona)
Reacciones de degradación	Degradación de polipropileno por calor. Degradación de PET con etilen glicol

### 3.6 DIAGRAMA DE INTERACCIONES DE EXTRUSIÓN REACTIVA.

Para el estudio de las interacciones entre los parámetros de reacción, dentro de un extrusor de doble husillo contra-rotatorio, se realizó un diagrama de extrusión reactiva <sup>7</sup>, figura 3.3.

En ésta se muestran las variables principales como velocidad del husillo, el flujo de salida, la temperatura de la pared y resistencia de la boquilla. La variable principal de la reacción es la concentración de los reactivos. Todos estos parámetros pueden ser controlados externamente. Todas las demás variables pueden ser afectadas sólo indirectamente con el cambio de las variables principales. Esto indica que, la salida está influenciada por los flujos fuga y la presión del dado, también está afectada por la restricción del dado y la viscosidad del material, es decir el flujo salida, la resistencia del dado, la viscosidad de la mezcla determina la presión del dado.

A continuación se explicarán algunas de las variables principales cómo son afectadas y su relación con las demás variables.

Más allá del flujo de salida, los flujos fuga están influenciados por la velocidad de rotación de los husillos así como por las superficies en contacto. Ambos, los flujos fuga y la velocidad de los husillos tienen influencia sobre el gradiente de presión entre las cámaras y por lo tanto el número de cámaras totalmente llenas. Este gradiente de presión también está afectado indirectamente por la viscosidad a través de los flujos fuga.

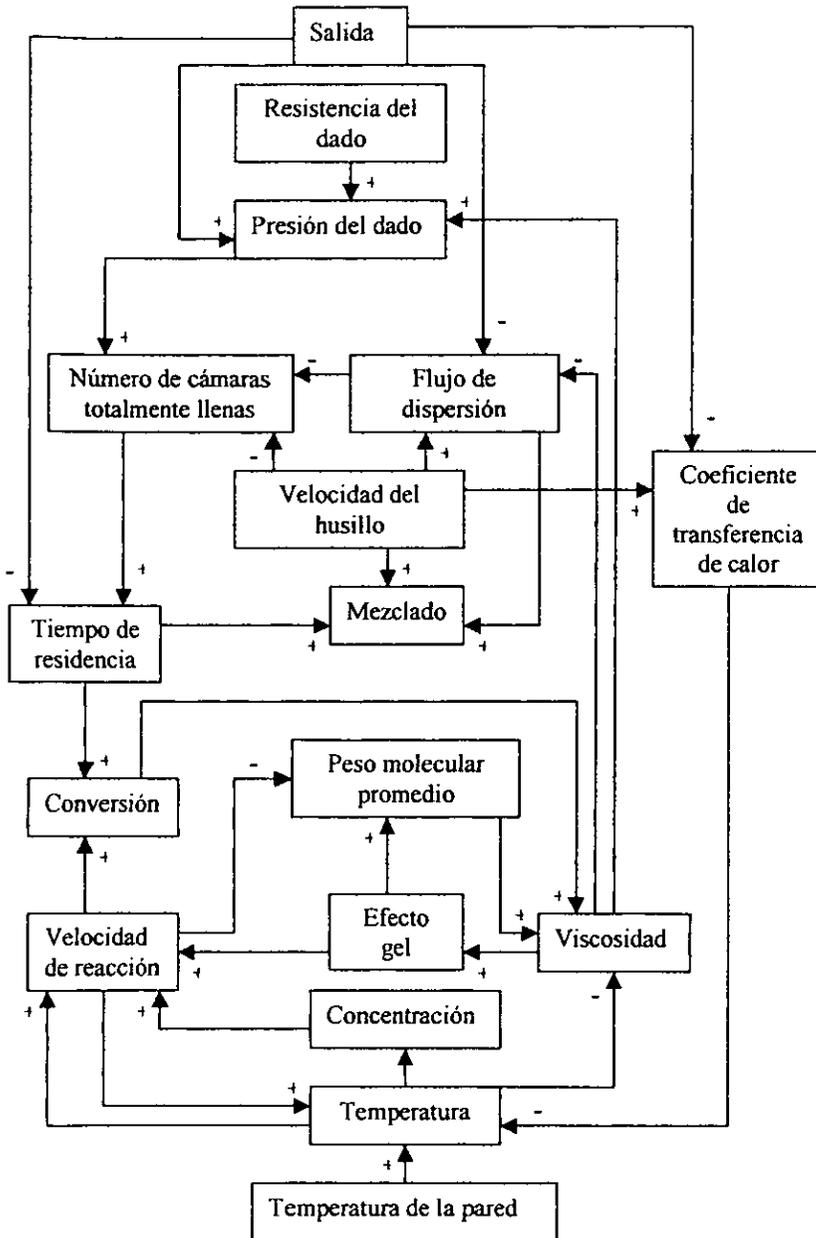
El tiempo de residencia, el cual es muy importante para la reacción, se determina por el número de cámaras totalmente llenas y el flujo total de salida. El mezclado también está afectado por la velocidad de los husillos y los flujos fuga.

La concentración, es una variable principal de la reacción. De cualquier manera, ésta puede ser afectada por la temperatura de la mezcla reactiva, la cual está influenciada por la temperatura de las paredes. También la temperatura de las paredes y de la mezcla se afectan por la velocidad de reacción así como por el coeficiente de transferencia de calor, el cual a su vez está influenciado por la velocidad del husillo y la salida.

El esquema muestra la relación de la mayoría de las variables en el proceso de extrusión reactiva, las flechas de unión entre ellas tienen un signo, lo cual indica si la variable está siendo afectada positiva o negativamente.

En este diagrama, una flecha con un signo positivo indica, que incrementando una variable aumentará la siguiente (ejemplo: aumentando la temperatura incrementará la velocidad de reacción) y una flecha con un signo negativo indica que incrementando una variable decrecerá la siguiente. En este diagrama, hay muchos lazos de interacción lo cual incrementando una variable afectará a muchas otras las cuales también compiten, por lo tanto el efecto neto será incierto.

Figura 3.3 Diagrama de interacciones en el proceso de Extrusión reactiva.



## CAPÍTULO 4

### MODELAMIENTO.

#### CONTENIDO.

- 4.1 Modelado de la extrusión reactiva.
- 4.2 Modelo del reactor segregado.
- 4.3 Modelo de aproximación al reactor ideal.
- 4.4 Ecuaciones de balance.
- 4.5 Descripción de variables y ecuaciones.

#### **4.1 MODELADO DE LA EXTRUSIÓN REACTIVA.**

Es necesario un modelo de extrusión reactiva para estudiar los efectos de los parámetros de operación del extrusor así como el producto de polimerización. En este capítulo, se discutirán dos aproximaciones para el modelado del proceso de extrusión reactiva.

#### **4.2 MODELO DEL REACTOR SEGREGADO.**

El modelo de reactor segregado, asume que el flujo está dividido dentro de paquetes de material, del cual cada paquete tiene un buen mezclado interno pero no se mezcla con otros paquetes. El tiempo de reacción de cada paquete está gobernado por la distribución de tiempos de residencia (DTR). La distribución del tiempo de residencia aumenta porque un poco del material toma un camino directo a través del reactor, por lo cual tiene un tiempo de residencia más corto, la mayoría del material que está en el reactor por aproximadamente el tiempo de residencia promedio, y otra parte de material toma otro camino el cual tiene un mayor tiempo de residencia. La DTR, también puede ser medida experimentalmente con el monitoreo de los efluentes del reactor después de un cambio en la entrada, o predecirse por algún modelo de flujo de fluidos.

La dificultad de utilizar el modelo del reactor segregado en un extrusor de doble husillo es que el flujo tiene que ser realmente segregado. El flujo está dividido dentro de cámaras en forma de C y cada una de éstas cámaras es relativamente independiente de las otras. Esto no es un flujo segregado y este modelo necesita una segregación a micro-escala.

Este modelo tiene muchas limitaciones, ya que requiere la DTR para las condiciones del dado (temperatura, concentración y velocidad de los husillos). La DTR puede ser medida o calculada. La medición de la DTR requiere una planta piloto y calcularla requiere un modelo de flujo complejo. Además de que el modelo no puede predecir las condiciones dentro del extrusor, y por lo tanto no puede predecir las oscilaciones del comportamiento.

Stuber<sup>5</sup> proporciona más detalles sobre el modelo.

### 4.3 MODELO DE APROXIMACIÓN AL REACTOR IDEAL.

Este modelo de aproximación ideal, aproxima cámaras en forma de "C" (figura 4.1) como reactores de tanque agitados continuos (CSTR's) y flujos fuga como entradas y salidas a los CSTR's respectivamente. La característica más importante de esta aproximación es la capacidad de predecir el flujo y las propiedades de polimerización a lo largo del extrusor. La figura 4.2 es un diagrama de bloques de las cámaras en el extrusor de doble husillo.

Figura 4.1 Esquema de una cámara en forma de "C" .

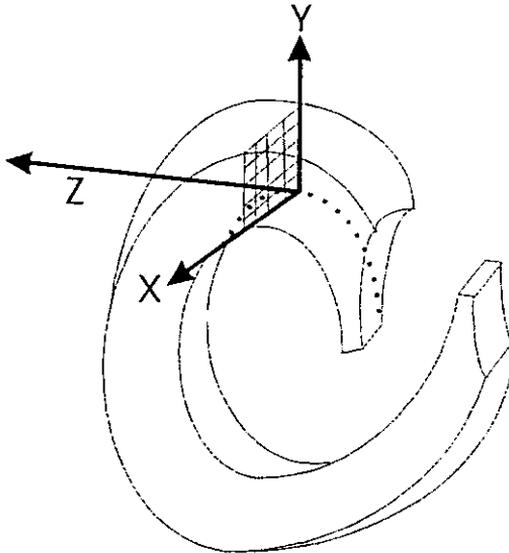
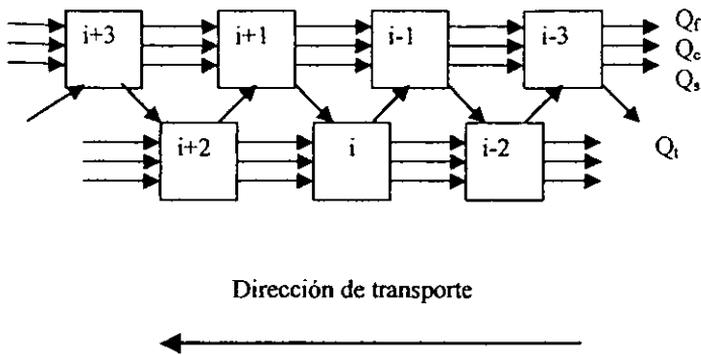


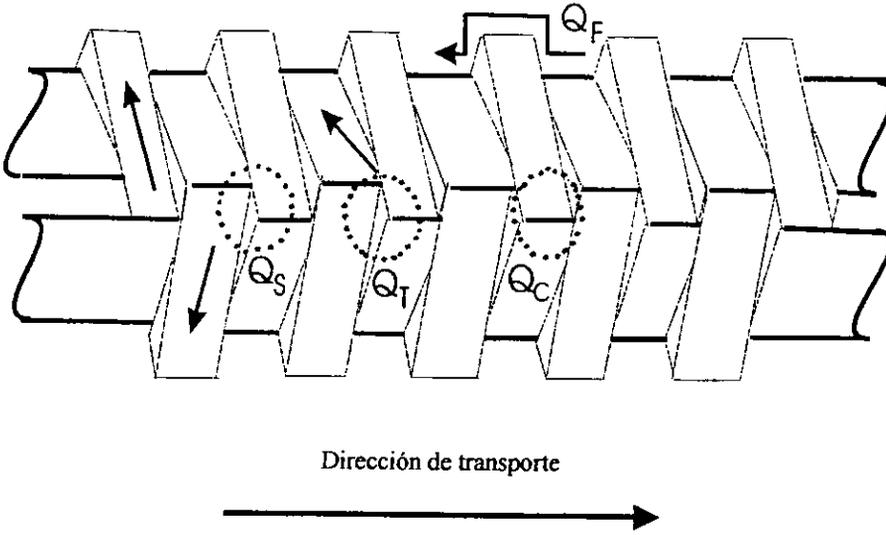
Figura 4 2. Diagrama de bloques de las cámaras del extrusor de doble husillo contra-rotatorio.



Janssen<sup>5</sup> desarrolló las ecuaciones de flujos fuga, para fluidos newtonianos en términos de las dimensiones físicas del extrusor así como las condiciones de operación. Las ecuaciones de fluidos newtonianos son un buen punto de inicio, pero los polímeros, aun las soluciones de polímeros diluidas, frecuentemente muestran comportamiento fuertemente no-newtoniano. Para el extrusor, la propiedad más importante no-newtoniana es el esfuerzo de corte en donde la viscosidad aparente decrece cuando aumenta la velocidad de corte. Las velocidades de corte pueden variar considerablemente con los flujos fuga debido al movimiento de las paredes y los flujos de presión. Janssen utilizó un fluido con esfuerzo de corte no reactivo en el extrusor de doble husillo y encontró el flujo de salida y el crecimiento significativo de la presión para un fluido newtoniano. Esta discrepancia es causada por las altas velocidades de corte en los flujos fuga y la baja viscosidad aparente de un fluido con bajo esfuerzo de corte el cual se incrementa con los flujos de retroceso.

Para entender mejor cada uno de los cuatro flujos fuga, un breve análisis de cada uno se describe posteriormente. Este análisis está referido a la sección de rotación junto con todas las variables pertinentes al modelo de aproximación ideal.

Figura 4.3 Flujos fuga en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio.



El flujo fuga de la fileta "Fligth": es el flujo sobre las filetas de los husillos producido por los flujos de presión y de arrastre. El análisis aproxima los huecos de las filetas como un ducto rectangular con el movimiento de una pared y un gradiente de presión impuesto. La ecuación resultante es:

$$Q_f' = (2\pi - \alpha)R \left\{ \frac{NS\delta}{2} + \frac{\delta^3(p' - p'^{-2})}{12B\eta'} \right\} \quad 4.1$$

Flujo fuga "Calender": es el flujo entre la parte superior de una fileta y el canal del otro husillo y es una combinación de los flujos de arrastre y de presión. La ecuación resultante es:

$$Q_c' = \frac{4}{3}(S-B) \left\{ N\pi(2R-H)\sigma + \frac{\sigma^3(p^i - p^{i-2})}{6\pi\eta' \left[ (2R-H) \frac{\sigma}{2} \right]^{0.5}} \right\} \quad 4.2$$

El flujo fuga lateral "Side": es el flujo entre el borde de entrada al engranaje de una fileta y el borde de salida de la otra fileta. La contribución del arrastre se encuentra fácilmente tomando la velocidad promedio en este hueco. La parte dependiente de presión es aproximada (por las complicaciones geométricas y los efectos entrada) al flujo a través del ducto rectangular. La ecuación resultante es:

$$Q_s' = \pi N(2R-H)(H-\sigma)(\varepsilon + \sigma \tan \psi) + (p^i - p^{i-2}) \frac{(H-\sigma)(\varepsilon + \sigma \tan \psi)^3 \cos^2 \psi}{12\eta'} \\ * \left\{ 1 - 0.63 \frac{(\varepsilon + \sigma \tan \psi) \cos^2 \psi}{H-\sigma} + 0.052 \left( \frac{(\varepsilon + \sigma \tan \psi) \cos^2 \psi}{H-\sigma} \right)^5 \right\} \quad 4.3$$

El flujo fuga "Tetrahedron": es el flujo de presión manejado a través de un hueco creado por las paredes de las filetas, ya que no son perpendiculares al fondo del canal del husillo. Este hueco tiene una forma de un tetraedro el cual es muy estrecho y largo en la mitad de la zona de conjugación o engranaje. El flujo en el hueco del tetraedro es muy importante porque es sólo de intercambio (mezclado) entre el material que está siendo transportado por el otro husillo. Janssen concluyó que el flujo es dominado por los efectos de entrada de material. Esta difícil tarea de introducir la complicada geometría, permite escribir las ecuaciones de balance para el cálculo de los flujos. Un análisis de regresión de algunas mediciones de los flujos de presión manejados a través de geometrías similares dan la siguiente ecuación:

$$Q'_i = 0.0054 \frac{(p' - p'^{-1}) \left(\frac{H}{R}\right)}{\eta^i} \left\{ \psi + 2 \left( \frac{\varepsilon + \sigma \tan \psi}{H} \right)^2 \right\} R^3 (p' - p'^{-1}) \quad 4.4$$

Es importante señalar que el extrusor utilizado en trabajos anteriores (Janssen<sup>5</sup>, Stuber<sup>5</sup> y Macosko<sup>4</sup>), al igual que este trabajo, tiene las siguientes características:

Extrusor de doble husillo Leistritz contra-rotatorio con auto-limpieza totalmente conjugado. El diámetro de los husillos es de 34mm, longitud del barril de 1.2 m, por lo que se tiene una relación L/D = 35.

En las ecuaciones anteriores (4.1 – 4.4) para calcular los cuatro flujos fuga, las variables R, S,  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ , y  $\psi$ , son las dimensiones dadas por Stuber<sup>5</sup> para el mismo extrusor.

Ahora que las ecuaciones de flujo conectan a los CSTR's, se han desarrollado muchas suposiciones necesarias para poder describir las condiciones dentro de los CSTR's así como las vecindades de los mismos, estas son las siguientes.

- Cámaras en forma de "C" homogéneas. El material puede ser no homogéneo debido a una mayor conversión, mayor incremento de material viscoso cerca de las paredes, pero la acción autolimpiable y los altos esfuerzos de corte darán un buen mezclado.
- Todas las cámaras están perfectamente llenas. Podría haber un punto en el extrusor en donde la contracción de volumen debido a la polimerización sea mayor que la diferencia de los flujos fuga. Esto es poco probable debido a la baja presión que se generaría.
- La configuración uniforme en el extrusor. Esta es la configuración normal, pero condiciones no uniformes podrían ser manejadas modificando las dimensiones de los flujos fuga para las cámaras afectadas.
- Temperatura de las paredes uniforme.

Notar que el modelo inicial es para fluidos newtonianos. La viscosidad cambia con la temperatura, conversión, y peso molecular (ie.  $\eta = \eta(T, c, MW)$ ).

Las ecuaciones de balance para la aproximación del reactor ideal de la  $i$ -ésima cámara se muestran a continuación.

4.4 ECUACIONES DE BALANCE.<sup>5</sup>

4.4.1 Ecuaciones de flujo.

$$Q_3^i = Q_f^i + Q_c^i + Q_s^i \quad 4.5$$

$$Q_{entrada}^i = Q_{delantero}^{i-1} = Q_{mecanico}^{i-1} - Q_{fugas}^{i-1} = 2NV^{i-1} - Q_t^{i-1} - Q_3^{i-1} \quad 4.6$$

$$Q_{salida}^i = Q_{delantero}^i + Q_3^i = 2NV^i - Q_t^i \quad 4.7$$

4.4.2 Ecuación de balance de masa.

$$\frac{d(V^i \rho^i)}{dt} = Q_{entrada}^i \rho^{i+1} + Q_3^{i+1} \rho^{i+1} - Q_{salida}^i \rho^i \quad 4.8$$

4.4.3 Ecuación de balance de masa por componente.

$$\frac{d(V^i x^i)}{dt} = Q_{entrada}^i x^{i-1} + Q_3^{i+1} x^{i+1} - Q_{salida}^i x^i + V^i vel_{gen,x}^i \quad 4.9$$

En donde x es cualquier componente.

4.4.4 Ecuación de balance de calor.

$$\frac{d(V^i \rho C_p T^i)}{dt} = Q_{entrada}^i \rho^{i-1} C_p T^{i-1} + Q_3^{i+1} \rho^{i+1} C_p T^{i+1} - Q_{salida}^i \rho^i C_p T^i + V^i \Delta H_p K_p Mom^i \lambda_0^i + UR(S-B)(2\pi - \alpha)(T_{pared} - T^i)$$

Las ecuaciones anteriores (4.5 – 4.10) desarrolladas por Janssen y utilizadas por Stuber<sup>5</sup> quien obtuvo buenos resultados, se toman para este trabajo de manera similar, teniendo como cambio principal la incorporación de una cinética distinta.

Todas las ecuaciones de balance son aproximadas a un estado estacionario, en la ecuación 4.9 se incluyen todas las ecuaciones cinéticas de momentos, discutidas en el capítulo dos, las cuales se resuelven de manera individual, para el cálculo de los pesos moleculares promedio numeral y ponderado.

Las cámaras al final del husillo del extrusor son similares a la ecuación de flujo fuga estándar, la siguen pero no exactamente. Para estas cámaras se hicieron las siguientes suposiciones:

$$Q_1^1 = 0 \quad 4.11$$

$$Q_3^2 = Q_3^3 \quad 4.12$$

$$Q_3^{n+1} = Q_3^n \quad 4.13$$

Las ecuaciones de los flujos fuga 4.1 a 4.5 todas están escritas en términos de los flujos manejados de arrastre y de presión. Se pueden escribir ecuaciones simplificadas en términos de la velocidad del husillo  $N$ , la viscosidad  $\eta^i$ , y las presiones,  $p^i$ ,  $p^{i-1}$  y  $p^{i-2}$ , junto con tres constantes que relacionan a la geometría del extrusor,  $Q3A$ ,  $Q3B$ , y  $QTB$ . Donde  $Q3A$  es una constante la cual combina todos los términos de flujo por arrastre (excepto la velocidad del husillo) de la fileta "calender", y flujos fuga laterales.  $Q3B$  es una constante, la cual combina todos los términos de flujo de presión manejados (excepto la viscosidad) de la aleta, kalender, y flujos fuga laterales.  $QTB$  es una constante, la cual combina todos los términos de flujo de presión manejados (excepto la viscosidad) de los flujos fuga del tetraedro. La unión de las ecuaciones escritas en términos de estas constantes son:

$$Q_3^i = (Q3A)N + \frac{Q3B(p^i - p^{i-2})}{\eta^i} \quad 4.14$$

$$Q_i^i = \frac{QTB(P^i - P^{i-1})}{\eta^i} \quad 4.15$$

La ecuación 4.5 del balance de masa dada, puede ser re-escrita desarrollando un balance de flujo neto hacia adelante de cualquier sección transversal. Esta nueva ecuación es la 4.16

$$\begin{aligned} \text{Velocidad de flujo} &= Q_{\text{entrada}}^{i+1} \rho^i - Q_3^{i+1} \rho^{i+1} \\ \text{másico} &= (2NV^i - Q_i^i - Q_3^i) \rho^i - Q_3^{i+1} \rho^{i+1} \end{aligned} \quad 4.16$$

Las ecuaciones 4.14 y 4.15 se sustituyen en la ec 4.16 desarrollando un balance de velocidad de flujo másico hacia delante para cada CSTR excepto para el primero (en donde la presión se fija con la presión de alimentación). Si la presión de alimentación, la velocidad del husillo, las viscosidades y las constantes del extrusor son conocidas, todas las ecuaciones de balance de velocidad de flujo másico generan una matriz de banda de ancho cuatro dando por resultado la presión en todos los CSTR's. Conociendo el perfil de presiones, los flujos fuga por lo tanto son conocidos, éstos se utilizan en la ecuación de balance por componente para resolver las propiedades de polimerización. Para sistemas de flujo reactivo la viscosidad está cambiando a lo largo del extrusor, así que la presión y las ecuaciones de balance de flujo tienen que ser resueltas simultáneamente con las ecuaciones de balance de componente y temperatura 4.9 y 4.10.

El mayor problema con las ecuaciones de balance de flujo discutidas en este punto es que están escritas para un fluido newtoniano. La mayoría de los polímeros se comportan como fluidos no-newtonianos. Para incorporar el comportamiento no newtoniano dentro de las ecuaciones de flujo, las ecuaciones 4.14 a 4.16 serán utilizadas exactamente con la ayuda de los trabajos hechos por Macosko<sup>4,17</sup>, para obtener datos de viscosidad, así como el valor de la constante cinética, los cuales ya fueron descritos en el capítulo dos.

#### 4.5 DESCRIPCIÓN DE VARIABLES Y ECUACIONES.

En el capítulo 2 se explica la cinética y reología empleada para este trabajo. Respecto a la viscosidad empleada, se deja abierta la opción de poder utilizar otras formulaciones para poliuretano como las publicadas en el libro de Macosko<sup>17</sup>.

Los valores de las tres constantes  $Q3A$ ,  $Q3B$  y  $QTB$ , se obtienen primeramente por Janssen<sup>5</sup> con los siguientes valores 0.052, 4.99 y 51.1 respectivamente, pero estos valores son para un fluido newtoniano. Posteriormente Stuber<sup>5</sup> ajusta estos valores ya que utiliza un fluido no-newtoniano, teniendo buenos resultados con los siguientes valores:  $Q3A=0.025$ ,  $Q3B=80$  y  $QTB=1$ . Como los valores de viscosidad cambian de un trabajo a otro, es necesario también ajustar los valores de estas constantes utilizadas en este trabajo.

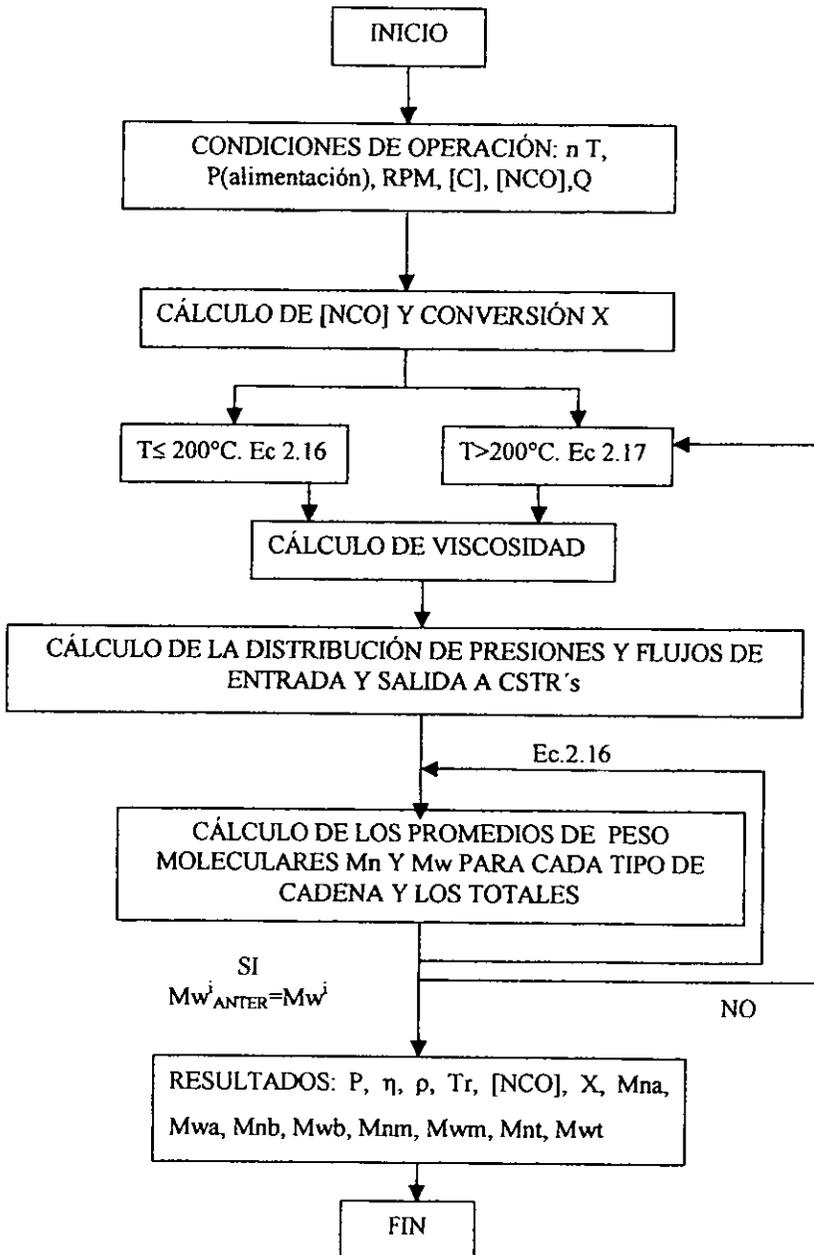
Es muy importante tener un buen valor para la constante cinética, ya que como todas las ecuaciones cinéticas de momentos dependen de ésta, puede causar alteraciones en muchas otras variables. En el trabajo de Allain y Macosko<sup>4</sup> análogo a éste utilizan una cinética más simple, por lo que al desarrollarse las ecuaciones de momentos en este trabajo e incorporarlas dentro del extrusor, la parte cinética se vuelve muy delicada.

Las ecuaciones 4.1 a 4.4 para el cálculo de los flujos fuga en términos de la geometría del extrusor, se simplifican en la ecuación 4.5, ésta a su vez puede calcularse con la ayuda de los parámetros geométricos  $Q3A$ ,  $Q3B$  y  $QTB$  al igual que el flujo fuga tetrahedron. Con esta simplificación es fácil calcular los flujos de entrada y salida a cada CSTR ec. 4.6 y 4.7.

En la ecuación de balance de masa por componente 4.9, la cual involucra todas las ecuaciones cinéticas de momentos, para el cálculo de los promedios en numeral y ponderado, para cada tipo de cadena así como para el total. Se resuelve mediante una matriz tridiagonal. Todas las ecuaciones de balance se aproximan a un estado estacionario, por lo que las derivadas son cero.

Para entender mejor la secuencia de cálculo se presenta el algoritmo de cálculo figura 4.4.

Fig. 4.4 Algoritmo de cálculo.



## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS Y ANÁLISIS.**

#### **CONTENIDO.**

##### **5.1 Resultados**

###### **5.1.1 Programa.**

##### **5.2 Análisis de resultados.**

###### **5.2.1 Simulación.**

##### **5.3 Conclusiones y recomendaciones.**

## 5.1 RESULTADOS

### 5.1.1 Programa de simulación.

El programa de simulación para el proceso de extrusión reactiva, en un extrusor de doble husillo contra-rotatorio desarrollado en el lenguaje de programación Fortran, tiene las siguientes condiciones de operación pre-establecidas.

- En base a las dimensiones del extrusor, genera 180 cámaras en forma de "C", por lo que para efectos de cálculos se pueden modelar 181 cámaras como máximo.
- Temperatura = 200°C
- Presión de alimentación = 15 psig
- Concentración de grupos isocianatos = [0.005] y de catalizador = [0.00006]
- Revoluciones por minuto = 26
- Flujo de alimentación = 40 g/cm<sup>3</sup>
- Volumen de una cámara o CSTR = 1.169 cm<sup>3</sup>

Todos los valores de las variables anteriores tienen la opción de ser cambiados externamente, además de dejar una opción para poder ajustar el peso molecular con un factor que modifica directamente el valor de la constante cinética, la cual es utilizada en las ecuaciones de momentos, esto es considerando que se puedan tener valores de datos experimentales.

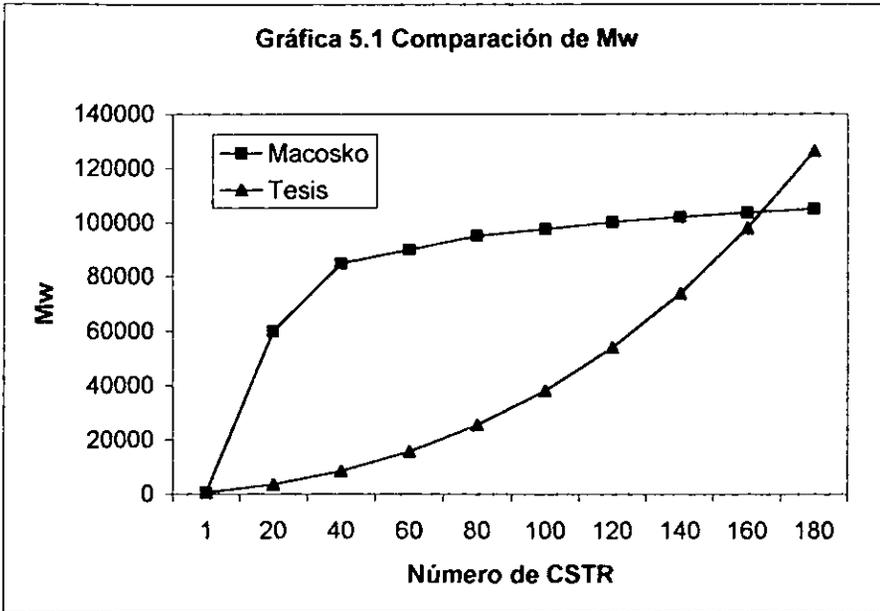
Los factores geométricos Q3A, Q3B y QTB, los cuales están involucrados en el cálculo de la presión para cada CSTR, fueron ajustados ya que los reportados en los trabajos anteriores de Janssen<sup>5</sup> y Stuber<sup>5</sup> son: en el primer caso para fluidos newtonianos y el segundo para polimetacrilato de metilo, en donde los cambio de viscosidad y presión son considerables, y estos factores son función de estas dos variables (P,  $\eta$ ).

Obviamente todas las variables tienen limitaciones en cuanto a su intervalo de variación, las cuales serán discutidas en su momento.

El programa muestra un resumen en pantalla de los valores de las principales variables de interés, pero también genera un archivo llamado datos.txt, para almacenar toda la información de las principales variables.

## 5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En las dos primeras gráficas se hace una comparación con el trabajo desarrollado por Macosko<sup>4</sup>. Posteriormente se muestran las gráficas obtenidas con el cambio de las variables principales de proceso.

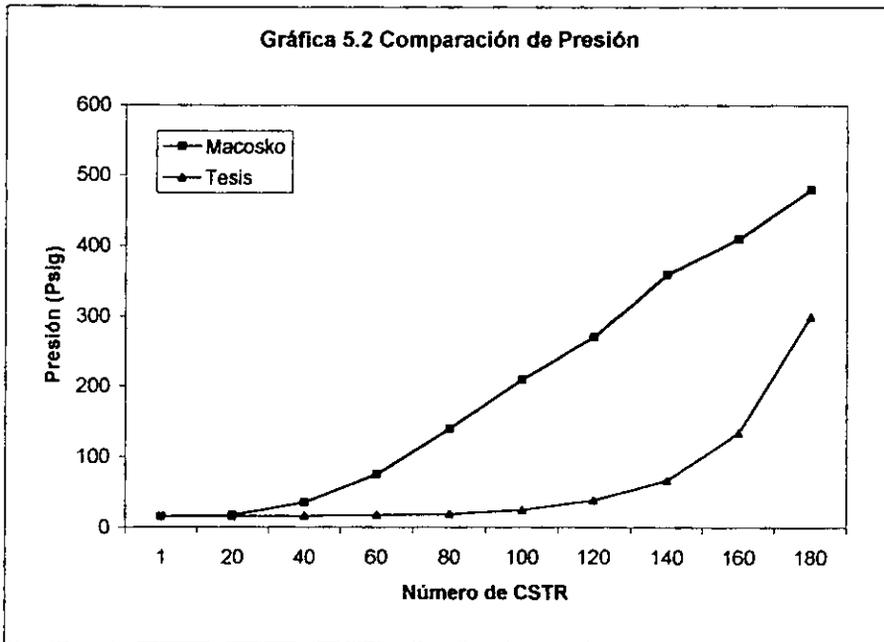


En la gráfica 5.1 se hace una comparación con el trabajo publicado por Allain y Macosko<sup>4</sup> en 1991, en donde se basa en una cinética más simple, las condiciones de operación en ambos casos son:

$T = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{RPM} = 26$ ,  $Q = 40 \text{ g/cm}^3$  y bajos niveles de catalizador.

Macosko presenta un rápido desarrollo del peso molecular en los primeros 40 CSTR's pero después el peso molecular cambia muy poco, a diferencia de este trabajo en donde siempre se tiene la misma tendencia ascendente, las últimas etapas de ambos casos los valores son cercanos. Es importante resaltar que en los procesos de polimerización por etapas, el incremento del peso molecular siempre es ascendente y tiene un mucho mayor desarrollo al final del proceso.

En la gráfica 5.2 se comparan los resultados de la presión entre nuestro modelo y el de Macosko<sup>4</sup>, a las mismas condiciones de operación, los resultados de Macosko presentan un incremento lineal llegando a una mayor presión, en este trabajo el cambio de presión en las primeras etapas es muy pequeño. Esto es por la dependencia de viscosidad y densidad en donde a las condiciones de operación establecidas, se tienen valores bajos.

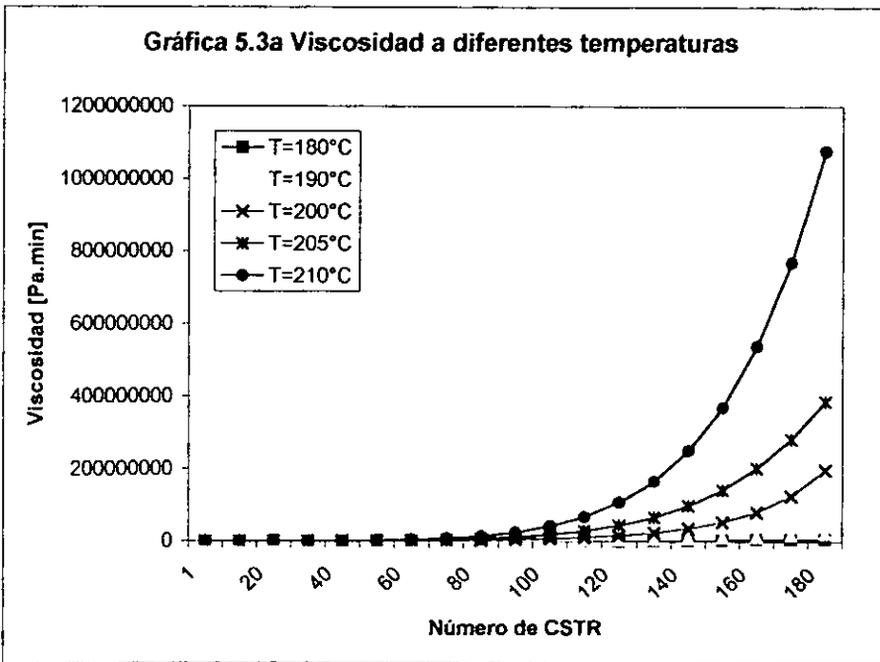


### 5.2.1 Simulaciones.

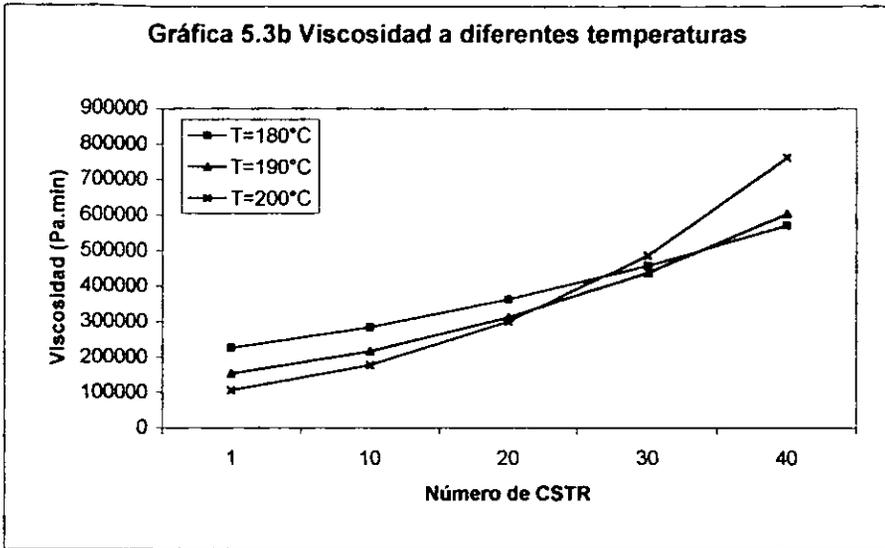
Las siguientes gráficas muestran el alcance y las limitaciones del programa, con el cambio de las principales variables de proceso.

Empezaremos analizando el cambio de viscosidad a diferentes temperaturas como se muestra en la gráfica 5.3.

Es importante ver que la ecuación 2.16 para la viscosidad, la cual involucra a la conversión de grupos isocianatos  $X$ , así como también predice un punto de gelación  $C_g$  a  $X=0.7$ , se utiliza sólo hasta una temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$ , en donde la conversión alcanzada es aproximadamente  $X=0.6$ . Esto se debe a que temperaturas mayores de  $200^{\circ}\text{C}$  la viscosidad cambia bruscamente hasta indeterminarse, lo cual afecta directamente a la presión y flujos, pero no al peso molecular, ya que en éste no se considera la formación de un punto de gelación. A temperaturas superiores de  $200^{\circ}\text{C}$  se utiliza la ecuación 2.17 para evitar los problemas de la formación del gel.



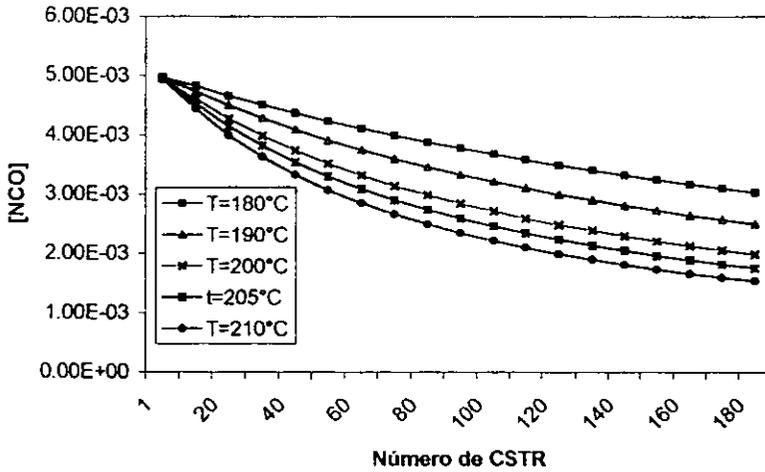
Se hace una ampliación de las primeras etapas para poder hacer el análisis.



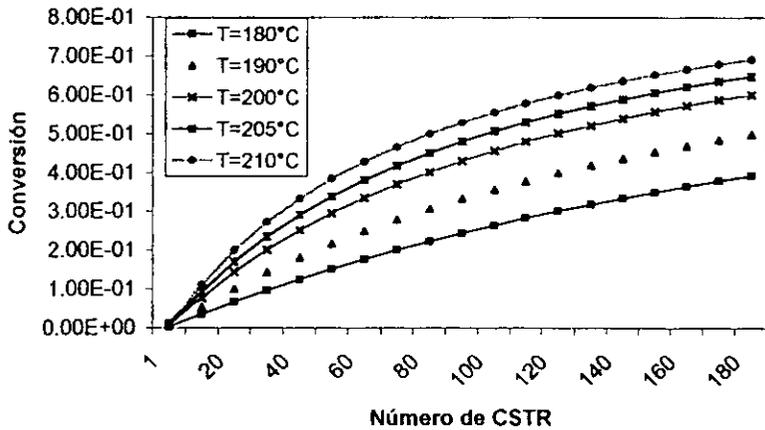
La gráfica 5.3b sólo muestra tres valores de temperatura. Esto se debe a que el cálculo de la viscosidad a estas temperaturas se hizo con la ecuación 2.16, ya que a temperaturas superiores se utiliza la ecuación 2.17, en donde los valores iniciales son muy bajos, por lo cual no se grafican junto con éstas ya que tampoco se podrían ver los cambios de la viscosidad por la escala. Como se puede observar en esta gráfica, a mayor temperatura la viscosidad inicial disminuye, pero conforme avanza en el extrusor la viscosidad a mayor temperatura alcanza mayores valores como se puede ver en la gráfica 5.3a, en donde se incorporan los valores de viscosidad a temperaturas superiores a 200°C.

Las siguientes gráficas muestran la variación de la concentración, conversión y densidad a diferentes temperaturas, manteniendo todas las demás variables constantes, en los siguientes valores: revoluciones por minuto = 26, concentración de grupos isocianatos = [0.005], concentración de catalizador = [0.00006], flujo de alimentación  $Q=40$  g/min y presión de alimentación = 15 psig.

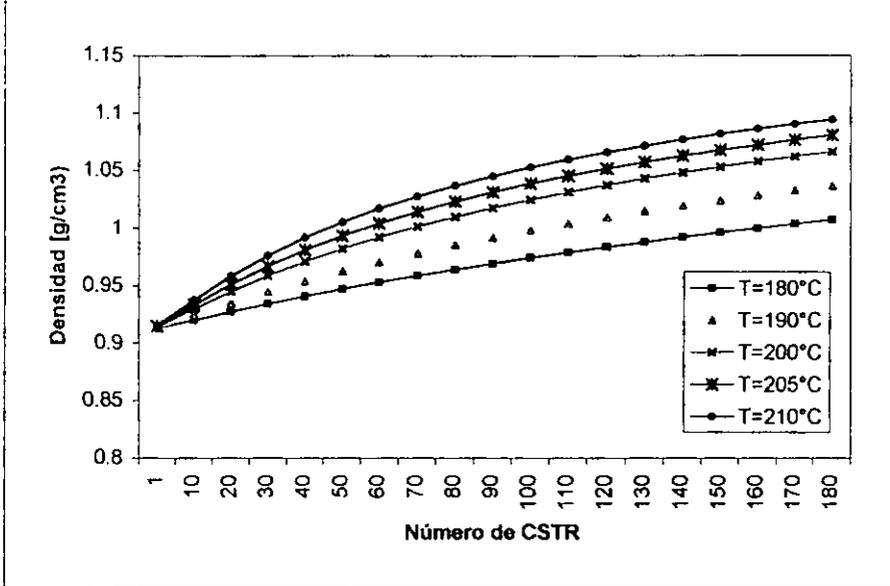
**Gráfica 5.4 Variación de la concentración de isocianatos a diferentes temperaturas**



**Gráfica 5.5 Variación de la conversión a diferentes temperaturas**

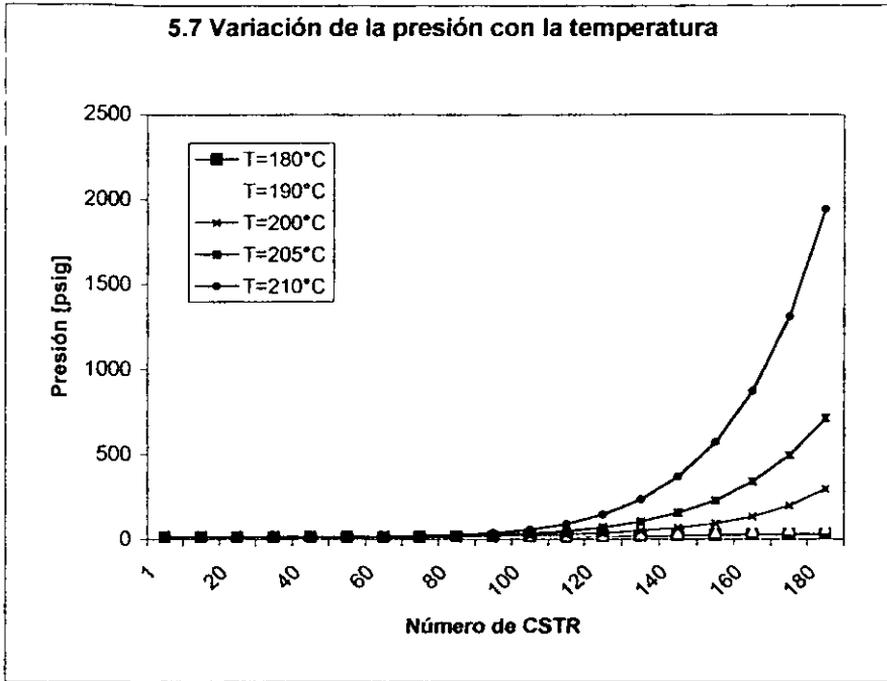


Gráfica 5.6 Densidad a diferentes temperaturas.



Con el incremento de la temperatura, la concentración de grupos isocyanatos, como se en la observa en la gráfica 5.4, disminuye más rápido y, por consiguiente, a mayor temperatura alcanzan mayores niveles de conversión como se muestra en la gráfica 5.5. Como la ecuación de densidad es función de la conversión de grupos isocyanatos, la densidad también aumenta con la temperatura (ver gráfica 5.6).

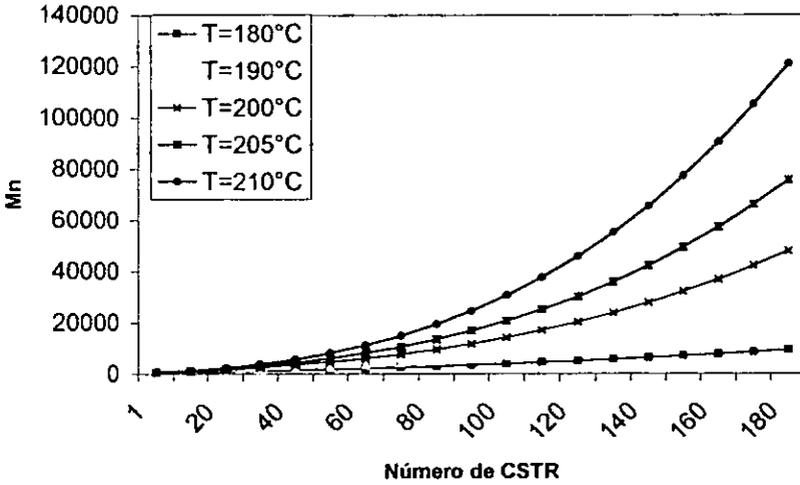
Se sabe que para poder calcular el cambio de presión a lo largo del extrusor se necesitan valores de viscosidad y de densidad, los cuales son afectados por la temperatura, como se mostró con las gráficas anteriores. También la presión involucra factores geométricos, los cuales fueron ajustados para obtener valores cercanos a la realidad y que tengan significado físico, además de haber hecho una comparación con el estudio de Macosko<sup>4</sup>, obteniendo los siguientes resultados mostrados en la gráfica 5.7.



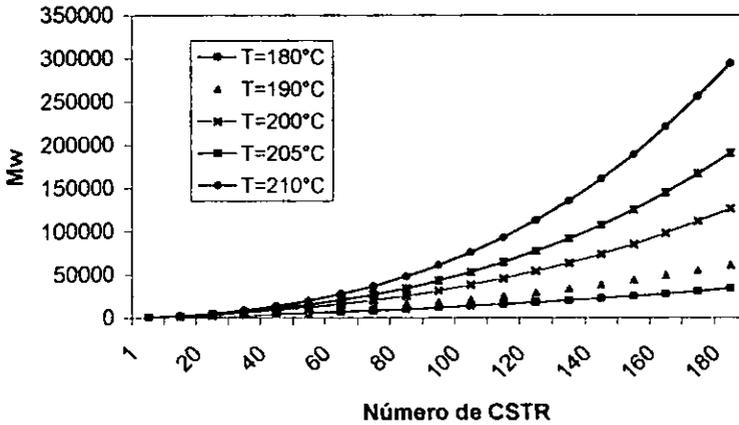
En la gráfica anterior se observa la sensibilidad de la presión con la temperatura, lo cual es ocasionado por las variables involucradas (densidad y viscosidad), las cuales en su respectivo análisis también son muy sensibles a los cambios de temperatura. Hay que considerar que en este caso se hizo una simulación preliminar, en donde no se consideran las limitaciones del equipo o los problemas de operación, por lo que sería interesante ver a qué condiciones de operación ya los resultados no tienen ningún significado físico y se alejan totalmente de la realidad.

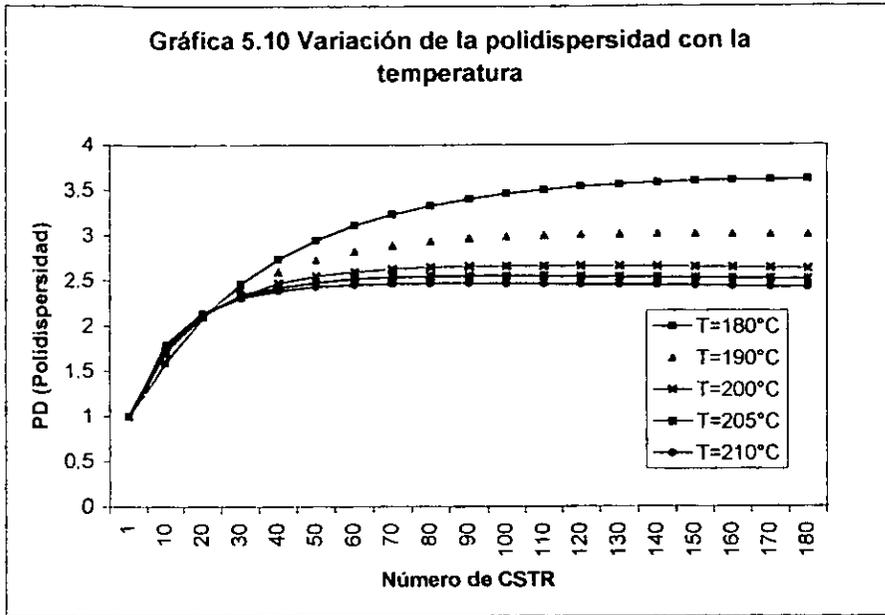
Los valores de peso molecular promedio en peso y número son de gran importancia en todos los procesos de polimerización, ya que son los principales indicadores de haber obtenidos buenos resultados tanto experimental como teóricamente, así como la polidispersidad de los mismos. En las gráficas 5.8, 5.9 y 5.10 se analizará el comportamiento de estas variables con el cambio de temperatura.

**Gráfica 5.8 Variación del peso molecular promedio en número con la temperatura**



**Gráfica 5.9 Variación del peso molecular promedio en peso con la temperatura**





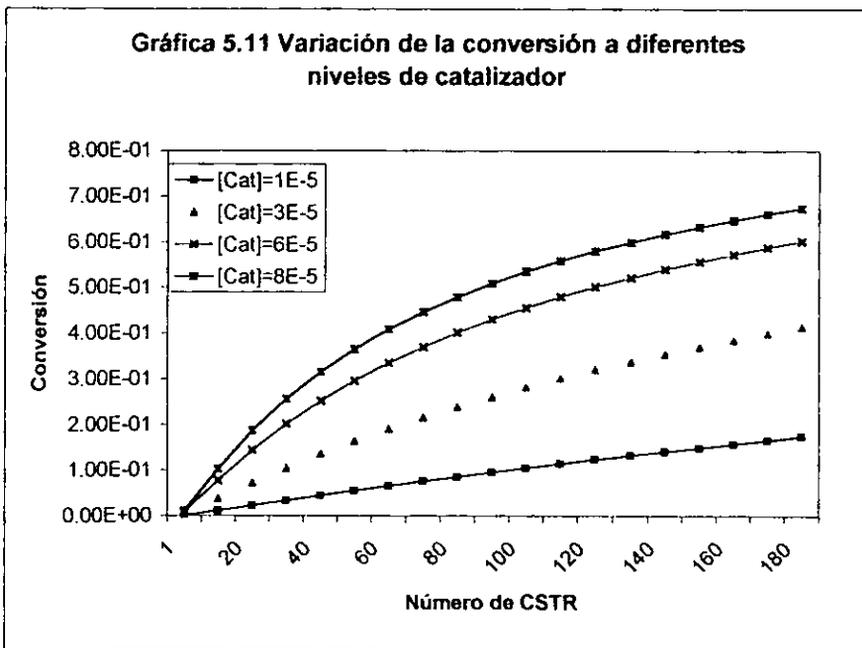
Como se indicó en el capítulo dos, para el cálculo del peso molecular promedio en peso y número se consideran la formación de tres tipos de cadenas A, B y M, en donde para el cálculo del peso molecular promedio en peso y número totales son la suma de todos los tipos de cadenas, los cuales son los que se utilizan en las gráficas de 5.8 a 5.10.

Se consideran aceptables los valores de peso molecular promedio en peso y número, ya que al ser comparado con otros trabajos como el la gráfica 5.1 no están tan alejados, considerando que el trabajo de Macosko<sup>4</sup> es teórico experimental. En las gráficas 5.8 a 5.10 se muestra la variación de  $M_w$  y  $M_n$  (promedios) así como la polidispersidad, observando que a mayor temperatura aumentan  $M_w$  y  $M_n$ . Esto es provocado por la constante de velocidad cinética utilizada en las ecuaciones de momentos ya que es del tipo de Arrhenius, la cual también aumenta su valor al incrementar la temperatura.

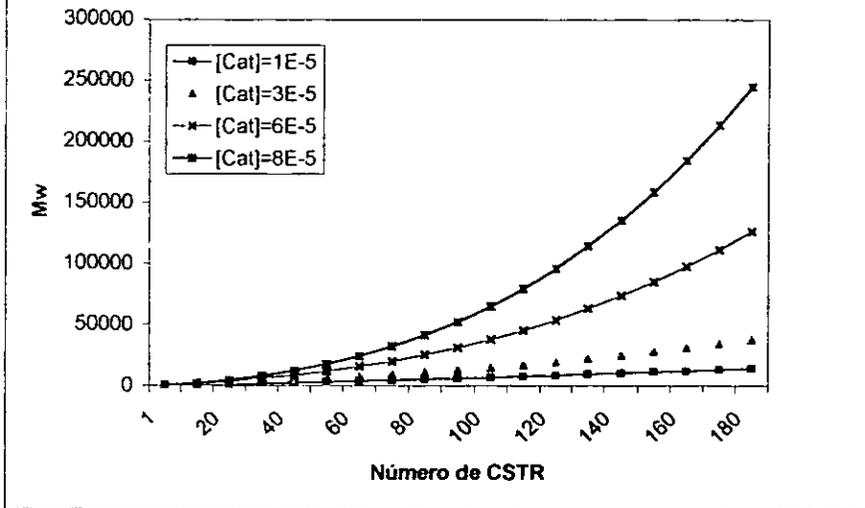
Es importante resaltar que en los procesos de polimerización por etapas el incremento del peso molecular siempre es ascendente, teniendo el mayor incremento del peso molecular al final de la polimerización. Macosko<sup>4</sup> muestra una gráfica teórica para la misma formulación empleada, utilizando un método estadístico llamado recursivo, en donde también tiene la misma tendencia ascendente.

La selección del catalizador es muy delicada así como la concentración utilizada, ya que al utilizar un extrusor como reactor de polimerización, éste maneja un flujo volumétrico relativamente grande, en donde la cinética de reacción tiene que ser lo suficientemente rápida para ser un buen proceso así como económicamente factible.

En las gráficas 5.11 y 5.12 se muestra la influencia de la concentración del catalizador en la conversión de grupos isocyanatos y en Mw.



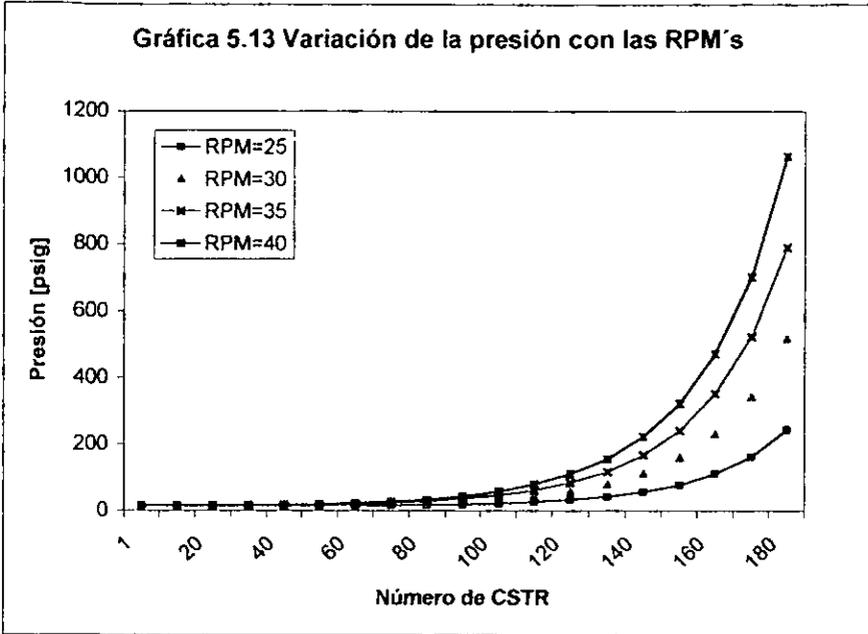
**Gráfico 5.12 Variación de Mw a diferentes niveles de catalizador**



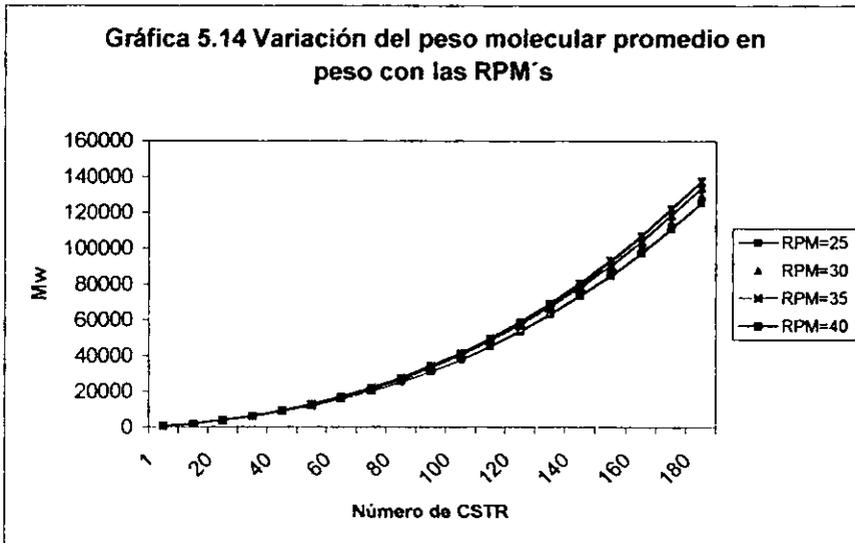
Como se puede observar la concentración del catalizador es muy importante, para obtener buenos valores de conversión así como de peso molecular, ya que la constante cinética involucra la concentración de catalizador y ésta es utilizada en el cálculo de la conversión así como en las ecuaciones cinéticas y de momentos. Todas las demás variables se mantuvieron constantes, en los siguientes valores:  $T=200^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{inicial}}=15$  psig,  $\text{RPM}'s = 26$ ,  $Q=30$   $\text{g}/\text{cm}^3$ . Los límites máximo y mínimo permisibles de catalizador fueron  $[0.00001]$  hasta  $[0.00008]$ , ya que al salir de este intervalo ocurrían errores de desbordamiento. No se pudo detectar el origen de la falla.

Otra variable muy importante dentro del proceso de extrusión, es la velocidad de giro de los husillos, ya que variables como la presión y el flujo total manejado son función de ésta. Observemos las gráficas 5.13 y 5.14.

Gráfica 5.13 Variación de la presión con las RPM's



Gráfica 5.14 Variación del peso molecular promedio en peso con las RPM's



Como se muestra en la gráfica 5.14 el incremento de presión al aumentar la velocidad de giro de los husillos (RPM's) es muy grande, lo cual puede marcar una limitación de equipo y el programa después de determinados valores alejarse cada vez más de la realidad. Respecto a la gráfica 5.14 la variación de  $M_w$  al aumentar la velocidad de giro, aumenta pero muy poco ya que sólo modifica los flujos de entrada y salida a los CSTR's, siendo este cambio muy pequeño.

### 5.3 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Los objetivos planteados fueron alcanzados, ya que al incorporar las ecuaciones cinéticas de momentos para el cálculo de los promedios de peso molecular peso y número arrojaron resultados aceptables. Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de viscosidad dan buenos resultados y esto es muy importante ya que cuando se está modelando flujo la viscosidad es la propiedad más importante.

El programa de simulación para un extrusor de doble husillo contra-rotatorio, para producir poliuretano lineal, relaciona las principales variables dentro del proceso de extrusión reactiva, obteniendo así una poderosa herramienta para poder entender mejor a este proceso con la modificación de variables, así como obtener una gran cantidad de información rápidamente, en donde gracias a ésta se pueden mejorar procesos dando las condiciones de operación más adecuadas y haciéndolos más factibles económicamente.

Gracias a este trabajo se tiene un avance dentro de la simulación del proceso de extrusión reactiva, para poliuretano lineal, junto con otros como los de Stuber<sup>5</sup> y Janssen<sup>7</sup>.

Es difícil obtener información para hacer mejores comparaciones, principalmente de peso molecular, ya que los métodos más utilizados para su cálculo son los estadísticos, como el llamado recursivo o Macosko-Miller.

Este trabajo se considera un inicio para trabajos posteriores, en los que deben considerarse más variables del equipo y proceso, así como ampliar la cinética, para poder obtener resultados más cercanos a la realidad. Se proponen algunas recomendaciones las cuales se muestran a continuación.

Obviamente el programa tiene sus limitaciones, como ya se mencionó en la parte de análisis, en donde se proponen las siguientes recomendaciones:

- Ampliar la parte cinética para un sistema no estequiométrico, así como considerar la formación de más productos como alofanatos, biuretas, aminas, etc.
- Considerar la formación de un gel modelando ahora todos los efectos que éste ocasiona.
- Considerar un sistema no isotérmico.
- Involucrar diferentes configuraciones de los husillos.
- Trabajar conjuntamente la parte teórica y experimental, para así poder hacer ajustes posteriores y llegar a mejores resultados.

**APÉNDICE**

PROGRAM CONTRA

C EN ESTE PROGRAMA SE DESARROLLA EL MODELADO DEL PROCESO DE EXTRUSION  
 C REACTIVA EN UN EXTRUSOR CONTRA-ROTATORIO PARA POLIURETANO

C ESCRITO POR RENE O. VARGAS AGUILAR PARA SU TESIS DE LICENCIATURA  
 C DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNAM REALIZADA EN EL INSTITUTO  
 C DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES IIM.

C EN ESTE PROGRAMA EL USUARIO DEBE DE PROPORCIONAR  
 C CONSTANTES DE FLUJO, CINETICAS E ITERATIVAS.  
 C ASI SE LLAMARA LA SUBROUTINA APROPIADA PARA RESOLVER EC'S. DE  
 C BALANCE.

C EL PARAMETRO ID ES EL NUMERO MAXIMO DE CSTRS PARA SER MODELADOS.  
 C EL PARAMETRO ID DEBE SER EL MISMO EN TODAS LAS SUBROUTINAS.

```

PARAMETER (ID=181)
REAL CAT,CISO
REAL RK
REAL*8 AL2,AL1,AD,AU1,B
DIMENSION X(ID),Y(ID)
DIMENSION AMNA(ID),AMWA(ID),ZPA(ID),AMNB(ID),AMWB(ID),ZPB(ID),
@ AMNM(ID),AMWM(ID),ZPM(ID),AMNT(ID),ZPT(ID)
COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
COMMON/OUTN/RPM,NOUT,DIEMAS,PDIE,DIE
COMMON/LEAK/VOL,VOLINV,FMECH,QT,B,Q3B,Q3A,Q3AR,SHEARF
COMMON/FLOW/PFEED,P(ID),QDIE,Q3(ID+1),QT(ID),QIN(ID),QOUT(ID)
COMMON/PROP/FEED(9),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),AMWT(ID),VISM(ID)
COMMON/PDAT/PU0A(ID),PU1A(ID),PU2A(ID),PU0B(ID),PU1B(ID),
@ PU2B(ID),PU0M(ID),PU1M(ID),PU2M(ID),PCO(ID),RCO(ID),PSO(ID)
COMMON/RDAT/RK
COMMON/MTRX/AL2(ID),AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID)
COMMON/ASET/PCOGSS(ID),PCODEL(ID)
  
```

C ESTA SECCION DE CONSTANTES ASI COMO DE ALIMENTACIONES.

```

CONT=0
DATA VM,VP/1.096,0.8327/
ICASE=0
RHOFED=1./VM
FEED(2)=1
FEED(3)=1
FEED(5)=1
FEED(6)=1
FEED(8)=1
FEED(9)=1
Q3(1)=0.
AMNT(N)=0
  
```

C EN ESTA SECCION PROPORCIONA LOS VALORES INICIALES DE TODAS LAS  
 C CONSTANTES CONTROLABLES. ASI COMO LA MEJOR OPCION PARA LA EJECUCION  
 C DEL PROGRAMA O SU POSIBLE CAMBIO.

C -14  
 FKS=1.

```

C -12
  N=181
  NSTEP=(N-1)/9
C -10
  IPRINT=2
  INPUT=5
C -9
  TC=200
C -8
  CAT=.00006
  CISO=.005
C
C SUBROUTINA PARA ABRIR EL JUEGO DE CONSTANTES DE VELOCIDADES CINÉTICAS
C BASADAS SOBRE LAS CONDICIONES DE OPERACION.
C
C CREACION DE UN ARCHIVO LLAMADO DATOS (2) ASI COMO UNO DE GRAFICOS
C
1  OPEN(2, FILE='DATOS.TXT')
2  OPEN(9, FILE='GRAF.TXT')
266 CALL OPER(TC,CAT,CISO,FKS)
    DO 1002 I=1,N
    PUOA(I)=FEED(1)
    PUOB(I)=FEED(4)
    PUOM(I)=FEED(7)
    PU1A(I)=FEED(2)
    PU2A(I)=FEED(3)
    PU1B(I)=FEED(5)
    PU2B(I)=FEED(6)
    PU1M(I)=FEED(8)
1002 PU2M(I)=FEED(9)
C -7
  PFEEED=(6.895E3*15)
C -6
  RPM=26.
C -5
  DIEMAS=40
C -4
  VOL=1.169
  Q3A=.025
  Q3A=.47
C -3
  SHEARF=1.
C -2
  Q3B=80.
  Q3B=4000.
  QTB=1.
  QTB=2000.
  FMECH=2.*RPM*VOL
  Q3AR=Q3A*RPM
C -1
  MSET=1
C
C JUEGO DE CONSTANTES PARA LA PRIMERA ITERACION
C
  ITERLO=1
  QDOLD=0.
C-----

```

C EL PROGRAMA ESTARA MOSTRANDO EN PANTALLA LOS PARAMETROS UTILIZADOS  
 C ADEMAS DE ALMACENAR LA INFORMACION EN EL ARCHIVO LLAMADO DATOS.

```
C
DO 4 IO=2,6,4
C
WRITE (IO,*) 'FEED=',(FEED(I),I=1,9)
WRITE (IO,*) '-10; FKS = ',FKS
WRITE (IO,*) '-9; N= ',N
WRITE (IO,*) '-8; TC= ',TC
WRITE (IO,*) '-7; CAT,CISO ',CAT,CISO
WRITE (IO,*) '-6; PFEED= ',PFEED
WRITE (IO,*) '-5; RPM= ',RPM
WRITE (IO,*) '-4; DIEMAS= ',DIEMAS
WRITE (IO,*) '-3; VOL,Q3A= ',VOL,Q3A
WRITE (IO,*) '-2; Q3B,QTB= ',Q3B,QTB
WRITE (IO,*) '-1; MSET= ',MSET
4 CONTINUE
```

C  
 C EN LA ETIQUETA 70 ES DONDE EL USUARIO PODRA HACER COMBIOS DE  
 C ALGUN PARAMETRO

```
C
GOTO 70
C
C AQUI COMIENZA LA SECCION DE OPCIONES
```

C-----  
 C -10 DAR EL NUMERO DE CSTRIS

```
C
5 PRINT*,'DAR EL NUMERO DE CSTRS (DEFAULT=',N,')'
READ(INPUT,*)N
IF (INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)N
IF(N.GT.ID)THEN
WRITE(*,*)'N ES MUY GRANDE --LO PERMITIDO=',ID
IF(INPUT.EQ.1) GOTO 99
GOTO 5
ENDIF
WRITE(2,*)N
NSTEP=(N-1)/9
DO 6 I=1,N
PU1A(I)=1.
PU2A(I)=1.
PU1B(I)=1.
PU2B(I)=1.
PUI1M(I)=1.
6 PU2M(I)=1.
GOTO 70
```

C-----  
 C -8 DAR LA TEMPERATURA EN CELCIUS

```
C
20 PRINT*,'DAR TC (DEFAULT=',TC,')'
READ (INPUT,*)TC
IF (INPUT.EQ.1)WRITE(6,*)TC
WRITE(2,*)TC
GOTO 26
C-----
```

C -7 DAR CONCENTRACION DE CATALIZADOR Y DE G. ISOCIANATOS

```
C
25 PRINT*, 'DAR CATAL, CISOCI (DEFAULT=', CAT, CISO, ')'
   READ(INPUT, *)CAT, CISO
   IF (INPUT.EQ.1)WRITE(6, *)CAT, CISO
   WRITE(2, *)CAT, CISO
```

C LA SUBROUTINA OPER PROPORCIONA LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD CINETICA  
C BASADAS EN LAS NUEVAS CONDICIONES DE OPERACION.

```
C
26 CALL OPER(TC, CAT, CISO, FKS)
   DO 28 IO=2, 6, 4
28  WRITE(IO, *)'FEED', (FEED(I), I=1, 9)
   DO 29 I=1, N
29  PUOA(I)=FEED(I)
   GOTO 70
```

-----  
C -6 PROPORCIONAR LA PRESION DE ALIMENTACION PFEED

```
C
30 PRINT*, 'DAR PFEED (DEFAULT=', PFEED, ')'
   READ(INPUT, *)PFEED
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6, *)PFEED
   WRITE(2, *)PFEED
   GOTO 70
```

-----  
C -5 PROPORCIONAR LAS REVOLUCIONES POR MINUTO RPM

```
C
35 PRINT*, 'DAR LAS RPM (DEFAULT=', RPM, ')'
   READ(INPUT, *)RPM
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6, *)RPM
   WRITE(2, *)RPM
   FMECH=2.*RPM*VOL
   Q3AR=Q3A*RPM
   GOTO 70
```

-----  
C -4 PROPORCIONAR EL FLUJO EN LA BOQUILLA (DIEMAS)

```
C
40 PRINT*, 'DAR DIEMAS (DEFAULT=', DIEMAS, ')'
   READ(INPUT, *)DIEMAS
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6, *)DIEMAS
   WRITE(2, *)DIEMAS
   GOTO 70
```

-----  
C -3 PROPORCIONAR PARAMETROS DE FLUJO

```
C
45 PRINT*, 'DAR VOL, Q3A (DEFAULT=', VOL, Q3A, ')'
   READ(INPUT, *)VOL, Q3A
   IF(INPUT.EQ.1)WRITE(6, *)VOL, Q3A
   WRITE(2, *)VOL, Q3A
   FMECH=2.*RPM*VOL
   Q3AR=Q3A*RPM
   GOTO 70
```

ESTA TESIS NO SE  
DE LA BIBLIOTECA

```

C -2  PROPORCIONAR PARAMETROS DE FLUJO
C
55  PRINT*, 'DAR Q3B, QTB (DEFAULT=', Q3B, QTB, ' )'
    READ (INPUT, *) Q3B, QTB
    IF (INPUT.EQ.1) WRITE (6, *) Q3B, QTB
    WRITE (2, *) Q3B, QTB
    GOTO 70
-----
C -1  DAR LA OPCION PARA LA SUPOSICION INICIAL
C     VER SUBROUTINA PGMSET PARA DESCRICION DE OPCIONES.
C
60  PRINT*, 'DAR MSET PARA ALIMENTACION DE ISOCI. (DEFAULT=', MSET, ' )'
    READ (INPUT, *) MSET
    IF (INPUT.EQ.1) WRITE (6, *) MSET
C SI MSET NO ES EL APROPIADO
    IF (MSET.LT.1.OR.MSET.GT.2) THEN
        WRITE (6, *) 'DEFAUL DE MSET 1'
        MSET=1
    ENDIF
    WRITE (2, *) MSET
    GOTO 70
-----
C -11 DAR FKS - FACTOR PARA AJUSTAR LAS CONSTANTE CINETICA
C
67  PRINT*, 'DAR FKS (DEFAULT=', FKS, ' )'
    READ (INPUT, *) FKS
    IF (INPUT.EQ.1) WRITE (6, *) FKS
    WRITE (2, *) FKS
    GOTO 26
-----
C ITERMX>0 : PROCEDER
C ITERMX=0 : PARA
C ITERMX<0 : NUEVOS PARAMETROS DE OPERACION
70  PRINT*, 'DAR OPCION, <0-NUEVOS PARAM., =0-PARAR, >0= MAS ITERAC.'
    READ (INPUT, *) ITERMX
    IF (INPUT.EQ.1) WRITE (6, *) ITERMX
    IF (ITERMX.LE.0) THEN
        IF (QDOLD.NE.0.) THEN
            WRITE (6, 101) ICASE
            WRITE (2, 101) ICASE
            ITERLO=1
            QDOLD=0.
        ENDIF
        WRITE (2, *) ITERMX
    IF (ITERMX.EQ.0) GOTO 99
    L=(-1)*ITERMX
    GOTO (60, 55, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 5, 67), L
    STOP 888
    ELSE
        IF (QDOLD.EQ.0.) THEN

```

```

CALL PGMSET(ICASE,MSET)
ICASE=ICASE+1
WRITE(6,100) ICASE
WRITE(2,100) ICASE
IF(IPRINT.NE.0) THEN
  WRITE(IPRINT,*) ' VALORES INICIALES'
ENDIF
ENDIF
WRITE(2,*) ITERMX
ENDIF
ITERHI=ITERLO+ITERMX-1

```

C-----

C COMIENZA A RESOLVER EL LAZO

C

```

DO 90 ITER=ITERLO,ITERHI

```

C-----

C PARAMETROS DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD

C

C RHO(I) ES LA DENSIDAD EN EL ITH CSTR EN (G/CM<sup>3</sup>)

C

```

CONT=CONT+1
DO 79 I=1,N
IF(TC.LT.202)GOTO 79
IF(CONT.EQ.1)THEN
VISM(I)=100000
GOTO 79
ENDIF
VISM(I)=0.9E-7*(AMWT(I))*3.2*(PUOA(I)+PUOB(I)+PUOM(I))*2.2
VIS(I)=VISM(I)
79 RHO(I)=1./(VP+(PCO(I)*(VM-VP)))

```

C

```

QDIE=DIEMAS/RHO(N)

```

C-----

C LA SUBROUTINA MBALAN RESUELVE LOS BALANCES DE MASA PARA LA VEL. DE  
C FLUJO DADA, DENSIDADES Y VISCOSIDADES (UTILIZANDO LOS PARAMETROS DE  
C FLUJO Y CINETICOS). MBALAN REGRESA LA DISTRIBUCION DE LA PRESION EN  
C (PSIG) Y DEL FLUJO EN (CM<sup>3</sup>/MIN) PARA TODOS LOS CSTRS.

C

```

CALL MBALAN

```

C-----

C LA SUBROUTINA LINEAR RESUELVE LOS BALANCES DE COMPONENTE SUPONIENDO  
C QUE LAS ECUACIONES DE BALANCE SON APROXIMADAMENTE LINEALES.  
C AQUI LINEAR RESUELVE EL BALANCE DEL 1ER COMPONENTE, PUOA MOM. CERO  
C PARA CADENAS TIPO A

C

```

L=1
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.1)THEN
DO 131 I=1,N
131 PUOA(I)=B(I)
ENDIF

```

C

C AQUI LINEAR RESUELVE EL 2DO BAL. DE COMP. PUIA MOM. 1 CADENAS A  
C

```

L=2
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.2) THEN
DO 132 I=1,N
132  PUIA(I)=B(I)
ENDIF

```

-----  
C AQUI LINEAR RESUELVE AL 3ER BAL. DE COMP., MOM. 2 CADENAS TIPO A  
C PU2A  
C

```

L=3
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.3) THEN
DO 133 I=1,N
133  PU2A(I)=B(I)
ENDIF

```

-----  
C AQUI SE RESUELVE EL 4TO BAL. DE COMP., OTH MOM. PUOB CADENAS B  
C AQUI SE RESUELVE EL 5TO BAL. DE COMP., 1ER MOM. PU1B CADENAS B  
C AQUI SE RESUELVE EL 6TO BAL. DE COMP., 2DO MOM. PU2B CADENAS B  
C AQUI SE RESUELVE EL 7TH BAL. DE COMP., OTH MOM. PUOM CADENAS M  
C AQUI SE RESUELVE EL 8TH BAL. DE COMP., 1ER MOM. PU1M CADENAS M  
C AQUI SE RESUELVE EL 9TH BAL. DE COMP., 2DO MOM. PU2M CADENAS M  
C

```

L=4
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.4) THEN
DO 134 I=1,N
134  PUOB(I)=B(I)
ENDIF
L=5
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.5) THEN
DO 135 I=1,N
135  PU1B(I)=B(I)
ENDIF
L=6
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.6) THEN
DO 136 I=1,N
136  PU2B(I)=B(I)
ENDIF
L=7
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.7) THEN
DO 137 I=1,N
137  PUOM(I)=B(I)
ENDIF

```

```

L=8
CALL LINEAR(L,X)
IF(L.EQ.8) THEN
DO 138 I=1,N

```

```

138  PU1M(I)=B(I)
      ENDIF
      L=9
      CALL LINEAR(L,X)
      IF(L.EQ.9)THEN
        DO 139 I=1,N
139  PU2M(I)=B(I)
      ENDIF
-----
      DO 88 I=1,N
C
C CALCULO DEL PESO MOL. PROM. EN PESO (AMW)
C
      EERR=AMWT(N)
      AMNA(I)=PU1A(I)/PU0A(I)
      AMWA(I)=PU2A(I)/PU1A(I)
      ZPA(I)=AMWA(I)/AMNA(I)
      AMNB(I)=PU1B(I)/PU0B(I)
      AMWB(I)=PU2B(I)/PU1B(I)
      ZPB(I)=AMWB(I)/AMNB(I)
      AMNM(I)=PU1M(I)/PU0M(I)
      AMWM(I)=PU2M(I)/PU1M(I)
      ZPM(I)=AMWM(I)/AMNM(I)
      AMNT(I)=(PU1A(I)+PU1B(I)+PU1M(I))/(PU0A(I)+PU0B(I)+PU0M(I))*600
      AMWT(I)=(PU2A(I)+PU2B(I)+PU2M(I))/(PU1A(I)+PU1B(I)+PU1M(I))*600
      ZPT(I)=AMWT(I)/AMNT(I)
      EROR=ABS(EERR-AMWT(N))
C
C SI DESPUES DE DOS ITERACIONES VA EN EL MISMO SENTIDO
C SE DAN OTROS VALORES O SINO INICIA CON LOS VALORES DE LA
C ULTIMA VEZ
C
88  CONTINUE
C
C IMPRIME LOS RESULTADOS DE LAS ITERACIONES.
C
      WRITE(IPRINT,*)'ITER=',ITER,'QDIE=',QDIE
      QDOLD=QDIE
C
C PRUEBA DE CONVERGENCIA SE BASA HASTA QUE NO HAYA CAMBIO EN LOS
C TAMAYOS DE CADENAS
C
      IF(EROR.GT.1) GOTO 90
      IF(EROR.LT.0.0005) GOTO 92
-----
C FIN DEL LAZO
C
90  CONTINUE
      ITERLO=ITER
      WRITE(6,*)'CASE',ICASE,'NO CONVERGE EN LA ITERACION=',ITERHI
      WRITE(2,*)'CASE',ICASE,'NO CONVERGE EN LA ITERACION=',ITERHI
      GOTO 94
92  CONTINUE
      ITERLO=ITER+1
      WRITE(2,*)'CASE',ICASE,'**CONVERGE** EN ITERACION=',ITER
      WRITE(6,*)'CASE',ICASE,'**CONVERGE** EN ITERATION=',ITER
94  CONTINUE

```

```

DO 96 I=1,N,NSTEP
C
96  CONTINUE
   WRITE(IPRINT,*)'VARIACION DEL PESO MOLECULAR MASA Y NUMERO'
   WRITE(IPRINT,*)'          PARA TIPOS DE CADENA A'
   WRITE(IPRINT,*)'          N          AMNA          AMWA          ZPA'
   DO 151 I=1,N
151  WRITE(2,*)I, AMNA(I) ,AMWA(I) ,ZPA(I)
   WRITE(IPRINT,*)'VARIACION DEL PESO MOLECULAR MASA Y NUMERO'
   WRITE(IPRINT,*)'          PARA TIPOS DE CADENA B'
   WRITE(IPRINT,*)'          N          AMNB          AMWB          ZPB'
   DO 152 I=1,N
152  WRITE(2,*)I, AMNB(I) ,AMWB(I) ,ZPB(I)
   WRITE(IPRINT,*)'VARIACION DEL PESO MOLECULAR MASA Y NUMERO'
   WRITE(IPRINT,*)'          PARA TIPOS DE CADENA M'
   WRITE(IPRINT,*)'          N          AMNM          AMWM          ZPM'
   DO 153 I=1,N
153  WRITE(2,*)I, AMNM(I) ,AMWM(I) ,ZPM(I)
   WRITE(IPRINT,*)'VARIACION DEL PESO MOLECULAR MASA Y NUMERO TOTAL'
   WRITE(IPRINT,*)'          SUMA DE TODAS LAS CADENAS'
   WRITE(IPRINT,*)'          N          AMNT          AMWT          ZPT'
   DO 154 I=1,N
154  WRITE(2,*)I, AMNT(I) ,AMWT(I) ,ZPT(I)
C
C MUESTRA LOS VALORES DE LAS VARIABLES MAS IMPORTANTES EN PANTALLA
C
   WRITE(6,200)'CSTR',(          I,I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(2,300)'CSTR',(          I,I= 1,N,NSTEP)
C P IS PRESSURES IN PSIG.
   WRITE(6,201)'PRES',(P      (I),I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(2,301)'PRES',(P      (I),I= 1,N,NSTEP)
C AMO IS THE MONOMER FRACTION.
   WRITE(6,205)'PS0',(PS0(I),I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(2,305)'PS0',(PS0(I),I= 1,N,NSTEP)
C PLO IS THE CONCENTRATIONS OTJ MOM. OF LIVE PLO. DIST. IN MOL/L.
   WRITE(6,210)'RCO',(RCO(I),I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(2,310)'RCO',(RCO(I),I= 1,N,NSTEP)
C AMW.AMN ARE WT.AVE. AND NUM. AVE. MOL. WT. IN THOUSANDS.
   WRITE(6,202)'AMWT',(AMWT(I),I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(2,202)'AMWT',(AMWT(I),I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(6,202)'AMNT',(AMNT(I),I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(2,202)'AMNT',(AMNT(I),I= 1,N,NSTEP)
C ZP IS POLYDISPERSITY.
   WRITE(6,302)'ZPT ',(ZPT (I),I= 1,N,NSTEP)
   WRITE(2,302)'ZPT ',(ZPT (I),I= 1,N,NSTEP)
C
   EFF=QDIE/FMECH*100.
   TIEMP=VOL*(N-1)/QDIE
C MUESTRA EL VALOR DE LA BOQUILLA (QDIE), LA EFICIENCIA DE BOMBEO(EFF)
C EL VOLUMEN PROM., EL TIEMPO DE RESIDENCIA (TIEMP), EL ULTIMO CSTR
C CON REACCION (LSTRXN)
C
DO 98 IO=2,6,4
98  CONTINUE
   GOTO 70

```

```

99  IF(INPUT.EQ.9)STOP
    PRINT*, 'PAUSA HASTA PULSAR UNA TECLA'
    PAUSE
    STOP
100  FORMAT(30('*'), ' INICIO DE CASO|', I3, 1X, 30('*'))
101  FORMAT(30('*'), '  FIN DE CASO|', I3, 1X, 30('*'))
200  FORMAT(A4, 10I7)
201  FORMAT(A4, 10F7.0)
202  FORMAT(A4, 1P10E7.0)
205  FORMAT(A4, 10F7.3)
210  FORMAT(A4, 10F7.3)
300  FORMAT(A4, 10I7)
301  FORMAT(A4, 10F7.0)
302  FORMAT(A4, 10F7.2)
305  FORMAT(A4, 10F7.3)
310  FORMAT(A4, 10F7.3)
400  FORMAT(I4, 1P7E11.3)
    END

```

C\*\*\*\*\*  
SUBROUTINE MBALAN

C  
C LA SUBRUTINA MBALAN CALCULA LOS BALANCES DE MASA.

```

PARAMETER(ID=181)
REAL*8 AL2, AL1, AD, AU1, B, DT, D3
DIMENSION DT(ID), D3(ID)
COMMON/CSTR/N, NM1, NM2, NORXN, IPRINT
COMMON/OUTN/RPM, NOUT, DIEMAS, PDIE, DIE
COMMON/LEAK/VOL, VOLINV, FMECH, QTB, Q3B, Q3A, Q3AR, SHEARF
COMMON/FLOW/PFEED, P(ID), QDIE, Q3(ID+1), QT(ID), QIN(ID), QOUT(ID)
COMMON/PROP/FEED(9), RHOFED, RHO(ID), VIS(ID), AMWT(ID), VISM(ID)
COMMON/MTRX/AL2(ID), AL1(ID), AD(ID), AU1(ID), B(ID)

```

C  
C LAS VISCOSIDADES APARENTES PARA LOS BALANCES SE CALCULARON  
C PREVIAMENTE CON UNIDADES PA.MIN.

```

C
I=2
DT(2)=QTB*RHO(2)/VIS(I)
DO 10 I=3, N
DT(I)=QTB*RHO(I)/VIS(I)
D3(I)=Q3B*RHO(I)/VIS(I)
10  CONTINUE
AL2(2)=0.
AL2(1)=0.
AL1(1)=0.
AU1(N)=0.

```

C  
C LA PRESION EN EL PRIMER CSTR ES IGUAL A LA PRESION DE ALIMENTACION.

```

C
I=1
AD(I)=1.
AU1(I)=0.
B(I)=PFEED

```

```

C BALANCE DE FLUJO MASICO AL FINAL DEL 2DO CSTR.
  I=2
  I1=I+1
  AL2(I)=0.
  AL1(I)=(-1)*2.*D3(I1)-DT(I)
  AD(I)=+DT(I)
  AU1(I)=+2.*D3(I1)
  B(I)=FMECH*RHO(I)-2.*Q3AR*RHO(I1)-DIEMAS
C
C BALANCE DE FLUJO MASICO DEL CSTR 3 Y HASTA N-1
C
  DO 20 I=3,NM1
  I1=I+1
  AL2(I)=(-1)*D3(I)
  AL1(I)=(-1)*D3(I1)-DT(I)
  AD(I)=D3(I)+DT(I)
  AU1(I)=D3(I1)
20  B(I)=(FMECH-Q3AR)*RHO(I)-Q3AR*RHO(I1)-DIEMAS
C
C BALANCE DE FLUJO MASICO EN EL ULTIMO CSTR N.
C
  I=N
  AL2(I)=(-1)*2.*D3(N)
  AL1(I)=(-1)*DT(N)
  AD(I)=2.*D3(N)+DT(N)
  B(I)=(FMECH-2.*Q3AR)*RHO(N)-DIEMAS
C
C LA SUBROUTINA BAND4D3 RESULEVE UNA MATRIZ DE BANDA LA CUAL TIENE
C LA DIAGONAL EN LA TERCERA POSICION.
C NOTA: TODAS LA VARIABLES DE LA MATRIZ SON DE DOBLE PRECISION.
C
  CALL BAND4D3(N,AL2,AL1,AD,AU1,B)
C
C CALCULA LOS FLUJOS DE ENTRADA Y SALIDA PARA CADA CSTR.
C VER EN TESIS LAS EC. 4.6, 4.7, 4.14 Y 4.15
C
  QT(2)=DT(2)/RHO(2)*(B(2)-B(1))
  Q3(2)=(Q3AR*RHO(3)+D3(2)*(B(3)-B(1)))/RHO(2)
  QOUT(2)=QT(2)-FMECH
  QIN(2)=(DIEMAS+Q3(2)*RHO(2))/RHO(1)
C
  QOUT(1)=(-1)*QIN(2)
  QIN(1)=DIEMAS/RHOFED
C
  DO 50 I=3,N
  I1=I-1
  I2=I-2
  QT(I)=DT(I)/RHO(I)*(B(I)-B(I1))
  Q3(I)=Q3AR+D3(I)/RHO(I)*(B(I)-B(I2))
  QOUT(I)=QT(I)-FMECH
50  QIN(I)=(-1)*QOUT(I1)-Q3(I1)
  QOUT(N)=(-1)*QIN(N)*RHO(NM1)/RHO(N)
C
C ALMACENAR LA PRESION EN UN ARREGLO SIMPLE (P) CON UNIDADES (PSIG)
C
  DO 60 I=1,N
60  P(I)=B(I)/6.895E3

```

```

C ALMACENA LOS VALORES DE DENSIDAD, PRESION Y VISCOSIDAD INDICANDO
C LA ETAPA A LA QUE CORRESPONDE
C WRITE(IPRINT,*)'CAMBIO DE DENSIDAD Y PRESION EN CADA CAMARA '
  WRITE(IPRINT,*)'          N   DENSIDAD   PRESION   VISCOSIDAD'
  DO 51 I=1,N
51  WRITE(2,*)I, RHO(I)  ,P(I)  ,VIS(I)
    RETURN
  END
C*****
  SUBROUTINE LINEAR(L,X)
C
C LA SUBROUTINA LINEAR UTILIZA UNA EXPANSION DE TYLOR ALREDEDOR DEL
C ULTIMO VALOR DE LA FUNCION (BAL. POR COMP.) Y UTILIZA LA DERIVADA DE
C LA FUNCION PARA CALCULAR DONDE LA FUNCION ES CERO.
C
  PARAMETER(ID=181)
  REAL*8 AL2,AL1,AD,AU1,B
  DIMENSION GEN(ID),DERIV(ID),X(ID)
  COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
  COMMON/LEAK/VOL,VOLINV,FMECH,QT,B,Q3B,Q3A,Q3AR,SHEARF
  COMMON/FLOW/PFEED,P(ID),QDIE,Q3(ID+1),QT(ID),QIN(ID),QOUT(ID)
  COMMON/PROP/FEED(9),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),AMWT(ID),VISM(ID)
  COMMON/PDAT/PU0A(ID),PU1A(ID),PU2A(ID),PU0B(ID),PU1B(ID),
  @ PU2B(ID),PU0M(ID),PU1M(ID),PU2M(ID),PCO(ID),RCO(ID),PS0(ID)
  COMMON/MTRX/AL2(ID),AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID)
C
C LA SUBROUTINA RATE REGRESA LA VELOCIDADES DE REACCION Y LAS
C DERIVADAS DE LA VELOCIDAD DE REAC. DEL COMPONENTE LTH.
C
  CALL RATE(L,GEN,DERIV)
C
C ARREGLO DE LA MATRIZ TRIDIAGONAL
C
  I=1

  AD(I)=1.
  AU1(I)=0.
  X(I)=FEED(L)
  B(I)=X(I)
C
  IF(L.EQ.1)THEN
  DO 909 I=2,N
909  X(I)=PU0A(I)
  ENDF
  IF(L.EQ.2)THEN
  DO 910 I=2,N
910  X(I)=PU1A(I)
  ENDF
  IF(L.EQ.3)THEN
  DO 911 I=2,N
911  X(I)=PU2A(I)
  ENDF
  IF(L.EQ.4)THEN
  DO 912 I=2,N
912  X(I)=PU0B(I)
  ENDF
  IF(L.EQ.5)THEN

```

```

DO 913 I=2,N
913 X(I)=PU1B(I)
ENDIF
IF(L.EQ.6) THEN
DO 914 I=2,N
914 X(I)=PU2B(I)
ENDIF
IF(L.EQ.7) THEN
DO 915 I=2,N
915 X(I)=PUOM(I)
ENDIF
IF(L.EQ.8) THEN
DO 916 I=2,N
916 X(I)=PU1M(I)
ENDIF
IF(L.EQ.9) THEN
DO 917 I=2,N
917 X(I)=PU2M(I)
ENDIF
C
NM1=N-1
DO 13 I=2,NM1
AL1(I)=QIN(I)
AD(I)=QOUT(I)+VOL*DERIV(I)
AU1(I)=Q3(I+1)
X(I)=VOL*(DERIV(I)*X(I)-GEN(I))
13 B(I)=X(I)
C
I=N
AL1(I)=QIN(I)
AD(I)=QOUT(I)+VOL*DERIV(I)
X(I)=VOL*(DERIV(I)*X(I)-GEN(I))
B(I)=X(I)
C
C LA SUBROUTINA BAND3D2 RESUELVE UNA MATRIZ TRIDIAGONAL.
C
CALL BAND3D2(N,AL1,AD,AU1,B)
RETURN
END
C*****
SUBROUTINE RATE(L,GEN,DERIV)
C
C LA SUBROUTINA RATE DA LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD CINETICA PARA
C TODOS LOS COMPONENTES DE REACCION. CUANDO SE LLAMA, ESTA REGRESA
C LA VELOCIDAD DE REACCION, Y LA DERIVADA DE VELOCIDAD DE REACCION
C CON RESPECTO ASI MISMO PARA EL COMPONENTE L.
C
PARAMETER(ID=181)
REAL RK
DIMENSION GEN(ID),DERIV(ID)
COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
COMMON/PDAT/PUOA(ID),PU1A(ID),PU2A(ID),PU0B(ID),PU1B(ID),
@ PU2B(ID),PU0M(ID),PU1M(ID),PU2M(ID),PCO(ID),RCO(ID),PSO(ID)

COMMON/RDAT/RK

```

C SELECCIONA LA ECUACION DE REACCION APROPIADA.

C  
 GOTO(10,20,30,40,50,60,70,80,90),L

C  
 C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO CERO DE CADENAS TIPO A

C  
 10 DO 15 I=1,N  
 DERIV(I)=(-4)\*RK\*PUOB(I)  
 15 GEN(I)=(-4)\*RK\*PUOA(I)\*PUOB(I)  
 RETURN

C  
 C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO UNO DE CADENAS TIPO A

20 DO 25 I=1,N  
 DERIV(I)=(2\*RK\*PUOM(I))-(4\*RK\*PUOB(I))  
 25 GEN(I)=(2\*RK\*PUOM(I)\*PU1A(I))-(4\*RK\*PU1A(I)\*PUOB(I))  
 RETURN

C  
 C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO DOS DE CADENAS TIPO A

30 DO 35 I=1,N  
 DERIV(I)=(2\*RK\*PUOM(I))-(4\*RK\*PUOB(I))  
 35 GEN(I)=(2\*RK\*PUOM(I)\*PU2A(I))+(4\*PU1A(I)\*PU1M(I))-(4\*RK\*PUOB(I)\*  
 @ PU2A(I))  
 RETURN

C  
 C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO CERO DE CADENAS TIPO B

C  
 40 DO 45 I=1,N  
 DERIV(I)=(-4)\*RK\*PUOA(I)  
 45 GEN(I)=(-4)\*RK\*PUOB(I)\*PUOA(I)  
 RETURN

C  
 C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO UNO DE CADENAS TIPO B

C  
 50 DO 55 I=1,N  
 DERIV(I)=(2\*RK\*PUOM(I))-(4\*RK\*PUOA(I))  
 55 GEN(I)=(2\*RK\*PUOM(I)\*PU1B(I))-(4\*RK\*PU1B(I)\*PUOA(I))  
 RETURN

C  
 C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO DOS DE CADENAS TIPO B

C  
 60 DO 65 I=1,N  
 DERIV(I)=(2\*RK\*PUOM(I))-(4\*RK\*PUOA(I))  
 65 GEN(I)=(2\*RK\*PUOM(I)\*PU2B(I))+(4\*RK\*PU1B(I)\*PU1M(I))-(4\*RK\*  
 @ PUOA(I)\*PU2B(I))  
 RETURN

C  
 C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO CERO DE CADENAS TIPO M

C  
 70 DO 75 I=1,N  
 DERIV(I)=(-2\*RK\*PUOA(I))-(2\*RK\*PUOB(I))  
 75 GEN(I)=(4\*RK\*PUOA(I)\*PUOB(I))-(2\*RK\*PUOM(I)\*PUOA(I))-(2\*RK\*  
 @ PUOM(I)\*PUOB(I))  
 RETURN

C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO UNO DE CADENAS TIPO M

C

```

80 DO 85 I=1,N
   DERIV(I)=(2*RK*PUOM(I))-(2*RK*PUOA(I))-(2*RK*PUOB(I))
85 GEN(I)=(8*RK*PU1A(I)*PUOB(I))+(2*RK*PU1M(I)*PUOM(I))-(2*RK*
  @ PU1M(I)*PUOA(I))-(2*RK*PU1M(I)*PUOB(I))
   RETURN

```

C

C VELOCIDAD PARA EL MOMENTO DOS DE CADENAS TIPO M

C

```

90 DO 95 I=1,N
   DERIV(I)=(2*RK*PUOM(I))-(2*RK*PUOA(I))-(2*RK*PUOB(I))
95 GEN(I)=(8*RK*PUOB(I)*PU2A(I))+(8*RK*PU1A(I)*PU1B(I))+(2*RK*
  @ PUOM(I)*PU2M(I))+(4*RK*PU1M(I)**2)-(2*RK*PU2M(I)*PUOA(I))-(2*
  @ RK*PU2M(I)*PUOB(I))
   RETURN
END

```

C

C\*\*\*\*\*

SUBROUTINE OPER(TC,CAT,CISO,FKS)

C

C SUBROUTINA OPER:

C CALCULA LA CONSTANTE DE VELOCIDAD CINETICA LA CUAL SE UTILIZA EN  
C EL CALCULO DE LOS GRUPOS ISOCIANATOS ASI COMO EN LAS ECUACIONES DE  
C MOMENTOS.

C LA CONSTANTE TIENE UNIDADES DE MOL/(L MIN)

C SE CALCULA LA CONCENTRACION DE GRUPOS ISOCIANATAS (MOL/L) ASI COMO  
C LA CONVERSION (X) Y LA VISCOSIDAD EN (PA.MIN).

C

```

PARAMETER(ID=181)
REAL RK
REAL R1
REAL PEN,PAN,PG,C1,C2,QQ
REAL CAT,CISO
DIMENSION TR(ID),CT(ID)
COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
COMMON/OUTN/RPM,NOUT,DIEMAS,PDIE,DIE
COMMON/FLOW/PFEED,P(ID),QDIE,Q3(ID+1),QT(ID),QIN(ID),QOUT(ID)
COMMON/LEAK/VOL,VOLINV,FMECH,QTB,Q3B,Q3A,Q3AR,SHEARF
COMMON/PROP/FEED(9),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),AMWT(ID),VISM(ID)
COMMON/PDAT/PUOA(ID),PU1A(ID),PU2A(ID),PUOB(ID),PU1B(ID),
  @ PU2B(ID),PUOM(ID),PU1M(ID),PU2M(ID),PCO(ID),RCO(ID),PSO(ID)
COMMON/RDAT/RK
NM2=N-2
NM1=N-1
PCOMIN=0.00001
WRITE(IPRINT,*)'ARTICULO DE MACOSKO'
R1=(7.135E12*EXP(-9100/(TC+273.15)))*CAT**1.1
WRITE(IPRINT,*)'57% DE SEGMENTOS DUROS PARA FUNC. DE VIS ARTIC'

```

C

```

PEN=16850
PAN=0.09876
PG=0.70
C1=5.066
C2=-2.0

```

C

TK=TC+273.15

```

C CALCULO DE LA VISCOSIDAD INICIAL EN PA.S
  QQ=PAN*EXP(PEN/(1.987*TK))
  DO 41 I=1,N
C CALCULO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA
  TR(I)=(1.169*(I)*60)/30
C CALCULO DE LA CONCENTRACION DE GRUPOS ISOCIANATO
  PS0(I)=CISO/(1+(CISO*TR(I)*(7.135E12)*EXP(-9100/TK))*
@ (CAT)**1.1))
C CALCULO DE LA CONVERSION DE GRUPOS ISOCIANATO
  RCO(I)=(CISO-PS0(I))/CISO
C CALCULO DE LA FRACCION 1-X DE GRUPOS ISOCIANATO
  41  PCO(I)=1-RCO(I)

C AQUI SE VERIFICA LA FRACCION DE MONOMERO PARA VER SI TODO EL MONOMERO
C SE HA CONSUMIDO (<PCOMIN). EL ULTIMO CSTR CON MONOMERO ES LSTRXN.
C EL PRIMER CSTR SIN REACCION ES NORXN.
  53  DO 22 I=N,1,-1
      IF (PCO(I).GT.PCOMIN)GOTO 25
  22  CONTINUE
      DO 23 I=1,N
  23  WRITE(2,*)I,PCO(I)
      PAUSE
      STOP 999
  25  LSTRXN=I
      NORXN=LSTRXN+1
      IF(NORXN.LE.N)THEN
        DO 26 I=NORXN,N
  26  PCO(I)=PCOMIN
      ENDIF

C
  DO 27 I=1,N
  CT(I)=C1+(C2*RCO(I))
C CALCULO DE LA VISCOSIDAD EN PA.MIN EL 60 ES PARA COVERTIR DE
C SEGUNDOS A MINUTOS
  IF(TC.GE.202)GOTO 28
  27  VIS(I)=(QQ*(PG/(PG-RCO(I)))**CT(I))/60
C EL FKS ES UN PARAMETRO DE AJUSTE DE LA CONSTANTE CINETICA
  28  CONTINUE
      RK=R1*FKS
      FEED(1)=1
      FEED(4)=1
      FEED(7)=1
      WRITE(IPRINT,*)'VALORES DEL NUMERO DE CAMARAS N, TIEMPO DE '
      WRITE(IPRINT,*)'RESIDENCIA TR, CONCENTRACION DE ISOCI. PS0 '
      WRITE(IPRINT,*)'Y CONVERSION DE GRUPOS ISOCIANATOS RCO'
      WRITE(IPRINT,*)'
      N          TR          PS0          RCO '
      DO 251 I=1,N
  251 WRITE(2,*)I,          TR(I),          PS0(I),          RCO(I)
      RETURN
      END
C*****
  SUBROUTINE BAND4D3(N,AL2,AL1,AD,AU1,B)
C
C LA SUBRUTINA BAN4D3 RESUELVE UNA MATRIZ CON UN ANCHO DE BANDA DE 4
C LA CUAL TIENE 2 BANDAS ABAJO DE LA DIAGONAL PRINCIPAL Y UNA ARRIBA
C N SON LAS VARIABLES DESCONOCIDAS
C EL VECTOR AL2 CONTIENE LA BANDA 2 QUE ESTA ABAJO DE LA DIAGONAL P.

```

C AL VECTOR AL1 CONTIENE LA BANDA 1 QUE ESTA ABAJO DE LA DIAGONAL P.  
 C EL VECTOR AD CONTIENE A LA BANDA PRINCIPAL  
 C EL VECTOR AU1 CONTIENE LA BANDA 1 SOBRE LA DIAGONAL P.  
 C EL VECTOR B CONTIENE DEL LADO DERECHO EL VECTOR SOLUCION  
 C TODOS LOS VALORES ESTAN CALCULADOS CON DOBLE PRECISION.  
 C

```
PARAMETER(ID=181)
REAL*8 AL2(ID),AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID),Y
```

C ELIMINA EL TRIANGULO INFERIOR  
 DO 10 I=1,N-2

```
J=I+1
Y=(-1)*AL1(J)/AD(I)
AD(J)=AD(J)+Y*AU1(I)
B(J)=B(J)+Y*B(I)
J=I+2
Y=(-1)*AL2(J)/AD(I)
AL1(J)=AL1(J)+Y*AU1(I)
B(J)=B(J)+Y*B(I)
```

10 CONTINUE

C ELIMINA EL ULTIMO RENGLON  
 I=N-1

```
J=N
Y=(-1)*AL1(J)/AD(I)
AD(J)=AD(J)+Y*AU1(I)
B(J)=B(J)+Y*B(I)
```

C SUSTITUCION DE LOS RENGLORES PRINCIPALES

```
DO 20 I=N,2,-1
B(I)=B(I)/AD(I)
J=I-1
B(J)=B(J)-B(I)*AU1(J)
```

20 CONTINUE

C SUSTITUCION DEL PRIMER RENGLON  
 B(1)=B(1)/AD(1)

```
RETURN
END
```

C\*\*\*\*\*  
 SUBROUTINE BAND3D2(N,AL1,AD,AU1,B)

C  
 C LA SUBROUTINA BAND3D2 RESUELVE UNA MATRIZ TRIDIAGONAL  
 C N ES EL NUMERO DE VARIABLES DESCONOCIDAS  
 C EL VECTOR AL1 CONTIENE LA BANDA 1 ABAJO DE LA DIAGONAL PRINC.  
 C EL VECTOR AD CONTIENE LA DIAGONAL PRIC.  
 C EL VECTOR AU1 CONTIENE LA BANDA 1 ARRIBA DE LA DIAGONAL PRINC.  
 C EL VECTOR B CONTIENE DEL LADO DERECHO/ EL VECTOR SOLUCION  
 C

```
PARAMETER(ID=181)
REAL*8 AL1(ID),AD(ID),AU1(ID),B(ID),Y
```

C ELIMINACION DEL TRIANGULO INFERIOR  
 DO 10 I=1,N-1

```
J=I+1
Y=(-1)*AL1(J)/AD(I)
AD(J)=AD(J)+Y*AU1(I)
B(J)=B(J)+Y*B(I)
```

10 CONTINUE

C SUSTITUCION DE LOS PRINCIPALES RENGLONES  
 DO 20 I=N,2,-1

```
B(I)=B(I)/AD(I)
```

```

      J=I-1
      B(J)=B(J)-B(I)*AU1(J)
20  CONTINUE
C  SUSTITUCION DEL PRIMER RENGLON
      B(1)=B(1)/AD (1)
      RETURN
      END
C*****
      SUBROUTINE PGMSET(ICASE,MSET)
C
C  LA SUBRUTINA PGMSET DA EL VALOR DE LA CONCENTRACION DE ISOCIANATOS
C
      PARAMETER(ID=181)
      COMMON/CSTR/N,NM1,NM2,NORXN,IPRINT
      COMMON/PROP/FEED(9),RHOFED,RHO(ID),VIS(ID),AMWT(ID),VISM(ID)
      COMMON/PDAT/PU0A(ID),PU1A(ID),PU2A(ID),PU0B(ID),PU1B(ID),
@  PU2B(ID),PU0M(ID),PU1M(ID),PU2M(ID),PCO(ID),RCO(ID),PS0(ID)
      COMMON/ASET/PCOGSS(ID),PCODEL(ID)
C
C  MSET=1
C  ES EL PRIMER CASO
C
      IF(MSET.EQ.1) THEN
          IF(ICASE.EQ.0) GOTO 62
          WRITE(6,*) '** UTILIZAR LOS VALORES DE LA ULTIMA VEZ ** '
          GOTO 69
      ENDIF
C
C  MSET=2
C
62  IF(MSET.EQ.2) THEN
          DO 63 I=1,N
              PCOGSS(I)=1.
63  PCO(I)=PCOGSS(I)
          GOTO 69
      ENDIF
69  DO 70 I=1,N
70  PCODEL(I)=0.
      RETURN
      END

```

---

**Bibliografía.**

1. *Polymer Engineering and science*, August 1979, vol 19. No. 11  
**Some performance aspect of the extruder as a reactor.** B. Siadat, M. Malone and S. Middleman.
2. *Polymer Process Engineering*, 71-83 1985. **Continuous Polymerization studies in a Twin-Screw Extruder.** Stuber, N. P. ; Tirrel, M.
3. *Polymer Engineering and science*. Mid-June 1988. Vol 28, No. 11  
**A study on the Reactive Extrusion Process of Polyurethane.**  
M. E. Hyun and S. C. Kim..
4. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991,30, 2431-2436  
**Urethane Polymerization in a Counterrotating Twin-Screw Extruder.**  
Allain Bouilloux and Christopher W. Macosko.
5. Stuber, N. P. ; **Studies of continuous Methylmethacrylate polymerization in a Twin-Screw extruder.** Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1986.
6. Janssen, L. P. B. M.; Hollander, R. W.; Spoor, M. W.; Smith, J. M. *AIChE J.* 1979, 25, 345. **Residence Time Distributions in a Plasticating Twin Screw Extruder.**
7. *Polymer Engineering and Science*, Mid-April 1995, Vol. 35, No. 7.  
**The Copolymerization of Methacrylates in a Counter-Rotating Twin-Screw Extruder.**  
H. A. Jongbloed, R. K. S. Mulder, and L. P. B. M. Janssen.
8. James L. White. **Twin Screw Extrusion Technology and Principles.**  
Hanser, Munich 1991.
9. *Plastics Compounding*, January/February 1986.  
**Continuous reactive processing with Twin-Screw Extruder.**
10. *Polymer Engineers and Science*, Mid-August, 1983, Vol. 23, No 11.  
**Compounding Extruder for improved Polyblends.** Kurt Eise, John Curry, and James F. Nangeroni.
11. *Polymer Engineering and Science*, Mid-April 1989, Vol. 29, No 7.  
**Pumping Characteristics of Self-Wiping Twin-Screw Extruder- A theoretical and Experimental Study on Biopolymer Extrusion.** R. A. Lai-Fook, A. Senouci, and A. C. Smith.
12. *Enciclopedia del plástico IMPI* 1997

- 
13. Polymer Journal. Vol. 25, No 11 1993.  
**Effect of Reaction Temperature on Polyurethane Formation in Bulk.**  
Takao Ando.
14. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 26 1981.  
**Onset of Phase Separation in Segmented Urethane Polymerization.**  
J. M. Castro, F. López Serrano, R. E. Camargo, C. W. Macosko, and M. Tirrel.
15. Polymer Engineering and Science, December 1976.  
**Rheological Changes During a Urethane Network Polymerization.**  
Stephen D. Lipshitz and C. W. Macosko.
16. Polymer Communications, Vol. 25, 1984.  
**Viscosity changes during Urethane Polymerization with Phase Separation.**  
J. M. Castro, C. W. Macosko and S. J. Perry.
17. Macosko C. W. **Fundamentals of Reaction Injection Molding.**  
Hanser, Munich , 1989.
18. Polyurethane Handbook, 2da Edición, Haser, 1993.
19. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A21, 1992.  
**Polymerization Processes.**
21. Neil A. Dotson, Rafael Galván, Robert L. Laurence y Matthew Tirrel.  
**Polymerization Process Modeling.** Wiley-VCH, 1990.
22. The ICI Polyurethanes book 2° ed. George Woods, 1990.
23. Extrusión de Plásticos, principios básicos. Ed. Limusa, L. F. Ramos 1993.
24. Reactive Extrusion, Principles and Practice. 1992. Marino Xanthos.
25. Structure Fortran 77 for engineers and Scientist. D. M. Etter 4° ed. 1993.
26. Fortran Scientific Subroutine library version 2.0, 1989.
27. ChrisRauwendal "Polymer Extrusion" Third edition, Vienna, New York, Haser 1994.
-