



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“ANÁLISIS DE MULTIPLICIDAD DE ESTADOS  
ESTACIONARIOS PARA UN CSTR DONDE OCURRE LA  
POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA EN SOLUCIÓN DE  
BUTADIENO INICIADA CON N-BUTIL LITIO”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

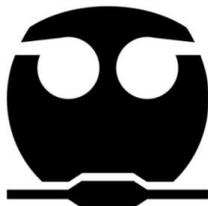
**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E ING. DE REACCIONES

P R E S E N T A  
I.Q. JULIO ADRIÁN RODRÍGUEZ ORTEGA

TUTOR  
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

2011





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Cecilio Álvarez Toledano  
Secretario: Dr. Francisco López-Serrano  
Vocal: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos  
1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. Higinio Pastor Rivero  
2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 213, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA



---

**FIRMA**

# PREFACIO

Todavía recuerdo el momento cuando tuve que decidir la carrera que iba a estudiar. Fue una difícil decisión para un joven de diecisiete años. Pero ese joven tuvo el coraje de seguir sus convicciones y el consejo de su corazón. Ahora puedo decir con enorme satisfacción que la elección fue correcta. La Ingeniería Química me ha brindado oportunidades únicas para crecer y desarrollarme como técnico, como líder, como ser humano; así como fundar y cultivar una hermosa familia. Nos ha abierto las puertas de otras culturas, lugares fascinantes y muchos amigos entrañables. Asimismo me ha concedido el placer de alcanzar desafiantes metas y atesorar experiencias memorables.

Este trabajo representa algo muy especial para mí. Ciertamente es la culminación de mi carrera académica dentro de la Ingeniería Química, lo cual me llena de orgullo. Sin embargo, lo que lo hace singular es el hecho de que creció conmigo.

Dedico afectuosamente este trabajo:

- A mis dos esplendorosos soles: mis hijos Mariana y Andrés. Su radiante luz y amor iluminan a diario mi camino y alimentan el ímpetu de mi jornada.
- A mi amantísima esposa Areli con quien he luchado codo a codo y compartido los momentos más hermosos de mi vida. Sin ella nada hubiera podido ser lo que es. No hay manera de agradecerle a Dios el habernos dado la oportunidad de estar juntos.
- A mis dos ángeles: mi abuela María Elha y Ba, quienes templaron el metal de mi espíritu y forjaron las sólidas raíces que han permitido crecer al árbol de mi destino. Sus enseñanzas y amor incondicional siguen y seguirán por siempre a mi lado.
- A mi madre Elsa, mi hermano César y Luis quienes han sido una familia maravillosa y un soporte constante. Soy realmente afortunado de tenerlos conmigo.
- A mi abuelo Edmundo, mi tío Ariel, mi maestra Yolanda Castells, el Ing. Irineu Marcondes y el Dr. Eli Goldratt por su decisiva influencia en mi vida.
- A Rohm and Haas y Dow Chemical Company y muy en especial a todos mis amigos y compañeros de las plantas de Apizaco, Toluca, Zárate, Knoxville y Deer Park porque gracias a su compañía, consejo, lecciones y todos nuestros triunfos y fracasos, ahora soy una mejor persona y profesional.

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a todos mis profesores y amigos de la F.E.S. Zaragoza y la Facultad de Química porque fue junto a ellos que adquirí las herramientas para salir adelante y cuyos emblemas siempre he portado con gran orgullo.
- Al Dr. Rafael Herrera Nájera por ser un profesor, investigador, mentor y ser humano excepcional quien impulsa a todos a su alrededor en la búsqueda continua del conocimiento y la excelencia. Sin su apoyo y atenciones Profesor, no hubiera sido posible concluir este trabajo. No tengo manera de agradecerle todo lo que ha hecho por mí.
- A ese espíritu travieso que mora en mi corazón y cuya risa me invita a seguir luchando.
- A Dios por el impresionante universo donde vivimos, los benditos dones de amar, pensar, apreciar la belleza y crear; así como por brindarme una dicha más.

Julio Adrián Rodríguez Ortega

Septiembre 2011

## “FLOR DE ZAFIR”

*Para Areli con  $r = 2\text{sen}\theta/3\theta$*

Largo tiempo busqué desesperado  
del jardín del amor la flor preciosa,  
fue una tarde de abril maravillosa  
cuando el corazón gritó: ¡la he encontrado!

Diáfana flor azul de invernial hado,  
faz perlada de rocío que esboza  
cual bellos ojos, la mirada ansiosa  
de un sentir que no puede ser callado.

Habiendo su hermosura contemplado  
y deseando mi paso iluminara,  
con súbito ardor la habría cortado;

mas la esencia de amor que he respirado,  
me lo impidió e hizo que anhelara  
siempre permanecer fiel a su lado.

Julio A. Rodríguez

# “LAS ROSAS Y EL AMOR”

*Para Areli, Mariana y Andrés con  $r = 2\text{sen}\theta/3\theta$*

Cuando muere una rosa en la alborada  
a la idílica luz de primavera,  
de Natura la queja lastimera  
elévase al sentir cruel cuchillada.

Quizá se pierda una rima inspirada  
o el dorado fulgor de la pradera,  
su fragante perfume tal vez muera,  
mas ¿qué importa si sonrío mi amada?

Cuando sus ojos arrobados miren  
esos pétalos de ardor incendiados  
y sus labios trémulos suspiren

de dulce esencia de pasión colmados,  
ese instante ideal ¿acaso expiren  
la rosa y el amor ya perpetuados?

Julio A. Rodríguez

# “ABRAZO FULGURANTE”

*Para Areli, Mariana y Andrés con  $r = 2\text{sen}\theta/3\theta$*

Una diáfana tarde constelada  
dos estrellas se buscan en el cielo,  
son almas que comparten el anhelo  
de unirse en luminosa encrucijada.

Obscura noche tiende rauda el velo  
que no hace a aquella luz inmaculada  
sino aumentar el ansia iluminada  
y propulsar el deslumbrante vuelo.

Escrita del encuentro la promesa  
está desde una ignota antigüedad,  
quizá el mundo contemple con tristeza

dos astros que proclaman su verdad;  
del fulgor sólo resta una pavesa  
mas su abrazo rezuma eternidad.

Julio A. Rodríguez

**As my love runs through the lake,  
I will be waiting for it to come back.**

**Mariana**

# ÍNDICE

	<b>TÓPICO</b>	<b>PÁGINA</b>
	<b>ÍNDICE</b>	1
	<b>RESUMEN</b>	4
	<b>SUMMARY</b>	5
	<b>COMPENDIO DE VARIABLES</b>	6
	<b>LISTA DE FIGURAS Y TABLAS</b>	8
	<b>INTRODUCCIÓN</b>	9
	<b>CAPÍTULO I</b>	10
	<b>ANTECEDENTES EN EL MODELAMIENTO DE REACTORES</b>	
	<b>CONTINUOS AGITADOS PARA POLIMERIZACIÓN</b>	
	<b>CAPÍTULO II</b>	14
	<b>MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR</b>	
	2.1 Descripción del reactor	14
	2.2 Consideraciones	15
	2.3 Modelo Matemático	17
	2.3.1 Esquema de Reacción	17
	2.3.1.1 Rapidez de Propagación	18
	2.3.2 Modelo Dinámico	18
	2.3.3 Modelo Estacionario	20
	2.4 Intervalos de Aplicabilidad del Modelo	23
	2.4.1 Temperatura	23
	2.4.2 Composición	23
	<b>CAPÍTULO III</b>	
	<b>ANÁLISIS DE ESTADOS ESTACIONARIOS</b>	25
	3.1 Método de Golubitsky & Keyfitz	26
	3.2 Determinación de las Fronteras de Multiplicidad	27
	3.3 Determinación de la Superficie de Histéresis	28
	3.4 Determinación de la Superficie de Islas	29
	3.5 Determinación del Punto de Cúspide Alada	30
	3.6 Adaptación del Modelo	30
	3.7 Selección de Variables	32
	3.8 Estrategia General	32

<b>CAPÍTULO IV</b>	36
<b>RESULTADOS</b>	
4.1 Mapas de Estados Estacionarios	36
a) Temperatura de alimentación de 25°C	36
b) Temperatura de alimentación de 50°C	39
c) Temperatura de alimentación de 75°C	40
d) Temperatura de alimentación de 104°C	41
4.2 Punto de Cúspide Alada	41
<b>CAPÍTULO V</b>	42
<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
<b>CONCLUSIONES</b>	51
<b>SUGERENCIAS</b>	52
<b>APÉNDICE A</b>	53
<b>DEDUCCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR</b>	
A.1 Balance de Materia General	53
A.2 Balance de Materia para el Monómero	54
A.3 Balance de Materia para el Disolvente	55
A.4 Balance de Energía	56
A.5 Ecuaciones Complementarias	61
A.5.1 Propiedades de los Componentes Puros	61
i. Masas Moleculares	61
ii. Densidades	61
iii. Capacidades Caloríficas	62
iv. Viscosidades	64
v. Conductividades Térmicas	64
A.5.2 Propiedades de la Mezcla Reaccionante	66
i. Densidad	66
ii. Capacidad Calorífica	66
iii. Viscosidad	66
a) Soluciones diluidas	67
b) Soluciones concentradas	69
b.1) Cálculo de la Tg de la solución	70
b.2) Temperaturas de transición vítrea	70
b.3) Otros parámetros de la correlación	71
b.4) Cálculo de viscosidad del polímero fundido	71
b.5) Efecto del peso molecular	71
b.6) Efecto de la temperatura	73
b.7) Cálculo del efecto de la dilución	76
b.8) Distinción soluciones diluidas y concentradas	77

iv. Conductividad Térmica	77
A.5.3 Flujo volumétrico de salida	77
A.5.4 Expresión cinética de la polimerización	77
A.5.5 Peso molecular promedio másico	78
A.5.6 Entalpía de polimerización	82
A.5.7 Coeficiente de transferencia de calor	83
<b>APÉNDICE B</b>	84
<b>MODELO MATEMÁTICO EN MATHCAD</b>	
<b>APÉNDICE C</b>	94
<b>REFERENCIAS</b>	97

# RESUMEN

El presente estudio es un análisis de estados estacionarios para la operación no isotérmica, no adiabática de un reactor continuo agitado (CSTR) donde se efectúa la polimerización aniónica de butadieno en ciclohexano usando n-butil litio como iniciador. Se utilizó la variante de la teoría de singularidad de Golubitsky & Keyfitz (1980) con el tiempo de residencia como parámetro de bifurcación y las concentraciones de monómero e iniciador en la alimentación como variables principales. Se comprobó que el modelamiento del coeficiente de transferencia de calor basado en el cálculo de la viscosidad del sistema y la retroalimentación del peso molecular promedio, permite descubrir una compleja estructura de estados estacionarios. Se hallaron once diagramas de bifurcación (T vs.  $\Theta$ ) diferentes incluyendo multiplicidades tipo “S”, “S” inversa, islas, hongos y diversas combinaciones de éstos. En algunos casos se observaron hasta cinco estados estacionarios simultáneos.

## SUMMARY

This is a steady state analysis for the non-isothermic, non-adiabatic operation of a continuous stirred tank reactor (CSTR) where the anionic polymerization of butadiene in cyclohexane is carried out using n-butyl lithium as initiator. The variant of the Singularity theory proposed by Golubitsky & Keyfitz (1980) was applied using the residence time as the main bifurcation parameter and the monomer and initiator feed concentrations as principal variables. It was shown that modeling the heat transfer coefficient based on the calculated system's viscosity and the feedback of the average molecular weight, allows uncovering a very complex steady state structure. Eleven different bifurcation diagrams (T vs.  $\Theta$ ) were identified including such multiplicity types as "S", reverse "S", isolas, mushrooms and several combinations of them. In some cases there were identified up to five steady states at the same residence time.

# COMPENDIO DE VARIABLES

Se trabajó con las siguientes variables en el Sistema Internacional:

- $A$  [ $m^2$ ]: Área total de transferencia de calor dentro del reactor
- $c_i = v_i \rho_i$  [ $kg$  de  $i/m^3$  mezcla]: Concentraciones máscas de los componentes
- $C_p$  [ $J/K$ ]  $\equiv (\partial H/\partial T)_{P, \forall m_i}$  : Capacidad calorífica total de la mezcla reaccionante dentro del reactor
- $c_p$  [ $J/kg \cdot K$ ]: Capacidad calorífica de la mezcla reaccionante
- $c_{p_i}$  [ $J/kg \cdot K$ ]: Capacidad calorífica de los componentes puros
- $\tilde{c}_{p_i}$  [ $J/kg \cdot K$ ]  $\equiv (\partial C_p/\partial m_i)_{T, P, \forall m_j \neq i} = (\partial \tilde{h}_i/\partial T)_{P, \forall m_i}$ : Capacidades caloríficas específicas parciales de los componentes
- $D$  [ $m$ ]: Diámetro del reactor
- $D_1$  [ $m$ ]: Longitud de la turbina del agitador
- $\Delta H_p$  [ $J/kg$ ]: Entalpía de polimerización
- $E$  [ $J$ ]: Energía interna total de la mezcla reaccionante dentro del reactor
- $\tilde{e}_i$  [ $J/kg$ ]  $\equiv (\partial E/\partial m_i)_{T, P, \forall m_j \neq i}$ : Energías internas específicas parciales de los componentes
- $E_{a_p}$  [ $J/mol$ ]: Energía de activación para la etapa de propagación
- $F_i$  [ $kg/s$ ]: Flujos máscas de los componentes a la salida del reactor
- $F_{if}$  [ $kg/s$ ]: Flujos máscas de los componentes en la alimentación
- $H$  [ $J$ ]  $\equiv E + PV$ : Entalpía total de la mezcla reaccionante dentro del reactor
- $h$  [ $J/s \cdot m^2 \cdot K$ ]: Coeficiente de transferencia de calor interno del reactor
- $\tilde{h}_i$  [ $J/kg$ ]  $\equiv (\partial H/\partial m_i)_{T, P, \forall m_j \neq i}$ : Entalpías específicas parciales de los componentes
- $I_f$  [ $mol/m^3$ ]: Concentración molar de iniciador en la alimentación
- $k_p$  [ $m^{0.96}/mol^{0.32} \cdot s$ ]: Constante de velocidad de reacción para la etapa de propagación
- $k_p'$  [ $m^3/mol \cdot s$ ]: Constante aparente de propagación
- $\lambda$  [ $J/kg \cdot m \cdot K$ ]: Conductividad térmica de la mezcla reaccionante
- $\lambda_i$  [ $J/kg \cdot m \cdot K$ ]: Conductividades térmicas de los componentes puros
- $M$  [ $mol/m^3$ ]: Concentración molar de monómero
- $m_i$  [ $kg$ ]: Masas de los componentes en el reactor
- $M_n$  [ $kg/mol$ ]: Peso molecular promedio numeral del polímero
- $M_w$  [ $kg/mol$ ]: Peso molecular promedio máscico del polímero
- $\mu$  [ $kg/m \cdot s$ ]: Viscosidad de la mezcla reaccionante
- $\mu^*$  [ $kg/m \cdot s$ ]: Viscosidad del polímero fundido
- $\mu_i$  [ $kg/m \cdot s$ ]: Viscosidades de los componentes puros
- $\mu_{solc}$  [ $kg/m \cdot s$ ]: Viscosidad de la mezcla reaccionante (solución concentrada)
- $\mu_{sold}$  [ $kg/m \cdot s$ ]: Viscosidad de la mezcla reaccionante (solución diluida)
- $N$  ( $s^{-1}$ ): Velocidad de agitación

- $v_i$  = volumen de la especie “i” / volumen total de la mezcla: Fracciones volumétricas
- $v_{if}$  = volumen de la especie “i” en la alimentación / volumen total de la alimentación: Fracciones volumétricas en la alimentación
- P [Pa]: Presión dentro del reactor
- $p_d$  [adimensional]: Polidispersidad del polímero
- PMD [kg/mol]: Masa molecular del disolvente
- PMM [kg/mol]: Masa molecular del monómero
- $q$  [ $m^3/s$ ]: Flujo volumétrico de salida del reactor
- $\dot{Q}$  [J/s]: Velocidad de transferencia de calor de la chaqueta al reactor
- $q_f$  [ $m^3/s$ ]: Flujo volumétrico de entrada del reactor
- $R_j$  [mol/  $m^3$ ]: Concentración molar de polímero con j unidades monoméricas
- $\rho$  [kg/ $m^3$ ]: Densidad de la mezcla reaccionante
- $\rho_f$  [kg/ $m^3$ ]: Densidad de la alimentación
- $\rho_i$  [kg/ $m^3$ ]: Densidad de los componentes puros
- T [K]: Temperatura del reactor
- $T_0$  [K]: Temperatura inicial del reactor
- $T_c$  [K]: Temperatura del medio de enfriamiento
- $T_f$  [K]: Temperatura de la alimentación
- $\theta = V/q_f$  [s]: Tiempo de residencia
- V [ $m^3$ ]: Volumen del reactor
- $\tilde{v}$  [ $m^3/kg$ ]  $\equiv (\partial V/\partial m_i)_{T,P,\forall m_j \neq m_i}$ : Volúmenes específicos parciales de los componentes
- U [J/s\* $m^2$ \*K]: Coeficiente global de transferencia de calor
- $\dot{W}$  [J/s]: Velocidad de generación de trabajo del sistema a los alrededores

## LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

	TÍTULO
<b>Figura 2.1</b>	Diagrama Esquemático del Reactor
<b>Tabla 2.1</b>	Intervalos de Aplicabilidad (Temperatura)
<b>Tabla 2.2</b>	Intervalos de Aplicabilidad (Composición)
<b>Tabla 2.3</b>	Intervalos de Aplicabilidad (General)
<b>Figura 3.1</b>	Diagrama de Bifurcación Conversión vs Tiempo de Residencia
<b>Figura 3.2</b>	Diagrama de Bifurcación Tipo “Histéresis”
<b>Figura 3.3</b>	Diagrama de Bifurcación Tipo “Isla”
<b>Figura 3.4</b>	Construcción de la Superficie de Histéresis
<b>Figura 3.5</b>	Construcción de la Superficie de Islas
<b>Figura 3.6</b>	Construcción de Diagramas de Bifurcación
<b>Figura 4.1</b>	Mapa de Estados Estacionarios ( $T_f = 25^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 4.1.a</b>	Perfil de Temperatura al Estado Estacionario ( $v_{mf} = 0.1376$ , $I_f = 0.1$ , $T_f = 298\text{K}$ )
<b>Figura 4.2</b>	Mapa de Estados Estacionarios ( $T_f = 50^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 4.3</b>	Mapa de Estados Estacionarios ( $T_f = 75^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 4.4</b>	Mapa de Estados Estacionarios ( $T_f = 104^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 5.1</b>	Conversión ( $v_{mf} = 0.1093$ , $I_f = 0.10528$ , $T_f = 50^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 5.2</b>	Temperatura ( $v_{mf} = 0.1093$ , $I_f = 0.10528$ , $T_f = 50^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 5.3</b>	Distribución de Pesos Moleculares ( $T = 352.7\text{K}$ , $\Theta = 5000$ s, $v_{mf} = 0.1093$ , $I_f = 0.10528$ , $T_f = 50^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 5.4</b>	Peso Molecular Promedio Másico ( $v_{mf} = 0.1093$ , $I_f = 0.10528$ , $T_f = 50^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 5.5</b>	Viscosidad ( $v_{mf} = 0.1093$ , $I_f = 0.10528$ , $T_f = 50^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 5.6</b>	Coefficiente de Transferencia de Calor ( $v_{mf} = 0.1093$ , $I_f = 0.10528$ , $T_f = 50^\circ\text{C}$ )
<b>Figura 5.7</b>	Perfil de Temperatura Transitorio del Reactor ( $T_0 = 323\text{K}$ )
<b>Figura 5.8</b>	Perfil de Temperatura Transitorio del Reactor ( $T_0 = 343\text{K}$ )
<b>Figura A.1</b>	Viscosidad vs Peso Molecular Butadieno
<b>Tabla A.1</b>	Parámetros de Viscosidad Intrínseca para Butadieno en Ciclohexano
<b>Tabla A.2</b>	Temperaturas de Transición Vítreas
<b>Figura A.2</b>	Correlación Gráfica de Van Krevelen
<b>Figura A.3</b>	Viscosidad Crítica Polibutadieno
<b>Tabla A.3</b>	Parámetros Cinéticos Butadieno/n-Butil litio/ Ciclohexano
<b>Tabla A.4</b>	Entalpías de Polimerización de Butadieno

# INTRODUCCIÓN

Actualmente se producen más de 100 millones de toneladas anuales de polímeros sintéticos alrededor del mundo (Zavala-Tejeda, 2006), con tasas de crecimiento entre el 1 y 8% dependiendo de la región y el polímero. Estos materiales son manufacturados a través de una amplia gama de mecanismos químicos, en una gran variedad de reactores. En un mercado globalizado donde la competencia es feroz, la supervivencia demanda entre otros requisitos, la excelencia en Operaciones. Deben conjugarse un impecable desempeño en seguridad, control ambiental y calidad, con una productividad creciente, al menor costo posible.

Por otra parte, el reciente auge de los productos químicos de especialidad ha encontrado en los polímeros uno de sus campos más prolíficos. Los fabricantes se están enfocando cada vez más en productos de alto valor agregado que exhiben propiedades diferenciadas y son dirigidos a nichos de mercado. Estos negocios, aunque rentables, requieren un estricto control de la arquitectura del polímero, a fin de satisfacer las exigentes aplicaciones. La optimización de la configuración y operación del reactor sólo puede conseguirse mediante un profundo conocimiento de la fisicoquímica y cinética de la polimerización, de la dinámica y control del proceso (multiplicidad, estabilidad, caos), así como un personal altamente calificado.

El conocimiento del comportamiento del reactor al estado estacionario permite durante el diseño del proceso, seleccionar una zona de operación donde se maximice la conversión a tiempos de residencia cortos, se mantenga resguardado de fenómenos de multiplicidad indeseables y los requerimientos de separación, control ambiental y servicios auxiliares sean mínimos.

El objetivo de este trabajo es examinar la estructura de los estados estacionarios de un CSTR no isotérmico, no adiabático, donde se desarrolla la polimerización aniónica en ciclohexano del 1,3-butadieno con n-butil litio como iniciador. Se selecciona el tiempo de residencia como parámetro de bifurcación y se analiza el efecto de las concentraciones de monómero e iniciador en la alimentación, así como la temperatura de la misma en los mapas de estados estacionarios.

En el capítulo I, se hace una somera revisión de los trabajos previos en el modelamiento y análisis estático y dinámico de reactores de polimerización.

El modelo matemático del reactor se presenta en el capítulo II. Se destaca que la variante más significativa de este modelo contra los anteriores es simular el coeficiente de transferencia de calor interno como una función de las propiedades del reactor y la mezcla reaccionante, incluyendo la viscosidad y la retroalimentación del peso molecular promedio.

El capítulo III expone la variante de la teoría de singularidad propuesta por Golubitsky & Keyfitz (1980) para determinar los diversos diagramas de bifurcación existentes para conjuntos de parámetros operativos específicos.

En el capítulo IV se presentan los mapas de estados estacionarios para cuatro diferentes temperaturas de alimentación seleccionadas, así como el punto de cúspide identificado (singularidad de máximo orden del modelo).

El análisis de los resultados se hace en el capítulo V. Finalmente aparecen las conclusiones, sugerencias, apéndices y referencias.

# CAPÍTULO I

## “ANTECEDENTES EN EL MODELAMIENTO DE REACTORES CONTINUOS AGITADOS PARA POLIMERIZACIÓN”

En este capítulo se revisa la literatura existente en relación al modelamiento y análisis de reactores continuos agitados (CSTR) donde se desarrollan reacciones de polimerización. De especial interés para nuestro estudio son los trabajos de Schmidt et al. (1984) y Teymour & Ray (1989).

El comportamiento dinámico y estacionario de los reactores continuos agitados (CSTR) ha recibido una enorme atención, si se considera el vasto caudal de investigaciones reportadas en la literatura. El primer apunte sobre el fenómeno de la multiplicidad de estados estacionarios y problemas de estabilidad en reactores químicos parece haber sido hecho por Liljenroth (1918). Sin embargo, este trabajo permaneció olvidado hasta 1970, cuando fue redescubierto por Luss. Un análisis similar de Semenov (1928) también fue relegado hasta hace poco.

Tiempo después, Van Heerden (1953) independientemente descubrió estos interesantes fenómenos, dando inicio a una proliferación de artículos en los años subsecuentes.

Bilous & Amundson (1955), inspirados en el trabajo de Van Heerden, dieron al análisis de estabilidad de estados estacionarios un fundamento matemático riguroso. A pesar de que estos autores presentaron diagramas de fase de las trayectorias de concentración y temperatura, los primeros cálculos numéricos extensivos no fueron reportados hasta Aris & Amundson (1958). Ellos demostraron que además de la posibilidad de múltiples estados estacionarios, oscilaciones no amortiguadas en forma de ciclos límite pueden presentarse para ciertas combinaciones de los parámetros.

Uppal et al. (1974, 1976) publicaron dos artículos trascendentales donde resuelven el problema de la multiplicidad y estabilidad de estados estacionarios, así como ciclos límite para una reacción exotérmica de primer orden. Su metodología ha sido el punto de partida de un sinnúmero de trabajos posteriores.

La polimerización en un CSTR presenta un reto formidable para el ingeniero químico y, en contraste con los reactores clásicos, la literatura existente sobre reactores de esta clase es escasa.

Hoftyzer & Zwietering (1961) fueron los primeros en reportar el fenómeno de multiplicidad en un reactor de polimerización. En este caso se trató de la polimerización en masa del etileno y concluyeron que podían existir hasta cinco estados estacionarios diferentes en ciertas condiciones. Más tarde, Knorr & O'Driscoll (1970) observaron el mismo fenómeno para la polimerización en masa del estireno. Ellos asociaron lo anterior a los efectos de la viscosidad durante la operación isotérmica del reactor.

El primer trabajo sistemático dedicado al análisis dinámico de reactores de polimerización se debe a Jaisinghani & Ray (1977). Ellos reconocieron la falta de atención prestada a este tipo de reactores y la potencial riqueza tanto estacionaria como dinámica

que debía esperarse, en virtud de la elevada cantidad de energía, alta viscosidad y problemas de transferencia de calor que se manifiestan en estos procesos. Por ello se dieron a la tarea de simular la polimerización en masa del metacrilato de metilo y estireno con azo-bis-isobutironitrilo como iniciador. Su modelo está compuesto por tres ecuaciones diferenciales ordinarias: los balances de materia del iniciador y monómero, así como el balance de energía. Se utilizó un esquema cinético general para una polimerización por radicales libres (iniciación, propagación, terminación) junto con la aproximación del estado quasi-estacionario y la hipótesis de cadenas largas. Se consideraron las propiedades físicas y parámetros térmicos del sistema reaccionante (densidad, capacidad calorífica, entalpía de polimerización, coeficiente de transferencia de calor) constantes. Se determinaron las regiones del espacio paramétrico del reactor donde podía presentarse multiplicidad de estados estacionarios y comportamiento oscilatorio.

Otro reactor de polimerización en masa, en este caso de estireno (iniciada con azo-bis-isobutironitrilo), fue estudiado por Brooks (1981). Consiste en un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias (balances de materia de monómero, iniciador, radicales libres y balance de energía). El balance correspondiente a los radicales libres fue requerido puesto que la hipótesis del estado pseudo-estacionario no se consideró aplicable. La densidad y la capacidad calorífica de la mezcla de reacción se modelaron como polinomios de la temperatura. No obstante, el calor de reacción y el coeficiente de transferencia de calor permanecen constantes. El estudio consistió en un análisis de sensibilidad para la concentración de iniciador y la temperatura del medio de enfriamiento. Como resultados importantes se obtuvieron que el considerar las propiedades físicas constantes puede ocasionar que las predicciones del modelo sean erróneas y que el procedimiento de arranque determina en gran medida la seguridad en la operación del reactor.

Estos primeros modelos fueron extendidos por Schmidt & Ray (1981) para el caso de la polimerización en solución. Los balances de materia incluyen los relacionados al iniciador (peróxido de benzoilo), monómero (metacrilato de metilo) y disolvente (acetato de etilo), además del balance de energía. A pesar de que las propiedades termofísicas y el coeficiente de transferencia de calor se consideran constantes, se modeló la variación en el flujo de salida del reactor (provocado por el cambio de densidad al progresar la reacción) a través de un coeficiente de expansión volumétrica y la consideración de la aditividad de los volúmenes. Se establece la restricción de que el volumen de la mezcla reaccionante dentro del reactor es constante. Se encontró que podían aparecer hasta tres estados estacionarios durante la operación isotérmica, tanto teórica como experimentalmente. Esto como resultado del efecto gel.

Hamer et al. (1981) mejoraron el modelo para incluir el caso no isotérmico y reacciones de copolimerización. Los monómeros estudiados fueron nuevamente el metacrilato de metilo y el acetato de vinilo, disueltos en acetato de etilo con el peróxido de benzoilo como iniciador. Las propiedades físicas y otros parámetros se consideraron sin variación. Se demostró a través de un análisis de bifurcación que la dinámica de la homopolimerización de este último es más intrincada.

Más tarde, Schmidt et al. (1984) publicaron una investigación sobre un reactor experimental usado para la homopolimerización de metacrilato de metilo y acetato de vinilo. El modelamiento fue esencialmente idéntico al de los dos trabajos anteriores con las siguientes adiciones: la densidad y capacidad calorífica dependen de la temperatura y la composición; además el balance de energía toma en cuenta la resistencia térmica de las

partes internas del reactor (paredes, agitador, etc.). Se confirmó la existencia de ramas aisladas (islas) dentro de las soluciones de estados estacionarios. Para el metacrilato de metilo se identificaron regiones con cinco estados estacionarios en conversión correspondiente a tres estados estacionarios en temperatura. Asimismo, se demostró que el desempeño del reactor es muy sensible a pequeños cambios en los parámetros de operación, exigiendo un sistema de control extremadamente preciso para preservar la seguridad y calidad.

Choi (1986) analizó la polimerización en solución no isotérmica del metacrilato de metilo en un CSTR. Todas las propiedades físicas y el coeficiente de transferencia de calor se consideraron constantes. Con el tiempo de residencia como parámetro de bifurcación, identificó cinco diagramas de bifurcación diferentes, tanto para el caso con la concentración del iniciador constante como variable.

Teymour & Ray (1989) trabajaron con un modelo de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias (fracciones volumétricas del monómero y disolvente, concentración del iniciador y temperatura) para simular la polimerización del acetato de vinilo en un reactor de laboratorio. Se consideró la variación de la densidad y capacidad calorífica de la mezcla reaccionante por efecto de la temperatura y composición; aunque el coeficiente de transferencia de calor se asumió constante. Se empleó la hipótesis de estado quasi-estacionario para determinar la concentración de radicales libres. La distribución de pesos moleculares no forma parte del modelo. Los autores hallaron tres estructuras de multiplicidad: sigmoidales, hongos e islas. También encontraron evidencia experimental de la presencia de ciclos límite.

Adebekun et al. (1989) trabajó con la polimerización de metacrilato de metilo en acetato de etilo con peróxido de benzoilo como iniciador. Su modelo emplea la aproximación del estado pseudo-estacionario, la hipótesis de cadenas largas y considera todas las propiedades físicas constantes, incluyendo el coeficiente de transferencia de calor. La simulación reveló la coexistencia de hasta dos islas y multiplicidades no reportadas anteriormente. Se discutió la influencia de las condiciones de operación sobre la distribución de pesos moleculares, aunque ésta no interviene propiamente en la solución del modelo del reactor.

Teymour & Ray (1992b) adaptaron su modelo previo para un reactor de escala industrial. En él despreciaron la resistencia térmica del reactor y consideraron la densidad del sistema constante (reduciendo su modelo a tres ecuaciones). También consideraron la operación del reactor sometido a presión para permitir temperaturas no limitadas por el punto de ebullición de la mezcla. Los resultados incluyen un número mayor de estructuras de multiplicidad y de mayor complejidad en comparación con su trabajo anterior.

Pinto & Ray (1995a, 1995b, 1995c) construyeron un modelo muy similar al de Teymour & Ray (1989, 1992a, 1992b) para representar el funcionamiento de reactores de laboratorio e industriales para la copolimerización de metacrilato de metilo y acetato de vinilo en ter-butanol. Se invoca la aditividad de los volúmenes y la aproximación del estado pseudo-estacionario para los radicales libres. La densidad y capacidad calorífica se determinan como funciones de la temperatura y la composición. Los resultados para el reactor de laboratorio fueron confirmados de manera experimental. Se encontró que el reactor es muy sensible a cambios en la composición de la alimentación. Para el reactor industrial se despreció la resistencia térmica del mismo y se operó a presión para abatir la restricción impuesta a la temperatura por el punto de ebullición de la mezcla. Se concluyó

que el comportamiento de los reactores industriales es más complejo que el de los de laboratorio.

Zavala-Tejeda et al. (2006) estudiaron un reactor continuo agitado para producir poliuretano. Su modelo considera un reactor no isotérmico, mezclado perfecto y propiedades físicas constantes, incluyendo el coeficiente de transferencia de calor. Encontraron diversos patrones de multiplicidad y comportamiento oscilatorio para diferentes conjuntos de parámetros También determinaron que en ciertos casos los controladores añaden inestabilidad a la respuesta del reactor.

La revisión de estos trabajos fue esencial para establecer las bases del presente estudio. Como se presentará más adelante, el modelo de esta investigación fue enriquecido en relación con los anteriores, al incluir la dependencia del coeficiente de transferencia de calor con las propiedades físicas del sistema reaccionante y la geometría del reactor. También se modeló la viscosidad considerando el efecto de la temperatura, composición y peso molecular promedio másico del polímero.

# CAPÍTULO II

## “MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR”

Este capítulo describe el reactor objeto de la presente investigación, así como las consideraciones establecidas para construir los modelos matemáticos. Se presentan todas las ecuaciones de los modelos dinámico y estacionario, incluyendo las usadas para calcular las propiedades físicas y el coeficiente de transferencia de calor. Se discute también el esquema cinético y las condiciones a las cuales las correlaciones individuales y el modelo completo son válidos.

A continuación se describe el modelo matemático que simula la operación no isotérmica, no adiabática de un reactor continuo agitado (CSTR) donde ocurre la polimerización aniónica en solución del 1,3 – butadieno, usando n-butil-litio como iniciador (también denominado catalizador) y ciclohexano como disolvente. Se analizaron los trabajos existentes (resumidos en el capítulo anterior) y se enriqueció el modelo para reproducir lo más cercanamente posible las condiciones reales de operación.

### 2.1 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR

El sistema de polimerización a simular está representado esquemáticamente en la figura 2.1. Se trata de un reactor continuo agitado de configuración estándar<sup>1</sup> (Chapman et al., 1964) de escala industrial. Posee una chaqueta para promover la transferencia de calor mediante la alimentación de agua de enfriamiento, durante su operación normal, o vapor, durante su arranque. El reactor trabaja a presión; específicamente opera con una atmósfera inerte (nitrógeno), en virtud de que el oxígeno del aire actúa como inhibidor de la polimerización (Rivero-Martínez, 1994) y para permitir temperaturas de reacción más altas.

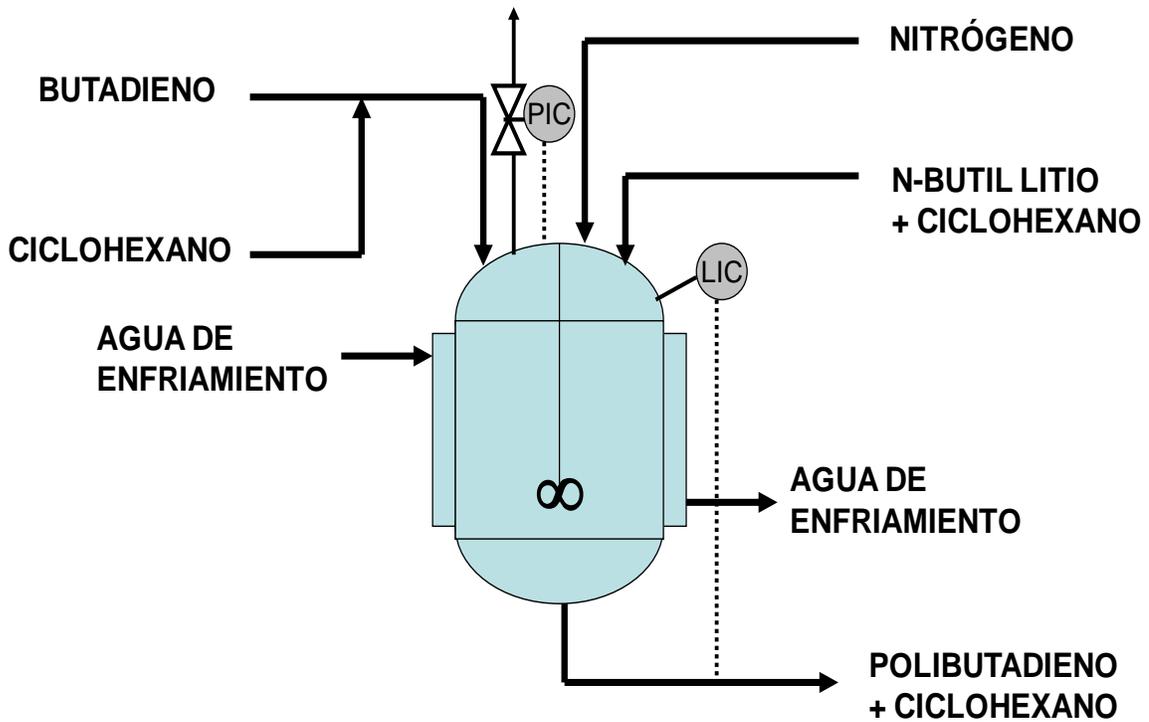
La alimentación al reactor consiste en dos corrientes separadas: una solución de 1,3 - butadieno en ciclohexano, previamente destilados para eliminar impurezas (especialmente agua y otros compuestos orgánicos oxigenados que actúan como venenos (Szwarc & Van Beylen, 1993)), y otra de n-butil litio y disolvente.

En adición, el flujo de producto que abandona el reactor se regula de manera que el volumen de la mezcla reaccionante dentro del mismo permanezca constante en todo momento.

Este proceso produce un polibutadieno amorfo, con una microestructura aproximada de 41% cis, 52% trans y 7% vinílica (Hsieh, 1965d).

---

<sup>1</sup> Esté término significa que el diámetro del reactor es igual a la altura del cilindro que lo conforma y tres veces la longitud de la turbina del agitador.



**Figura 2.1.** Diagrama esquemático del reactor donde se muestran las corrientes de alimentación y salida, así como las características principales del mismo.

## 2.2 CONSIDERACIONES

Sucintamente, la construcción del modelo incluyó las siguientes consideraciones:

a1) La densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica de la mezcla reaccionante son funciones de la temperatura y la composición.

b1) La viscosidad de la mezcla reaccionante es función de la composición, temperatura y el peso molecular promedio másico ( $M_w$ ) del polímero. Se reconoce que el comportamiento de las soluciones diluidas es diferente al de las soluciones concentradas y se hace uso de un método novel en la literatura para simular estas últimas (Van Krevelen, 1990). El modelamiento de la viscosidad incluyendo la retroalimentación del peso molecular del polímero es una de las principales adiciones al modelo con respecto a los anteriores.

c1) Se ignoran las variaciones de volumen y entalpía por efectos de mezclado. Esta consideración ha sido exitosamente empleada en los trabajos de Schmidt & Ray (1981), Schmidt et al. (1984), Pinto & Ray (1995a, 1995b).

d1) Las densidades, capacidades caloríficas, viscosidades y conductividades térmicas de los componentes puros son funciones únicamente de la temperatura.

e1) Por la bajísima concentración a la que maneja el iniciador ( $\approx 10^{-3}M$ ), no se incluye la contribución de éste al volumen y demás propiedades de la mezcla reaccionante.

f1) El coeficiente de transferencia de calor interno del reactor es función de los números de Reynolds y Prandtl de la mezcla reaccionante. Lo anterior significa que depende de las propiedades físicas (principalmente la viscosidad), el nivel de agitación y la geometría del reactor (Rase, 1977). Esta es la característica distintiva del presente modelo con respecto a los anteriores.

g1) El coeficiente de transferencia de calor global es idéntico al coeficiente interno del reactor que es el controlante, puesto que el correspondiente al agua de enfriamiento es mucho mayor. Comparativamente, la resistencia de la pared del reactor a la transferencia de calor es mínima.

h1) Se desprecia la variación de otras energías como la cinética y potencial entre las corrientes de entrada y salida del reactor.

i1) La resistencia térmica del reactor es insignificante comparada con la de la mezcla reaccionante. Aseveración válida para reactores de escala industrial (Teymour & Ray, 1992b).

j1) Se desprecia la contribución de la agitación a la adición de energía en forma de trabajo al sistema.

k1) No se consideran los esfuerzos cortantes en la determinación del trabajo de flujo.

l1) De acuerdo con el estudio cinético de esta polimerización aniónica, la velocidad de la etapa de iniciación es muy grande en comparación con la correspondiente a la etapa de propagación y por ende, puede considerarse instantánea (Rivero-Martínez, 1994). Además se trata de una polimerización “viviente” en ausencia de la etapa de terminación.

m1) En concordancia con el estudio cinético, se considera que cada molécula de iniciador origina una cadena polimérica.

n1) Todos los polímeros “vivos” (carbaniones) tienen la misma reactividad, independientemente de su tamaño. Esto implica que la constante aparente de propagación es constante.

o1) Se asume un mezclado perfecto dentro del reactor, donde la corriente que lo abandona posee idénticas propiedades al contenido del mismo.

p1) Las propiedades de la corriente de alimentación (flujo, temperatura y composición) se calculan como el resultado de una mezcla adiabática virtual de la dos corrientes separadas que entran al reactor, sin efecto alguno por reacción.

Desde el punto de vista de diseño y operación se tiene lo siguiente:

a2) El reactor está diseñado para que el volumen de la mezcla reaccionante dentro del mismo permanezca constante (sensor de nivel y lazo de control de flujo de salida).

b2) La polimerización comienza en el reactor, es decir, la alimentación no contiene polímero.

c2) El flujo del agua de enfriamiento es suficientemente alto para que la variación de su temperatura al pasar por la chaqueta del reactor sea insignificante.

d2) Al permitir que el reactor opere a presión se abate la restricción que de otra forma impondría el punto de ebullición normal<sup>2</sup> del sistema reaccionante sobre la temperatura de operación (Teymour & Ray, 1992b).

e2) La presión de la atmósfera de nitrógeno se mantiene constante durante la operación del reactor (válvula controladora de presión).

Estos enunciados aparecen referenciados en la deducción del modelo que se presenta en el Apéndice A (a través del inciso), según participan en la misma.

## **2.3 MODELO MATEMÁTICO**

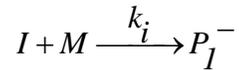
### **2.3.1 Esquema de Reacción**

El modelo que se presenta a continuación está basado en un esquema de reacción que considera que la polimerización aniónica “viviente” de 1,3-butadieno puede representarse por dos etapas de reacción: iniciación y propagación. Como antes se mencionó, se considera que la reacción de iniciación es mucho más rápida que las de propagación, y que en ella una molécula del monómero (M) se adiciona a una molécula de iniciador (I), dando origen a una especie viviente, que contiene una molécula de monómero y que es capaz de adicionar con otra molécula de monómero, propagando así la polimerización. Las reacciones de propagación son también reacciones de adición, y para efectos del modelo se supone que la reactividad del polímero viviente es independiente de su tamaño, y en consecuencia, el coeficiente de rapidez de reacción de todas y cada una de dichas reacciones es el mismo ( $k_p$ ).

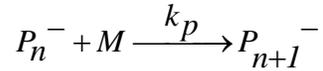
---

<sup>2</sup> Punto de ebullición a 1 atm de presión.

**Iniciación:**



**Propagación:**



$$k_i \gg \gg k_p \quad n = 1, \dots, \infty$$

### 2.3.1.1 Rapidez de Propagación

Con la consideración de que la rapidez de polimerización está controlada por la rapidez de propagación (la reacción de iniciación es relativamente rápida), se utilizó el modelo cinético propuesto por Rivero-Martínez (1994) para el sistema de polimerización 1,3 - butadieno, n-butil litio y ciclohexano. En dicho modelo, la rapidez de consumo de monómero es proporcional al producto de la concentración inicial de iniciador ( $I_0$ ) y la concentración de monómero ( $c_m$ ), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$-\frac{dc_m}{dt} = r_m = k_p I_0^{0.32} c_m$$

En la cual el coeficiente de rapidez de propagación  $k_p$  expresa la dependencia de la rapidez de propagación con respecto de la temperatura, a través de una expresión tipo Arrhenius:

$$k_p = 1.433 \times 10^9 \exp\left(\frac{-9317}{T}\right)$$

Las consideraciones del estudio cinético (I1, m1, n1 y o1) aparecen en la sección 2.2 (revisar página 16).

Para analizar la posibilidad de que exista multiplicidad de estados estacionarios en el reactor de interés, se emplearon los balances de monómero (para seguir el desarrollo de la polimerización) y del disolvente (para tomar en cuenta los cambios de densidad que ocurren en la solución polimérica), así como el balance de energía, en condiciones de estado estacionario y no estacionario.

### 2.3.2 Modelo Dinámico

Describe el estado no estacionario del reactor. Consiste de los balances de monómero, disolvente y energía en los que se toma en consideración la acumulación, el transporte y la transformación química de las propiedades conservativas, las cuales están representadas por las concentraciones másicas de monómero y de disolvente ( $c_m$  y  $c_d$  respectivamente) y la temperatura de la mezcla de reacción.

### 2.3.2.1 Balance de Monómero

Representa la rapidez con la que la concentración de monómero ( $c_m$ ) que hay en el reactor cambia en función del tiempo ( $t$ ). Esta acumulación es el balance del monómero que entra, sale y reacciona en el reactor.

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{c_{mf} - I_f PMM}{\theta} - \frac{qc_m}{V} - \left[ \frac{dc_m}{dt} \right]_R \quad (2.1.a)$$

### 2.3.2.2 Balance de Disolvente

Representa la concentración de disolvente ( $c_d$ ) que hay en el reactor en función del tiempo, la cual no se mantiene constante porque la polimerización del monómero y los cambios de temperatura ocasionan cambios en la densidad de la mezcla de reacción.

$$\frac{dc_d}{dt} = \frac{c_{df}}{\theta} - \frac{qc_d}{V} \quad (2.1.b)$$

### 2.3.2.3 Balance de Energía

Representa la temperatura ( $T$ ) de la mezcla de reacción en función del tiempo, la cual es el resultado de la energía que entra y sale por convección, la que se desprende de la polimerización y la que se transfiere a través de las paredes del reactor:

$$V \sum_{i=1}^3 c_i c p_i \frac{dT}{dt} = \left( \frac{V}{\theta} \right) \sum_{i=1}^3 c_{if} \int_{T_f}^{T_f} c p_i dT + V (-\Delta H_p) \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R - U A (T - T_c) \quad (2.1.c)$$

donde  $c_i$  (masa  $i$  / volumen mezcla) =  $v_i$  (volumen  $i$  / volumen mezcla)  $\rho_i$  (masa  $i$  / volumen  $i$ ).

La resolución de este modelo dinámico da la composición y temperatura como funciones del tiempo, una vez establecida las condiciones de la alimentación ( $I_f$ ,  $c_{mf}$ , y  $T_f$ ) y la condición inicial ( $T_0$ ), sin haber incompatibilidad del contenido del reactor con la alimentación.

Para variables subindicadas (propiedades físicas), el subíndice “f” significa que son evaluadas a las condiciones de la alimentación; los subíndices “i” se sustituyen por “d”, “m” y “p” que representan las propiedades del disolvente, monómero y polímero respectivamente.

La deducción detallada de los balances de materia y energía así como los detalles de los modelos fisicoquímicos se muestran en el Apéndice A.

### 2.3.3 Modelo Estacionario

En estas condiciones el estado del reactor es independiente del tiempo; consecuentemente, este modelo consiste de los balances de monómero, de disolvente y de energía del Modelo Dinámico, excepto que los términos dependientes del tiempo (acumulación) son cero. La simulación de los estados estacionarios se hace a través de un sistema de tres ecuaciones algebraicas no lineales obtenidas a partir del modelo anterior anulando todas las derivadas con respecto al tiempo y usando las fracciones volumétricas como variables principales:

#### 2.3.3.1 Balance de Monómero

$$\left(\frac{V}{\theta}\right)(v_{mf}\rho_{mf} - I_f PMM) - qv_m\rho_m - V k_p \left[\frac{I_f q_f}{q}\right]^{0.32} v_m\rho_m = 0 \quad (2.2.a)$$

#### 2.3.3.2 Balance de Disolvente

$$\left(\frac{V}{\theta}\right) v_{df} \rho_{df} - qv_d \rho_d = 0 \quad (2.2.b)$$

#### 2.3.3.3 Balance de Energía

$$\left(\frac{V}{\theta}\right) \sum_{i=1}^3 v_{if} \rho_{if} \int_T^{T_f} c_{p_i} dT + V (-\Delta H_p) k_p \left[\frac{I_f q_f}{q}\right]^{0.32} v_m\rho_m - U A (T - T_c) = 0 \quad (2.2.c)$$

#### 2.3.3.4 Parámetros de Diseño del Reactor

Las variables que toman en cuenta las dimensiones del reactor y el agitador son:

$$\begin{aligned} V &= 7.57 \text{ m}^3 \\ A &= 14.23 \text{ m}^2 \\ D1 &= 0.709 \text{ m} \end{aligned}$$

#### 2.3.3.5 Parámetros de Operación

Las variables operativas del reactor, para efectos del presente estudio son:

$$\begin{aligned} N &= 60 \text{ s}^{-1} \\ T_c &= 293 \text{ K} \end{aligned}$$

### 2.3.3.6 Propiedades Físicas

Le evaluación de las propiedades físicas y otros parámetros del modelo se hicieron a través de las siguientes ecuaciones. La deducción completa del modelo, incluyendo las referencias de los modelos para determinar las propiedades físicas se presenta en el Apéndice A.

#### Flujo volumétrico y Pesos Moleculares

$$q = \left(\frac{V}{\theta}\right) \left(\frac{\rho_f}{\rho}\right) \quad \text{PMM} = 0.054 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad \text{PMD} = 0.084 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

#### Densidades

$$\rho = \sum_{i=1}^3 v_i \rho_i \quad \rho_m = 946.65784 - 0.92101190 T - \frac{9711.7214}{467.77466 - T}$$

$$\rho_d = 1060.5993 - 0.80384128 T - \frac{15000}{617.39478 - T} \quad \rho_p = 895 \left[1 - 7.0 \times 10^{-4} (T - 298.15)\right]$$

#### Capacidades caloríficas y Entalpía de polimerización

$$cp = \frac{\sum_{i=1}^3 v_i \rho_i cp_i}{\rho}$$

$$cp_d = 1472.8 \times 10^3 \rho_d^{-1} \quad cp_m = 1405.8 \times 10^3 \rho_m^{-1}$$

$$cp_p = 978.2 + 3.2721 T$$

$$\Delta H_p(T) = \frac{72802}{PMM} - \int_{298.15}^T cp_m dT + \int_{298.15}^T cp_p dT$$

#### Conductividades térmicas

$$\lambda = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 v_i v_k \lambda_{ik}$$

$$\lambda_{ik} = 2(\lambda_i^{-1} + \lambda_k^{-1})^{-1}$$

$$\lambda_d = 0.1626 - 9.513 \times 10^{-5} T - 1.382 \times 10^{-7} T^2$$

$$\lambda_m = 0.3007 - 7.837 \times 10^{-4} T + 4.916 \times 10^{-7} T^2$$

$$\lambda_p = 0.1420 \left[1.2 - 0.2 \left(\frac{T}{174}\right)\right]$$

#### Temperaturas de transición vítrea

$$T_{gm} = 109.5 \text{ K} \quad T_{gs} = 80 \text{ K} \quad T_{gp} = 174 \text{ K}$$

$$Tg = \frac{Tg_p + (2.5Tg_d - Tg_p)(v_d + v_m)}{1 + 1.5(v_d + v_m)}$$

### Peso molecular promedio másico

$$M_w = PMM \left( 1 + 2 \frac{Vkp \left[ \frac{I_f q_f}{q} \right]^{-0.68} v_m \rho_m}{qPMM} \right)$$

### Viscosidades

$$\ln \mu_d = -11.306 + \frac{1380}{T} - 1.55 \times 10^{-3} T + 1.157 \times 10^{-6} T^2$$

$$\ln \mu_m = -12.980 + \frac{1000}{T} + 4.46 \times 10^{-3} T - 6.694 \times 10^{-6} T^2$$

$$x_m = \frac{v_m \rho_m / PMM}{\left( v_m \rho_m / PMM \right) + \left( v_d \rho_d / PMM \right)}$$

$$\ln \mu_s = (1 - x_m) \ln \mu_d + x_m \ln \mu_m - 0.13516 x_m (1 - x_m)$$

$$E\eta_{sold} = v_d (12257) + v_m (8553) + (1 - v_m - v_d) (26000)$$

$$c_p = (1 - v_m - v_d) \rho_p \quad [\eta] = 4.91 \times 10^{-3} M_w^{0.693}$$

$$\mu_{sold} = \exp \left[ \ln \mu_s (298.15K) \right] \left( [\eta] c_p + 0.33 [\eta]^2 c_p^2 \right) \exp \left[ \frac{E\eta_{sold}}{R \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)} \right]$$

$$\mu_{solc} = 10^{3.8} (1 - v_d - v_m)^5 10^{8 \left( \frac{T_{gp} - 1}{T} \right)} \left( \frac{M_w}{6} \right)^{3.4}$$

$$\mu = \left( \frac{\mu_{sold}}{\mu_{sold} + \mu_{solc}} \right)^{1.5} \mu_{sold} + \left( \frac{\mu_{solc}}{\mu_{sold} + \mu_{solc}} \right)^{0.2} \mu_{solc}$$

### Coefficiente de transferencia de calor

$$U = 0.73 \left( \frac{\lambda}{D} \right) \left( \frac{\rho N D_1^2}{\mu} \right)^{0.65} \left( \frac{cp\mu}{\lambda} \right)^{0.33}$$

Las tres incógnitas naturalmente son:  $v_m$ ,  $v_d$  y  $T$ . Estas son las variables de estado del reactor. Con ellas se determina completamente la composición y temperatura del sistema y al calcular el flujo de salida  $q$  (que es función de dichas variables) también se tiene totalmente definida la corriente que abandona el reactor.

## 2.4 INTERVALOS DE APLICABILIDAD DEL MODELO

### 2.4.1 Temperatura

**Tabla 2.1.** Intervalos de temperatura a los cuales son válidas las diversas correlaciones para calcular las propiedades físicas. Para más detalles, véase la sección correspondiente del Apéndice A.

Modelo	Especie	Intervalo de aplicabilidad (K)	Sección
Densidad	Disolvente	279 – 524	A.5.1.ii.a
	Monómero	194 – 369	A.5.1.ii.b
	Polímero	174 -	A.5.1.ii.c
	Mezcla	Ver componentes	A.5.2.i
Cap. calorífica	Disolvente	290 – 530	A.5.1.iii.a
	Monómero	190 – 403	A.5.1.iii.b
	Polímero	290 – 500	A.5.1.iii.c
	Mezcla	Ver componentes	A.5.2.ii
Viscosidad	Mezcla	222 – 398	A.5.2.iii
Cond. térmicas	Disolvente	267 – 527	A.5.1.v.a
	Monómero	164 – 393	A.5.1.v.b
	Polímero	174 -	A.5.1.v.c
	Mezcla	Ver componentes	A.5.2.iv
Cinética		323 – 343	A.5.4

### 2.4.2 Composición

**Tabla 2.2.** Composiciones a las cuales es válido el modelo cinético de Rivero-Martínez (1994). Para más detalles, véase la sección correspondiente del Apéndice A.

Modelo	Especie	Intervalo de aplicabilidad ( $\text{mol/m}^3$ )	Sección
Cinética	Monómero	$<1.696 \times 10^3$	A.5.4
	Iniciador	$<0.00143 \times 10^3$	A.5.4

Las tablas 2.1 y 2.2 presentan los intervalos de temperatura y composición dentro de los cuales se recomienda el uso de los diversos modelos fisicoquímicos y cinético de acuerdo con las referencias de cada uno.

En resumen, las condiciones a las cuales el modelo se considera estrictamente válido son:

**Tabla 2.3.** Condiciones generales de temperatura y composición a las cuales es válido el modelo del presente estudio. Es un resumen de las tablas 2.1 y 2.2.

<b>Parámetro operativo</b>	<b>Intervalo</b>	<b>Restricción</b>
Temperatura (K)	293 – 343	Cinética
Conc. monómero (mol/ m <sup>3</sup> )	<1.696 x 10 <sup>3</sup>	Cinética
Conc. iniciador (mol/ m <sup>3</sup> )	<0.00143 x 10 <sup>3</sup>	Cinética

Cabe destacar que la restricción de temperatura mínima del estudio de Rivero-Martínez (1994) no impone el límite inferior de temperatura (323K) puesto que como se muestra en la tabla A.3, trabajos afines realizados hasta 293K arrojan parámetros cinéticos muy similares.

A pesar de lo anterior, para poseer un panorama más amplio de las posibilidades del reactor, en ocasiones se extrapoló el modelo ligeramente más allá de estas condiciones, con la ineludible incertidumbre asociada.

Finalmente es importante mencionar que el objetivo del presente modelo es analizar cualitativamente las diferentes estructuras de estados estacionarios del reactor más que arrojar resultados cuantitativos.

# CAPÍTULO III

## “ANÁLISIS DE ESTADOS ESTACIONARIOS”

Este capítulo presenta el fundamento matemático que nos permite identificar los diversos patrones  $T$  vs tiempo de residencia ( $\Theta$ ) para diferentes combinaciones de parámetros del reactor. Se trata de la variante de la teoría de la singularidad de Golubitski & Keyfitz (1980). Dicha teoría define las expresiones para determinar las fronteras de multiplicidad, incluyendo la superficie de histéresis y de islas, así como el punto de cúspide alada. Para poder utilizar este método, se simplifica el modelo estacionario a una sola ecuación, se seleccionan las variables cuyo impacto desea estudiarse y se discute la estrategia de resolución de los sistemas de ecuaciones.

Para el diseño y control de reactores de polimerización es de suma importancia conocer los diferentes tipos de diagramas de bifurcación que describen la dependencia de las soluciones de estado estacionario con los parámetros que pueden sufrir variaciones durante la operación, tales como el tiempo de residencia, temperatura de alimentación, etc. Más aún, es fundamental determinar a qué valores de dichos parámetros ocurren cambios en los diagramas.

La teoría de la singularidad ha probado ser exitosa para el análisis y clasificación de la multiplicidad de estados estacionarios. El comportamiento estático de un modelo dado para todo el intervalo de valores físicamente válidos de los parámetros puede examinarse con el objetivo de identificar cualitativamente todas las diferentes clases de multiplicidades. Esto se consigue al dividir el espacio paramétrico en regiones con diagramas de bifurcación diferentes. Las fronteras de dichas regiones se conocen como hipersuperficies de bifurcación ya que es donde los cambios cualitativos ocurren.

Golubitsky & Schaeffer (1979) desarrollaron una variante de la teoría de singularidad que es capaz de predecir todos los diagramas de bifurcación existentes en la vecindad de un punto singular. Esta teoría ha sido usada para definir dichos diagramas en una variedad de sistemas reactivos modelados a través de ecuaciones diferenciales ordinarias. Posteriormente Golubitsky & Keyfitz (1980) extendieron el método y demostraron que siete diferentes diagramas de bifurcación describen la dependencia de la conversión con el tiempo de residencia cerca de la singularidad de mayor orden para un CSTR con una reacción irreversible, exotérmica, de primer orden. Balakotaiah & Luss (1981, 1983) propusieron un esquema para dividir el espacio paramétrico global en regiones con diferentes diagramas de bifurcación para el mismo problema. Probaron que los siete tipos de diagramas hallados en la cercanía del punto de la singularidad de mayor orden eran los únicos existentes en el espacio global.

En esta investigación se hará uso del método de Golubitsky & Keyfitz (1980) para analizar la estructura de los estados estacionarios del reactor descrito previamente.

### 3.1 MÉTODO DE GOLUBITSKY & KEYFITZ

La teoría de la singularidad provee un método sistemático y general para establecer las fronteras de multiplicidad de estados estacionarios y el número y forma de diagramas de bifurcación estática. Un tratamiento extensivo puede encontrarse en el libro de Golubitsky, Stewart & Schaeffer (1985).

La teoría de la singularidad está limitada a cierto tipo de modelos y especialmente aquéllos cuyos estados estacionarios pueden representarse como:

$$\begin{aligned} F(z, \mathbf{p}^*) &= 0 && \text{ó} \\ F(z, \lambda, \mathbf{p}^*) &= 0 \\ \mathbf{p}^* &= (\lambda, p_1, p_2, p_3, \dots, p_n) \\ \mathbf{p} &= (p_1, p_2, p_3, \dots, p_n) \end{aligned} \tag{3.1}$$

donde  $z$  es la variable de estado (como la conversión o la temperatura) que al estado estacionario anula la función  $F$ .  $\lambda$  es la variable de operación principal cuyo efecto sobre  $z$  al estado estacionario se quiere determinar (en adelante referida como variable de bifurcación; normalmente el tiempo de residencia o número de Damköhler).  $\mathbf{p}$  es un vector constante de parámetros que incluye el resto de las variables operativas del reactor.

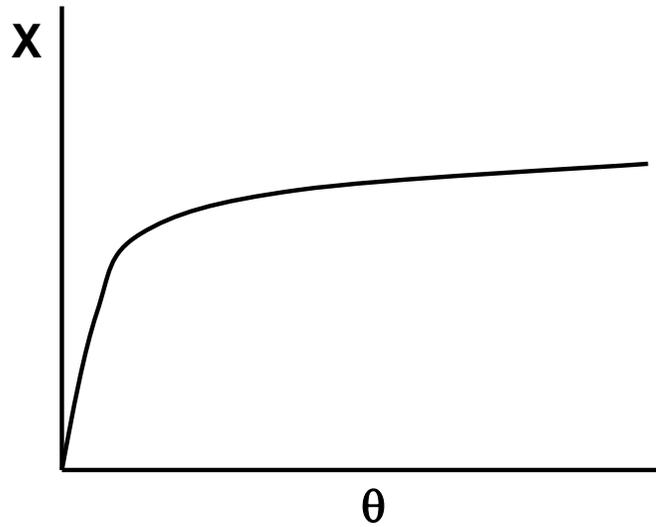
La función  $F$  definida en (3.1) debe cumplir las siguientes características:

- a) Al menos una solución físicamente válida existe para todo conjunto válido de parámetros.
- b) La primera y segunda derivada de  $F$  con respecto a  $z$  y  $\lambda$  son continuas y no se hacen cero dentro de las fronteras de la región factible.

La gráfica de  $z$  vs.  $\lambda$  que satisface la ecuación (3.1) para un vector  $\mathbf{p}$  dado, se conoce como diagrama de bifurcación. Un ejemplo en términos de la conversión y el tiempo de residencia aparece en la Figura 3.1.

El espacio paramétrico  $\mathbf{p}$   $n$ -dimensional puede dividirse en regiones donde existen tipos de diagramas de bifurcación. El problema general implica determinar cuál es el patrón de multiplicidad o diagrama de bifurcación ( $z$  vs.  $\lambda$ ) que corresponde a cualquier conjunto de parámetros  $\mathbf{p}$ .

Existen algunos puntos especiales (puntos singulares o de bifurcación) en cuya cercanía las fronteras de las diversas regiones convergen, de modo que diferentes diagramas de bifurcación coexisten alrededor de él. Estos puntos se caracterizan porque anulan ciertas derivadas parciales de  $F$  con respecto a  $z$  y  $\lambda$ .



**Figura 3.1.** Diagrama de bifurcación para un estado estacionario único. Representa el perfil de conversión o temperatura en función del tiempo de residencia para estados estacionarios únicos en ausencia de multiplicidad.

De acuerdo con el teorema de la función implícita, la bifurcación que genera la multiplicidad de estados estacionarios puede ocurrir solamente para conjuntos de parámetros que satisfagan la ecuación (3.1) y:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)(z, \lambda, p)=0 \quad (3.2)$$

### 3.2 DETERMINACIÓN DE LAS FRONTERAS DE MULTIPLICIDAD

Se parte de las ecuaciones (3.1) y (3.2) para definir el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} F(z, \lambda, p) &= 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)(z, \lambda, p) &= 0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Estas dos ecuaciones pueden resolverse simultáneamente para  $z$  y  $\lambda$  y así definir los puntos de bifurcación para un vector  $p$  dado. Según el teorema de la función implícita, solamente puede ocurrir un cambio en el número de puntos de bifurcación para conjuntos de parámetros  $p$  que satisfagan (3.3) y:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial z} & \frac{\partial F}{\partial \lambda} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial z \partial \lambda} \end{pmatrix} = 0 \quad (3.4)$$

Entonces las ecuaciones (3.3) y (3.4) definen una superficie en el espacio paramétrico  $p$  sobre la cual el número de puntos de bifurcación cambia en dos. La substitución de (3.3) en (3.4) da:

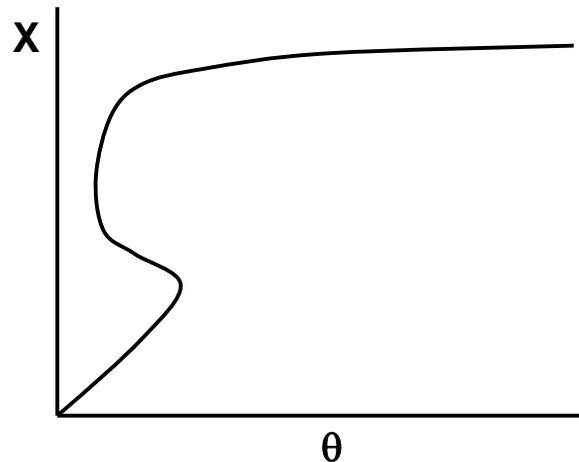
$$\left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right) (z, \lambda, p) \left( \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right) (z, \lambda, p) = 0 \quad (3.5)$$

### 3.3 DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE DE HISTÉRESIS

En general, cualquiera de los factores en (3.5) pueden anularse. De acuerdo a Golubitsky & Keyfitz (1980) se define como la “superficie de histéresis” a aquélla que satisface (3.3) y

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial z^2} \right) (z, \lambda, p) = 0 \quad (3.6)$$

Esta es una superficie en el espacio paramétrico  $(n-1)$  – dimensional, sobre la cual una variación continua de los parámetros causa la aparición o desaparición de una multiplicidad tipo “S” que esquemáticamente se muestra a continuación:



**Figura 3.2.** Diagrama de bifurcación para una multiplicidad tipo “S” o sigmoideal. Representa el perfil de conversión o temperatura en función del tiempo de residencia donde se manifiesta una multiplicidad de estados estacionarios conocida como “histéresis” o “S”. Se observa que a tiempos de residencia cortos, se pueden encontrar tres estados estacionarios para el mismo tiempo de residencia.

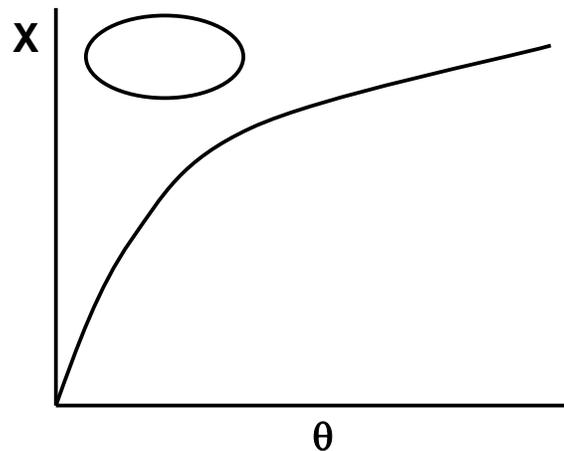
Cada punto de la superficie de histéresis resulta de resolver las tres ecuaciones (3.3) y (3.6) para  $z$ ,  $\lambda$  y uno de los parámetros  $p_\alpha$ . Esta superficie puede proyectarse como una curva en el plano  $p_\alpha - p_\beta$ ; donde  $p_\alpha$  y  $p_\beta$  son dos parámetros seleccionados. Dicha curva se construye resolviendo repetidamente el sistema de ecuaciones simultáneas variando  $p_\beta$ . En la gráfica generada, cada una de las áreas separadas por la curva posee un diagrama de bifurcación  $z - \lambda$  distinto; donde aparece y desaparece una multiplicidad tipo “S” cada vez que se cruza la curva.

### 3.4 DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE DE ISLAS

Similarmente, se denomina como “superficie de islas” a aquella que satisface (3.3) y:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \theta} \right) (z, \lambda, p) = 0 \quad (3.7)$$

Esta es una superficie en el espacio paramétrico  $(n-1)$  – dimensional, sobre la cual una variación continua de los parámetros causa la aparición o desaparición de una multiplicidad tipo “isla” como se ejemplifica enseguida:



**Figura 3.3.** Diagrama de bifurcación para una multiplicidad tipo “isla”. Representa el perfil de conversión o temperatura en función del tiempo de residencia donde se manifiesta una multiplicidad conocida como “isla”. Se observa que a tiempos de residencia cortos, se pueden encontrar tres estados estacionarios para el mismo tiempo de residencia.

Cada punto de la superficie de isla resulta de resolver las tres ecuaciones (3.3) y (3.7) para  $z$ ,  $\lambda$  y uno de los parámetros  $p_\alpha$ . Esta superficie puede presentarse gráficamente como una curva en el plano  $p_\alpha - p_\beta$ ; donde  $p_\alpha$  y  $p_\beta$  son dos parámetros seleccionados. Dicha curva se construye resolviendo repetidamente el sistema de ecuaciones simultáneas variando  $p_\beta$ .

En la gráfica generada, cada una las áreas separadas por la curva posee un diagrama de bifurcación  $z - \lambda$  distinto; donde aparece y desaparece una multiplicidad tipo “isla” cada vez que se cruza la curva.

### 3.5 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CÚSPIDE ALADA

La función (3.1) tiene un punto único  $p^0$  (punto de cúspide alada – “winged cusp point”), alrededor del cual existen todos los diferentes tipos de multiplicidad, así como el estado estacionario único. Este punto tiene la propiedad de:

$$F(z, p^{*0}) = \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)(z, p^{*0}) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}\right)(z, p^{*0}) = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)(z, p^{*0}) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial z \partial \lambda}\right)(z, p^{*0}) = 0 \quad (3.8)$$

y:

$$\left(\frac{\partial^3 F}{\partial z^3}\right)(z, p^{*0}) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2}\right)(z, p^{*0}) > 0 \quad (3.9)$$

### 3.6 ADAPTACIÓN DEL MODELO

Con el objetivo de aplicar el método de Golubitsky & Keyfitz (1980) al reactor cuyo modelo fue descrito en el capítulo anterior, primeramente se reduce éste a una sola ecuación.

Se combinan las tres ecuaciones del Modelo Estacionario (2.2.a), (2.2.b) y (2.2.c) para reescribir  $v_m$  y  $v_d$  como funciones de  $T$ . El resultado es el modelo (3.10) que se presenta enseguida.

#### Modelo Estacionario (reducido a una ecuación)

$$F(T, \theta) = \left(\frac{V}{\theta}\right) \sum_{i=1}^3 v_{if} p_{if} \int_T^{T_f} c p_i dT + V(-\Delta H p) \left(\frac{-d(v_m \rho_m)}{dt}\right) \Big|_R - UA(T - T_c) \quad (3.10)$$

$$\alpha(T, v_{mf}, T_f) = \frac{(1 - v_{mf}) \rho_d(T_f) (\rho_m(T) - \rho_p(T))}{\rho_d(T) [(v_{mf} \rho_m(T_f)) + (1 - v_{mf}) \rho_d(T_f)] - (1 - v_{mf}) \rho_d(T_f) [\rho_d(T) - \rho_p(T)]}$$

$$\beta(T, v_{mf}, T_f) = \frac{(1 - v_{mf}) \rho_d(T_f) \rho_p(T)}{\rho_d(T) [(v_{mf} \rho_m(T_f)) + (1 - v_{mf}) \rho_d(T_f)] - (1 - v_{mf}) \rho_d(T_f) [\rho_d(T) - \rho_p(T)]}$$

$$kI(T, v_{mf}, T_f) = \rho_m(T) - [\alpha(T, v_{mf}, T_f) + 1] \rho_p(T) + \alpha(T, v_{mf}, T_f) \rho_d(T)$$

$$\begin{aligned}
k_2(T, v_{mf}, T_f) &= \beta(T, v_{mf}, T_f) [\rho_d(T) - \rho_p(T)] + \rho_p(T) \\
qf_q(T, v_{mf}, T_f) &= \frac{\left(\frac{v_{mf}}{2}\right) \rho_m(T) + (1 - v_{mf}) \rho_d(T) + \left(\frac{v_{mf}}{2}\right) \rho_p(T)}{v_{mf} \rho_m(T_f) + (1 - v_{mf}) \rho_d(T_f)} \\
A(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f) &= \theta \ k_p(T) \left(I_f \ qf_q(T, v_{mf}, T_f)\right)^{0.32} \rho_m(T) k_1(T, v_{mf}, T_f) \\
B(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f) &= \left(v_{mf} \rho_m(T_f) + (1 - v_{mf}) \rho_d(T_f)\right) \rho_m(T) \\
&\quad + \theta \ k_2(T, v_{mf}, T_f) k_p(T) \left(I_f \ qf_q(T, v_{mf}, T_f)\right)^{0.32} \rho_m(T) \\
&\quad - k_1(T, v_{mf}, T_f) \left(v_{mf} \rho_m(T_f) - I_f \ PMM\right) \\
C(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f) &= -k_2(T, v_{mf}, T_f) \left(v_{mf} * \rho_m(T_f) - I_f \ PMM\right) \\
v_m(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f) &= \frac{-B(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)}{2A(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)} \\
&\quad + \frac{\sqrt{B(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)^2 - 4A(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)C(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)}}{2A(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)} \\
v_d(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f) &= \alpha(T, v_{mf}, T_f) v_m(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f) + \beta(T, v_{mf}, T_f)
\end{aligned} \tag{3.10}$$

donde:

$V$ ,  $A$  y  $T_c$  son parámetros de diseño del reactor;

$v_{if}$  y  $T_f$  son las condiciones de alimentación del reactor;

$\rho_{if}$  se obtienen a través de (A.18), (A.19) y (A.21) evaluadas a  $T_f$ ;

$(-\Delta H_p)$  corresponde a (A.73);

$\int_T^{T_f} C_p dt$  se evalúa con las expresiones descritas en el Apéndice 3;

$\left(\frac{-d(v_m \rho_m)}{dt}\right)\Bigg|_R$  se calcula por medio de (A.59);

U viene dado por (A.75). En la primera ecuación del modelo (3.10), es decir  $F(T, \theta)$ , se sustituyen  $v_m$  y  $v_d$  por las dos últimas ecuaciones del mismo:  $v_m(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)$  y  $v_d(T, \theta, v_{mf}, I_f, T_f)$ .

### 3.7 SELECCIÓN DE VARIABLES

A continuación se presenta una lista de todas las variables operativas del reactor. Este es el vector  $p^*$  de la ecuación (3.1):

- 1) Flujo de alimentación o tiempo de residencia ( $\theta$ )
- 2) Concentración de monómero en la alimentación ( $v_{mf}$ )
- 3) Concentración de iniciador en la alimentación ( $I_f$ )
- 4) Temperatura de la alimentación ( $T_f$ )
- 5) Temperatura del agua de enfriamiento ( $T_c$ )
- 6) Velocidad de agitación del reactor ( $N$ )

Por tratarse de un CSTR, se seleccionó como parámetro de bifurcación natural ( $\lambda$ ) al tiempo de residencia ( $\theta$ ).

Como parámetros  $p_\alpha$ ,  $p_\beta$  y  $p_\gamma$  se escogieron:  $v_{mf}$ ,  $I_f$  y  $T_f$  por su mayor influencia sobre el funcionamiento del reactor, como puede observarse en el modelo desarrollado.

### 3.8 ESTRATEGIA GENERAL

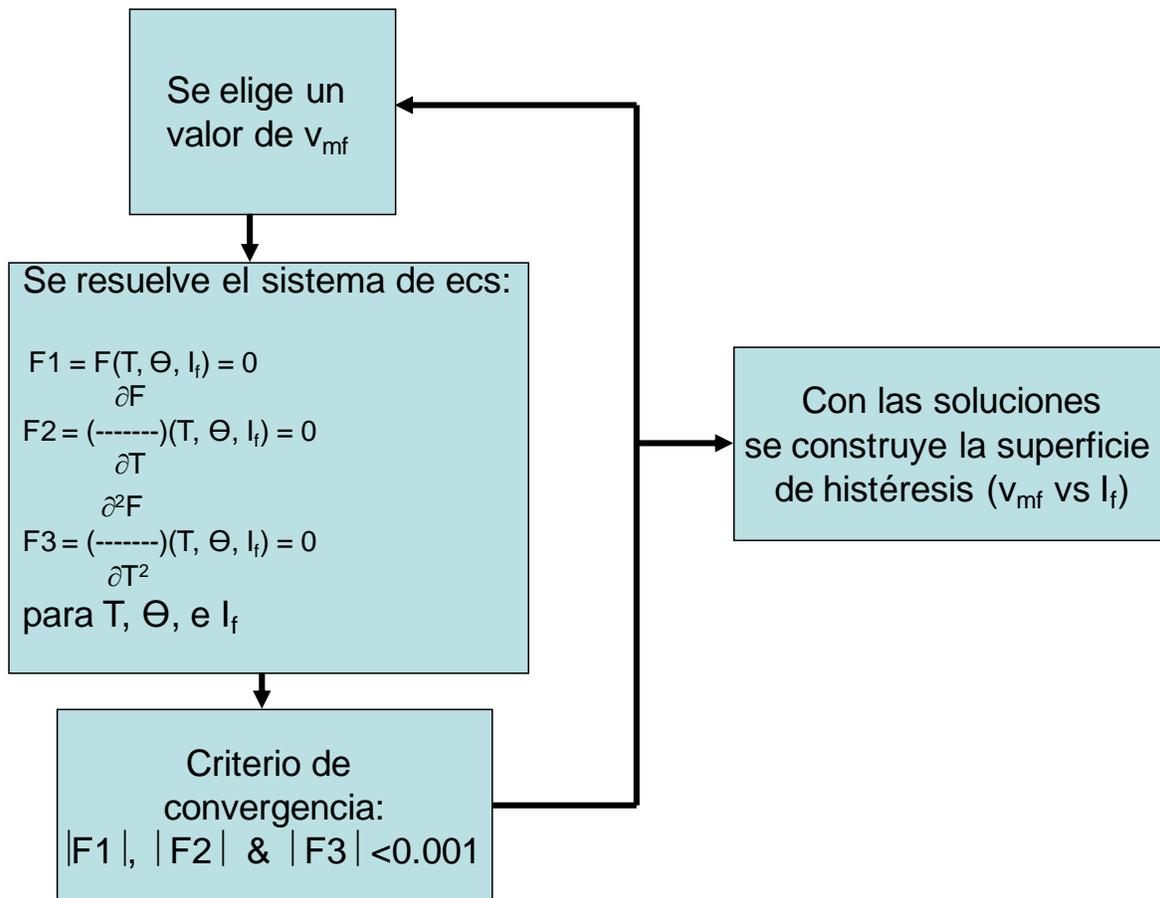
Se determinaron analíticamente todas las derivadas parciales incluidas en (3.8), considerando la dependencia de todas las propiedades físicas y parámetros con la variable de estado del reactor (la temperatura), según aparecen en el capítulo II.

Usando un software comercial (MathCad) se resolvieron los sistemas de ecuaciones simultáneas para determinar las curvas de histéresis e islas en el plano  $v_{mf}$  contra  $I_f$  para tres  $T_f$  diferentes. En el Apéndice B se muestra el código de MathCad.

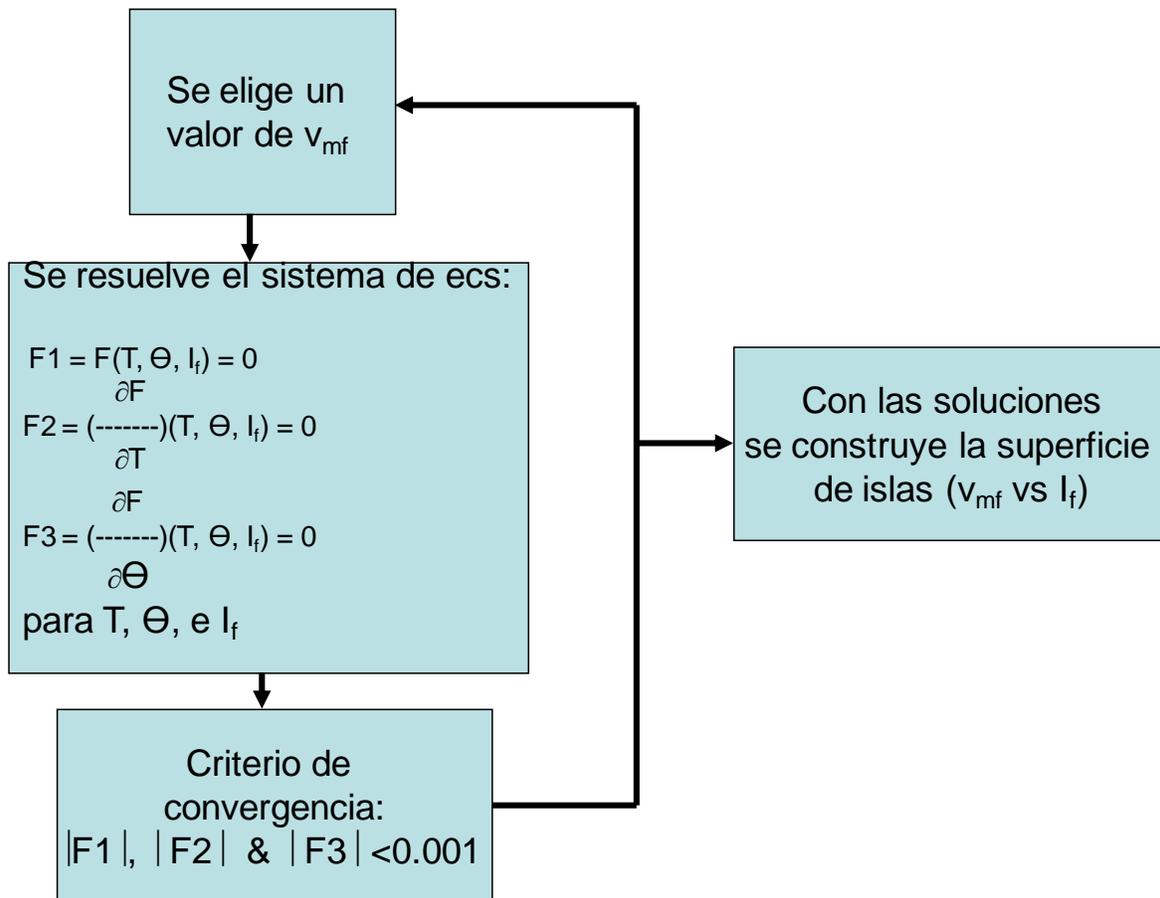
Posteriormente se construyeron los diagramas de bifurcación de temperatura (y conversión) contra tiempo de residencia para las diversas áreas creadas por la intersección de ambas curvas. De este modo se identificaron los diagramas relacionados con las diversas áreas.

Finalmente se encontró el punto de cúspide alada del sistema.

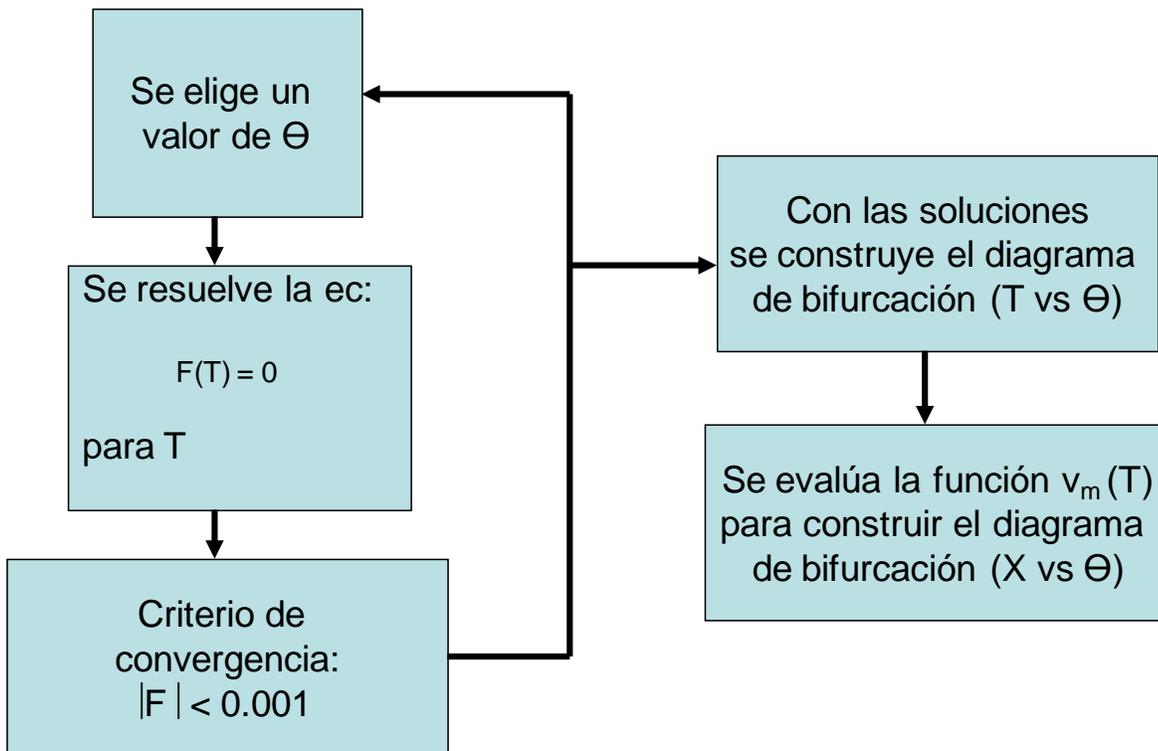
A continuación se presenta la secuencia de cálculo para la elaboración de los mapas de estados estacionarios y diagramas de bifurcación. La función  $F$  está dada por el modelo (3.10).



**Figura 3.4.** Algoritmo de cálculo para construir las curvas de histéresis en los diagramas que se presentan en el capítulo IV.



**Figura 3.5.** Algoritmo de cálculo para construir las curvas de islas en los diagramas que se presentan en el capítulo IV.



**Figura 3.6.** Algoritmo de cálculo para construir los diagramas temperatura y conversión contra tiempo de residencia para diferentes combinaciones de parámetros. La construcción de estos diagramas permitió identificar los diferentes patrones de multiplicidad que se muestran en los resultados del capítulo IV.

# CAPÍTULO IV

## “RESULTADOS”

Aquí se muestran los mapas de estados estacionarios incluyendo las regiones donde se manifiestan los diversos patrones  $T$  vs tiempo de residencia ( $\Theta$ ) para diferentes combinaciones de parámetros del reactor. Se construyeron dichos mapas a cuatro diferentes temperaturas de alimentación ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $75^{\circ}\text{C}$  y  $104^{\circ}\text{C}$ ). También se listan las coordenadas del punto de cúspide alada.

### 4.1 MAPAS DE ESTADOS ESTACIONARIOS

Como se discutió en el capítulo I, la estructura de estados estacionarios para reactores continuos agitados donde se desarrollan reacciones de polimerización, ha demostrado ser por demás compleja.

Los resultados de este trabajo no fueron la excepción. Se obtuvieron mapas detallados con las condiciones de operación que generan los diferentes patrones de multiplicidad en las diagramas de conversión y temperatura contra tiempo de residencia.

A continuación se presentan los mapas de estados estacionarios encontrados para diferentes temperaturas de alimentación del reactor. Las temperaturas de la alimentación a  $25^{\circ}\text{C}$  y  $50^{\circ}\text{C}$  son interesantes desde el punto de vista de la operación normal. La última ( $104^{\circ}\text{C}$ ) fue estudiada porque corresponde a la temperatura del punto cúspide, en cuya cercanía se manifiesta la mayor diversidad en cuanto a los diagramas de bifurcación. El mapa a  $75^{\circ}\text{C}$  se construyó para cubrir la transición entre las temperaturas anteriores. La curva de histéresis aparece en rombos y la de islas en cuadrados (véase capítulo III).

Estos mapas no representan una funcionalidad entre  $I_f$  y  $v_{mf}$ , puesto que ambas son variables independientes. La manera de utilizarlos es seleccionar un valor para ambas variables y ubicar la zona en que se encuentra el estado estacionario que se alcanzaría en tales condiciones para la temperatura de alimentación ( $T_f$ ) a la que está construido el mapa. Cada zona se caracteriza por tener un patrón de Temperatura vs tiempo de residencia específico (estado estacionario único, multiplicidad tipo “S”, hongo, etc.).

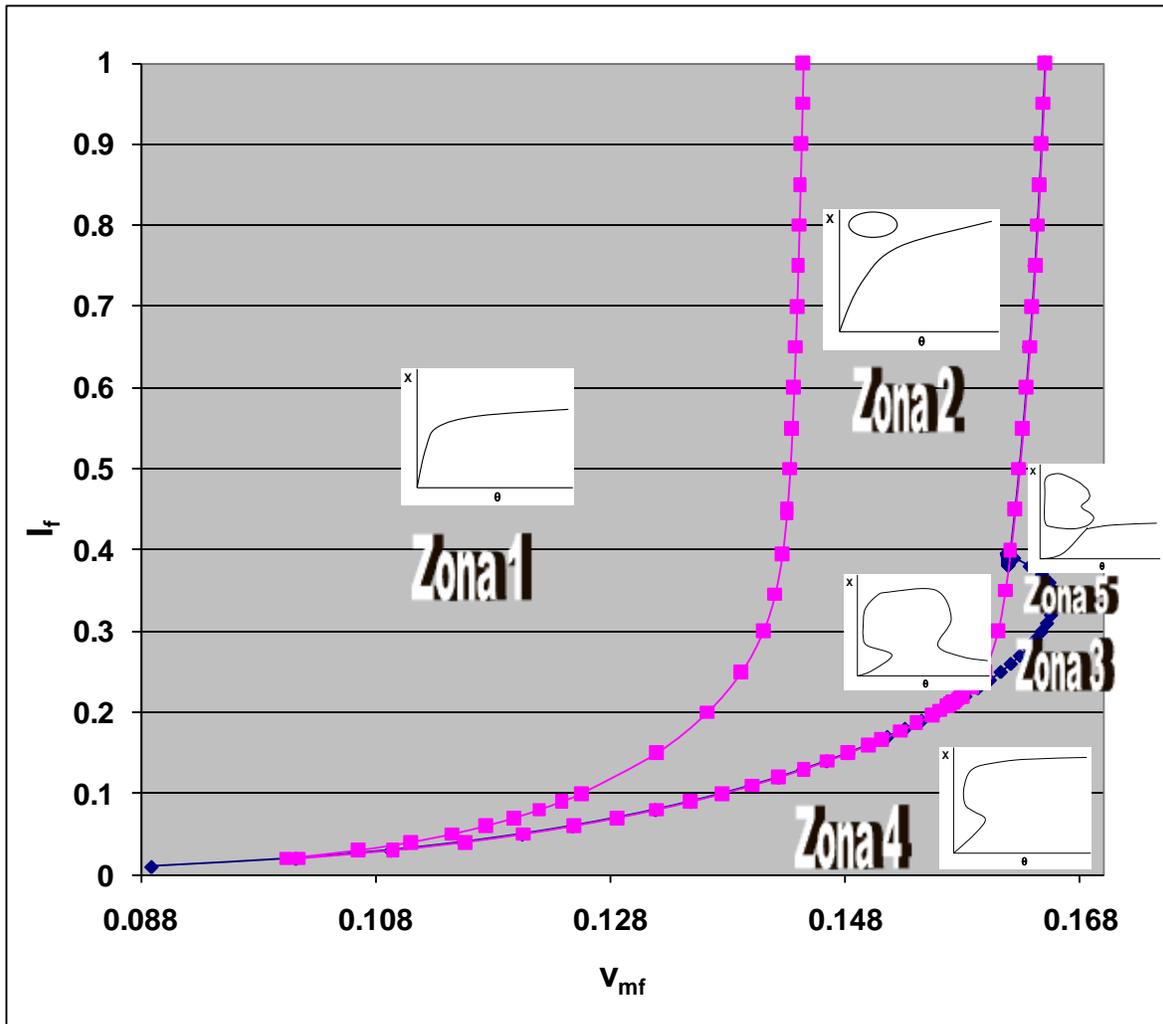
#### a) TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN DE $25^{\circ}\text{C}$

En el mapa de estados estacionarios para una temperatura de alimentación de  $25^{\circ}\text{C}$  (figura 4.1) se encontraron las siguientes zonas:

Zona 1. En esta zona se presenta un estado estacionario único sobre todo el intervalo de tiempos de residencia.

Zona 2. Aquí aparece una isla a tiempos de residencia cortos y conversiones altas. Esta es una zona atractiva desde el punto de vista de operación.

Zona 3. Clásico ejemplo de “hongo” con tres estados estacionarios a un mismo tiempo de residencia en las dos ramas.

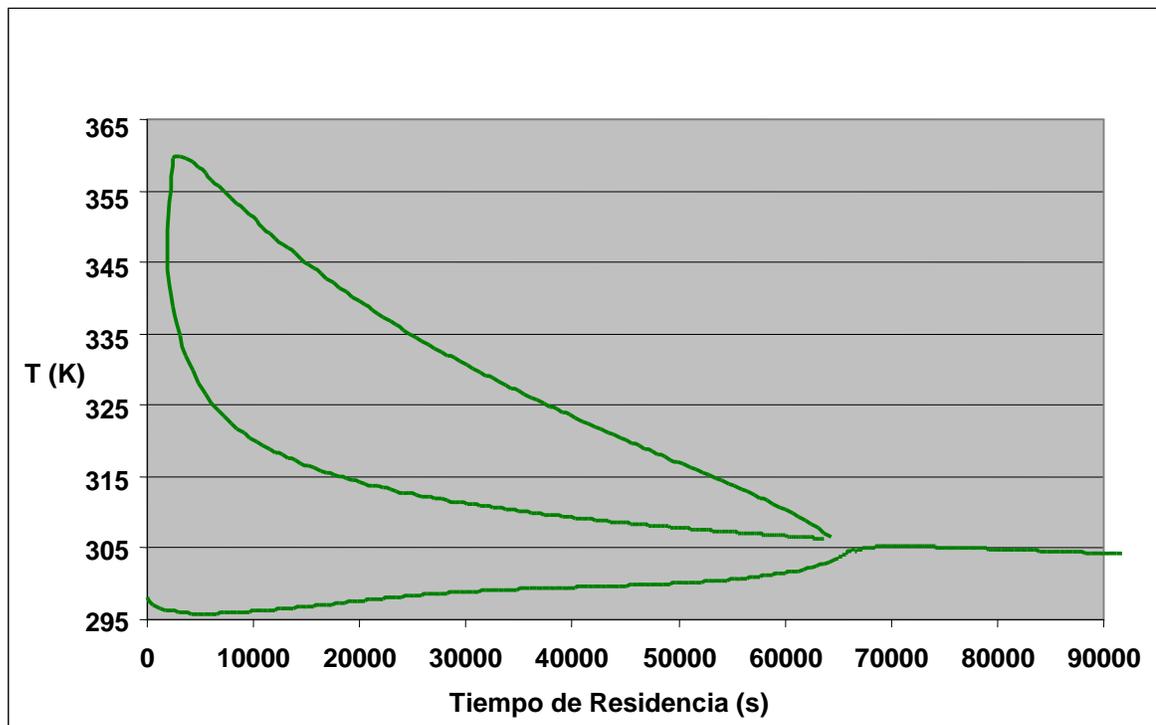


**Figura 4.1.** Mapa de estados estacionarios para una temperatura de alimentaci3n de 25°C. Si se varían las concentraciones de mon3mero e iniciador en la alimentaci3n, el reactor puede exhibir hasta 5 patrones de multiplicidad diferentes. A concentraciones de mon3mero en la alimentaci3n bajas, se observa la zona 1 con un estado estacionario único. A medida que dicha concentraci3n se incrementa, aparecen la clásicas multiplicidades tipo “isla” (zona 2), “hongo” (zona 3), y “S” (zona 4).

Zona 4. Caso típico de “histéresis” con tres estados estacionarios.

Zona 5. Esta zona aunque pequeña es la más interesante. Se tiene una isla que exhibe una multiplicidad con cuatro estados estacionarios. Cinco estados estacionarios coexisten en un limitado intervalo de tiempos de residencia.

En la figura 4.1.a se presenta el ejemplo de un punto específico del mapa anterior. Con una fracción volumétrica de monómero en la alimentación de 0.1376, una concentración de iniciador en la alimentación de  $0.1 \text{ mol/m}^3$  y una temperatura de alimentación de 298 K el punto se encuentra prácticamente en la frontera entre las zonas 2 y 4. En este caso las condiciones de operación se hallan en el dominio de la zona 2 y por ello se tiene una isla en conjunción con una curva de estado estacionario único. Sin embargo, si se incrementara ligeramente la fracción volumétrica del monómero en la alimentación ( $v_{mf}$ ), se entraría a la zona 4 y la isla se uniría a la otra curva para formar una multiplicidad sigmoideal (tipo “S”).



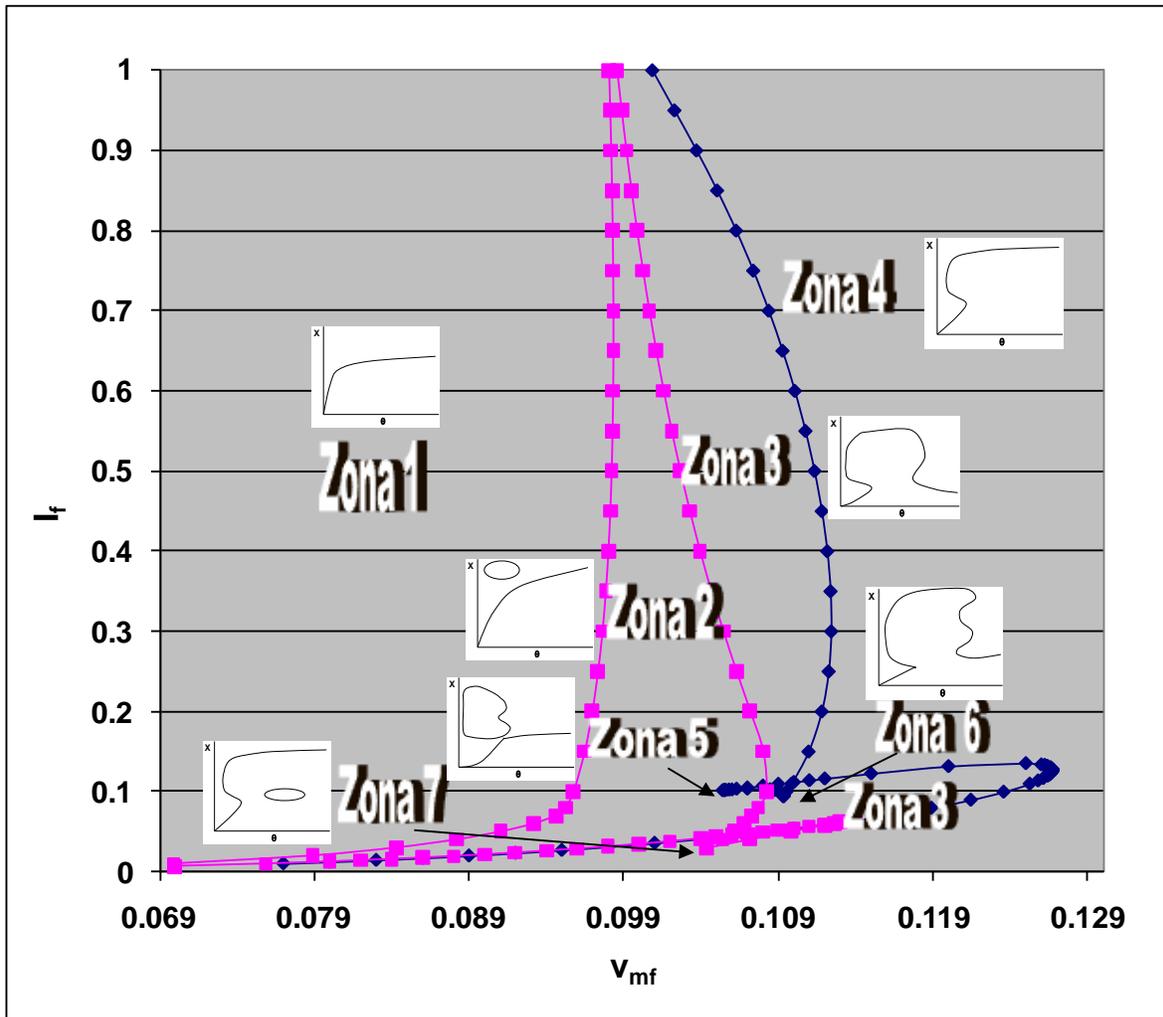
**Figura 4.1.a.** Ejemplo de perfil de temperatura en función del tiempo de residencia para  $v_{mf} = 0.1376$ ;  $I_f = 0.1$ ;  $T_f = 25^\circ\text{C}$ . Se localiza en la zona 2 y por tanto, exhibe una multiplicidad tipo “isla” además del estado estacionario único. Obsérvese la significativa diferencia en las temperaturas de los tres diferentes estados estacionarios, especialmente a tiempos de residencia cortos.

## b) TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN DE 50°C

Este mapa a una temperatura de alimentación de 50°C es el más interesante. Además de las cinco zonas previamente identificadas se incluyen dos más:

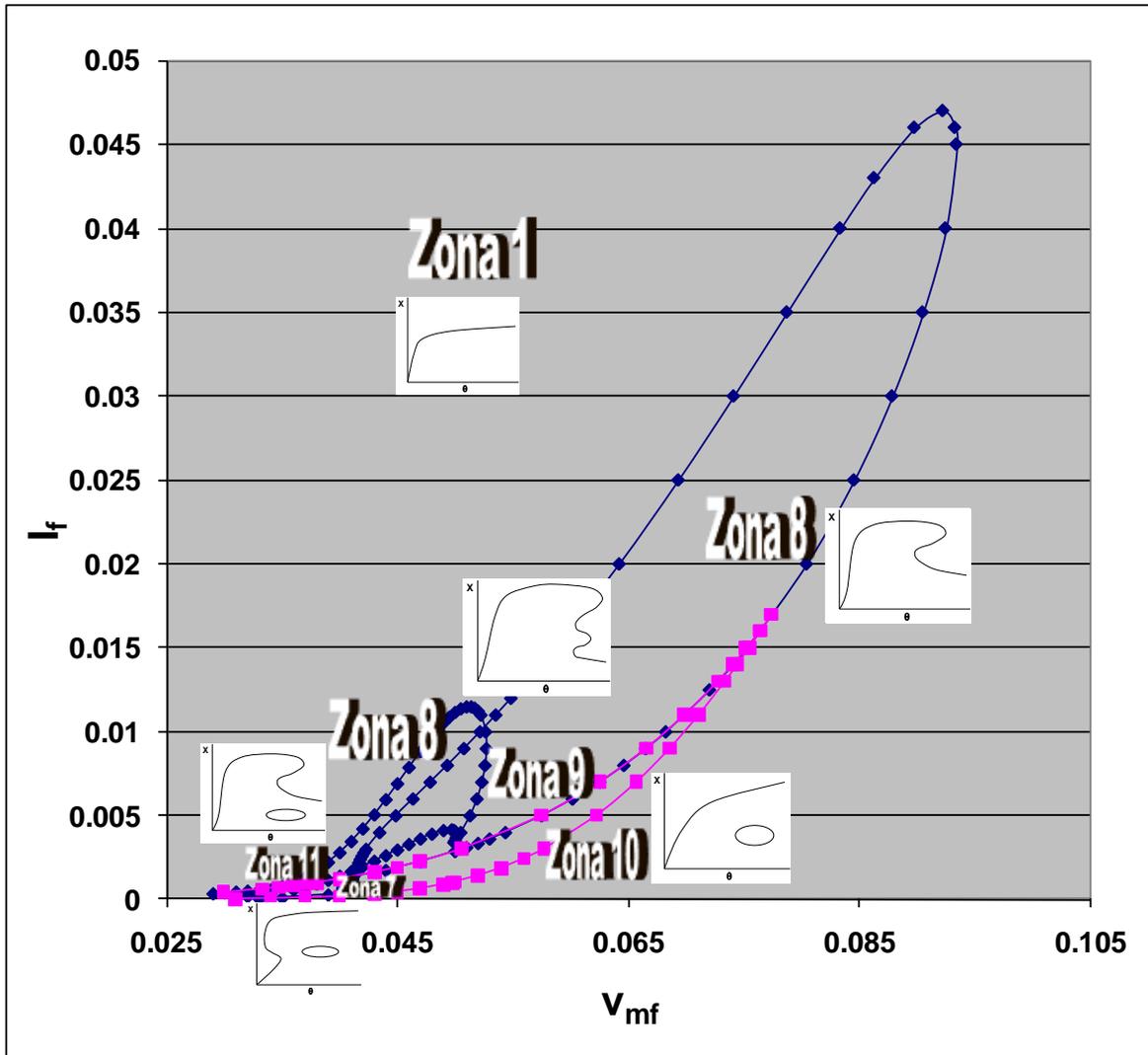
Zona 6. Hongo con cinco estados estacionarios en una de sus ramas.

Zona 7. Histéresis con isla a conversiones bajas.



**Figura 4.2.** Mapa de estados estacionarios para una temperatura de alimentación de 50°C. Se descubre una rica variedad en cuanto a los diferentes patrones de multiplicidad identificados. Se hallan dos patrones nuevos (zonas 6 y 7). Es interesante observar que en algunas zonas, el reactor puede exhibir hasta cinco estados estacionarios para un mismo tiempo de residencia. Nótese también la marcada diferente en la forma de las curvas de histéresis e islas en comparación con la figura 4.1.

c) TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN DE 75°C



**Figura 4.3.** Mapa de estados estacionarios a una temperatura de alimentación de 75°C. Se hallan cuatro patrones nuevos (zonas 8 a 11). El tamaño de la zona e multiplicidad se ha reducido si se le compara con las figuras 4.1 y 4.2.

En este mapa sólo se repite la zona de unicidad y aparecen cuatro nuevas:

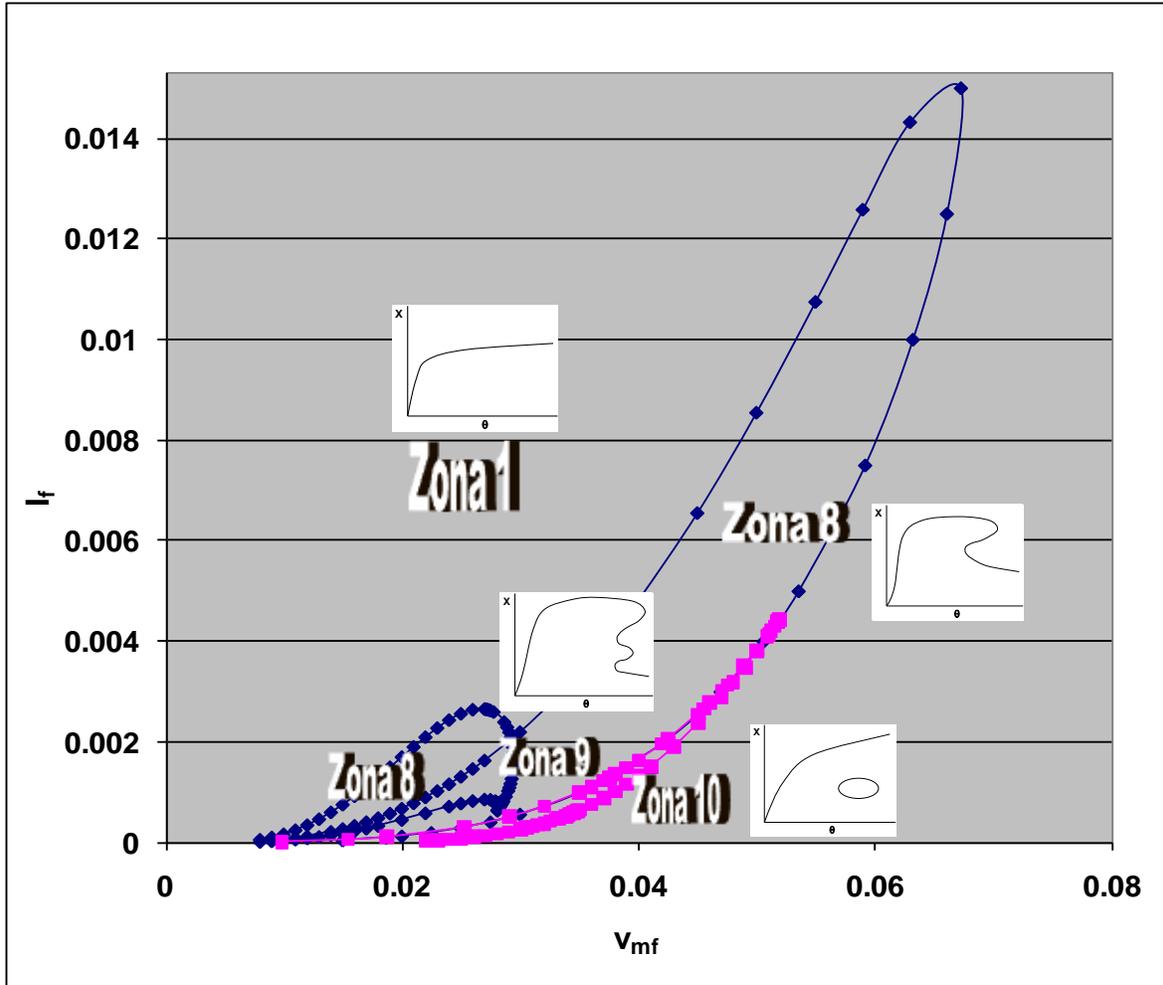
Zona 8. Histéresis inversa.

Zona 9. Histéresis inversa con cinco estados estacionarios.

Zona 10. Isla a tiempos de residencia largos y conversiones bajas.

Zona 11. Histéresis inversa con isla.

#### d) TEMPERATURA DE ALIMENTACIÓN DE 104°C



**Figura 4.4.** Mapa de estados estacionarios a una temperatura de alimentación de 104°C. Muy similar a la figura 4.3 aunque de dimensiones aún más reducidas debido a la proximidad del punto de cúspide alada.

Mapa muy similar al de 75°C, aunque de dimensiones muy reducidas. Esto se debe a la cercanía del punto de cúspide cuyas coordenadas se presentan en la siguiente sección. Compárese la escala con la figura 4.3.

#### 4.2 PUNTO DE CÚSPIDE ALADA

Se encontró la solución de la ecuación (3.8), el punto de cúspide alada a las siguientes condiciones:

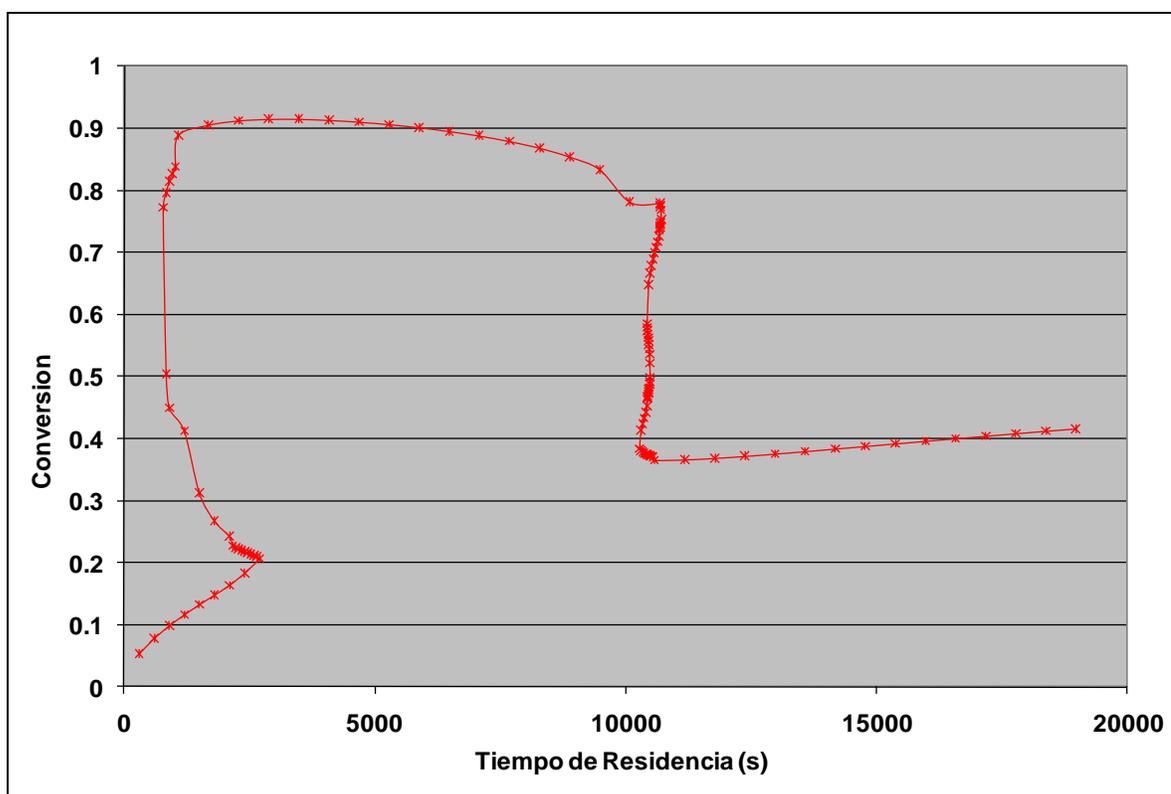
$$\begin{aligned} T &= 304.97 \text{ K (31.82}^\circ\text{C)}; \theta = 12496 \text{ min} \\ v_{mf} &= 0.0099; I_f = 0.01 \times 10^{-3} \text{ M} \\ T_f &= 376.93 \text{ K (103.78}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

# CAPÍTULO V

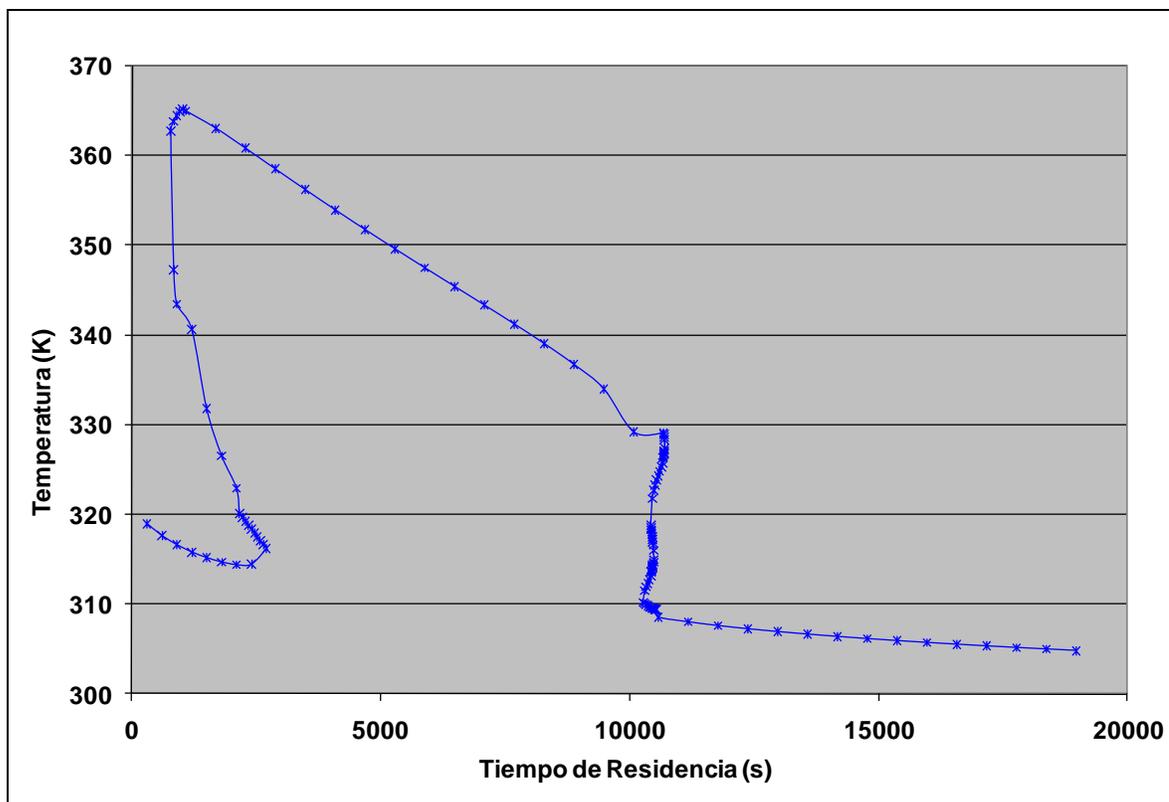
## “DISCUSIÓN DE RESULTADOS”

En este capítulo se discuten los resultados encontrados. Se presentan las gráficas de conversión, temperatura, distribución de pesos molecular, peso molecular promedio másico, viscosidad y coeficiente de transferencia de calor para una combinación específica de parámetros del reactor en función del tiempo de residencia. Además de analizar los resultados del capítulo IV, se revisa un ejemplo del comportamiento transitorio del reactor variando la temperatura inicial.

Los estados estacionarios del reactor determinados a través del modelo previamente expuesto, muestran un amplio intervalo de conversiones y temperaturas, aun para tiempos de residencia cortos. Véanse como ejemplo, los perfiles de conversión y temperatura para una fracción volumétrica de monómero en la alimentación de 0.1093, una concentración de iniciador en la alimentación de  $0.10528 \text{ mol/m}^3$  y una temperatura de alimentación de  $50^\circ\text{C}$ . Este diagrama de bifurcación corresponde a la zona 6 de la gráfica 4.2. En él se observa una multiplicidad tipo “hongo” con cinco estados estacionarios simultáneos en su rama derecha (alrededor de un tiempo de residencia de 10,000 s).



**Figura 5.1.** Ejemplo de perfil de conversión contra tiempo de residencia para  $v_{mf} = 0.1093$ ;  $I_f = 0.10528$ ;  $T_f = 50^\circ\text{C}$ . Está ubicado en la zona 6 y exhibe una multiplicidad tipo “hongo” con cinco estados estacionarios a un mismo tiempo de residencia alrededor de 10,000 s.

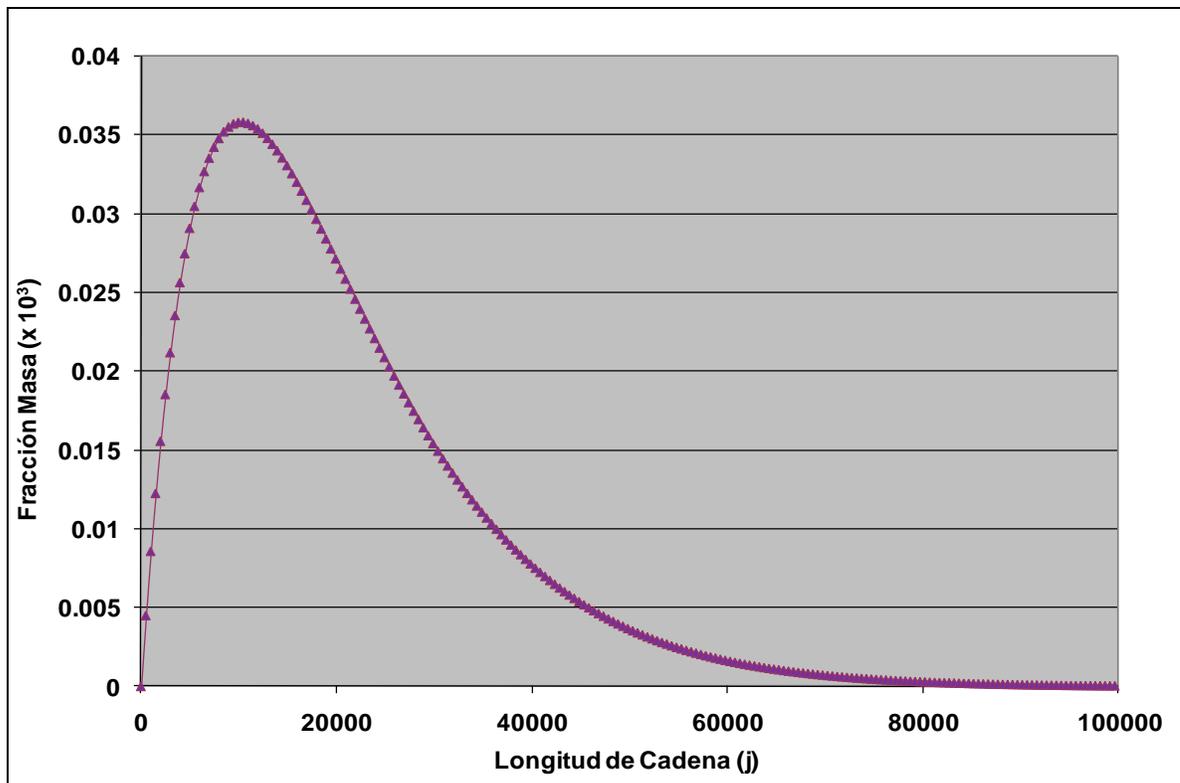


**Figura 5.2.** Perfil de temperatura para el mismo ejemplo usado en la figura 5.1. Es importante reconocer la significativa variación de temperatura y conversión en la vecindad de las dos ramas del hongo.

Es interesante remarcar la alta sensibilidad paramétrica del sistema en estudio. Considérese que el reactor está operando en el extremo izquierdo de la cúpula del hongo (~1000 s de tiempo de residencia y 365K). ¡Una pequeña variación en el tiempo de residencia podría causar que la conversión cayera de 90% a 10% y la temperatura de 365K a 317K! La restauración del tiempo de residencia después de un evento como éste probablemente no corregiría la situación porque las condiciones del reactor pueden haber salido del dominio de atracción del estado estacionario de mayor conversión.

A continuación se presenta la distribución de pesos moleculares para un estado estacionario específico. Se observó que en general el polímero producido por este sistema tiene una polidispersidad muy cercana a 2 para un amplio intervalo de condiciones de operación. Esto es un fenómeno conocido para esta clase de sistemas de polimerización en reactores continuos agitados como se reporta en otros trabajos (Adebekun et al., 1989).

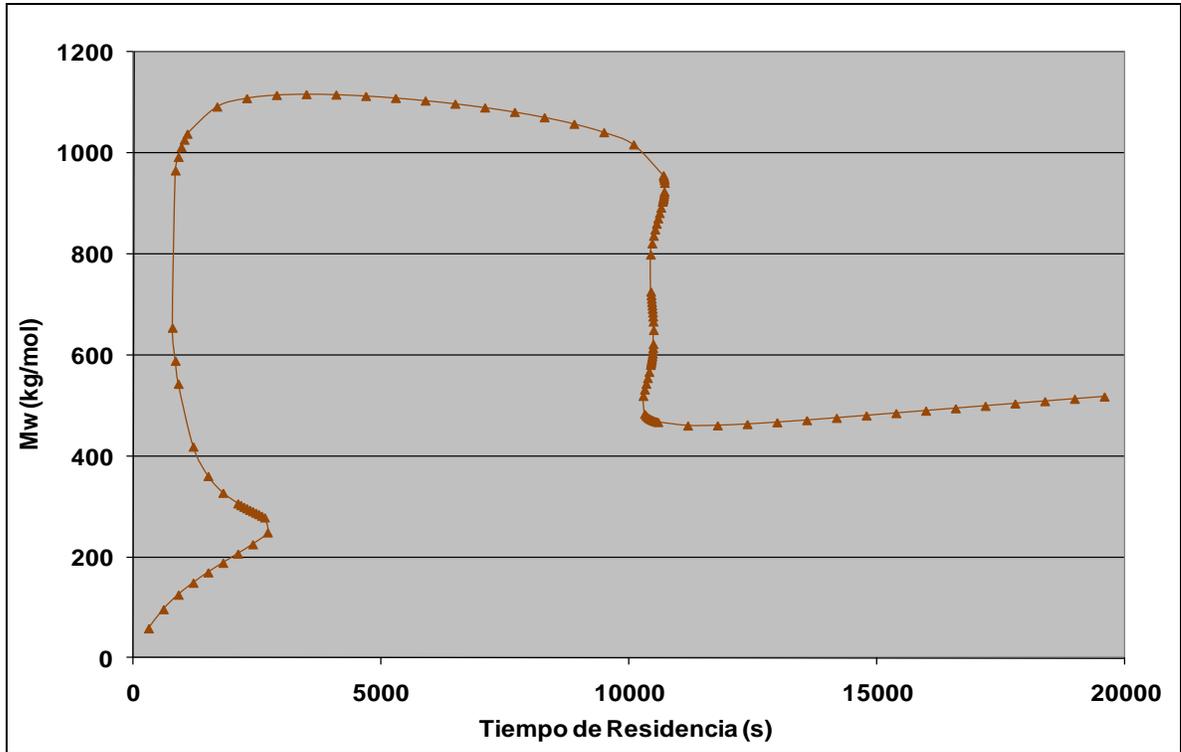
Un hecho significativo es el amplio espectro de pesos moleculares y consecuentemente viscosidades y coeficientes de transferencia de calor hallados para las condiciones operativas investigadas en el presente estudio. A continuación se muestra el comportamiento del peso molecular promedio ( $M_w$ ), la viscosidad y el coeficiente de transferencia de calor, al variar el tiempo de residencia para el mismo ejemplo. El peso molecular oscila desde 0 hasta más de 1,000,000 g/mol, lo cual provoca una variación considerable en la viscosidad y el coeficiente de transferencia.



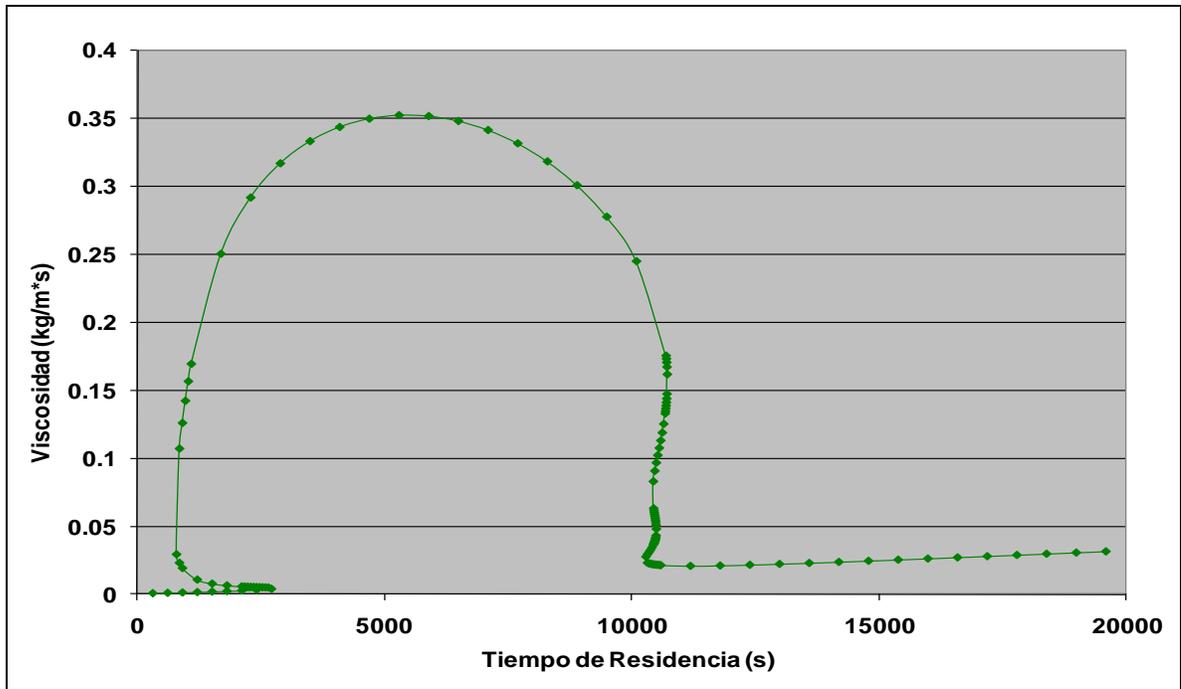
**Figura 5.3.** Distribución de pesos moleculares para un estado estacionario del mismo ejemplo usado en la figura 5.1 ( $v_{mf} = 0.1093$ ;  $I_f = 0.10528$ ;  $T_f = 50^\circ\text{C}$ ;  $T = 352.7\text{K}$ ;  $\theta = 5000$  s). La polidispersidad de este polímero es  $\sim 2$ .

Esto pone de manifiesto la relevancia de incluir en el modelo de este trabajo la determinación del peso molecular promedio másico así como su influencia sobre la viscosidad y el coeficiente de transferencia de calor. Igualmente enfatiza los riesgos de considerar dicho coeficiente constante para simular reactores de polimerización. Brooks (1980) demostró que simplemente considerando la variación de la densidad y la capacidad calorífica como funciones de la temperatura, su modelo arrojaba predicciones muy diferentes a las encontradas asumiendo las propiedades constantes. Para el reactor en estudio, de considerarse las propiedades físicas constantes, incluyendo el coeficiente de transferencia de calor, se tendría el ejemplo clásico de Uppal et al. (1974) de una reacción de primer orden en un CSTR. La variedad de la estructura de estados estacionarios en este caso, es debida a la variación de dichas propiedades y el coeficiente de transferencia de calor. La influencia de los cambios en dicho coeficiente en el comportamiento estático y dinámico de reactores de polimerización ha sido reportada previamente (Melo et al., 2003).

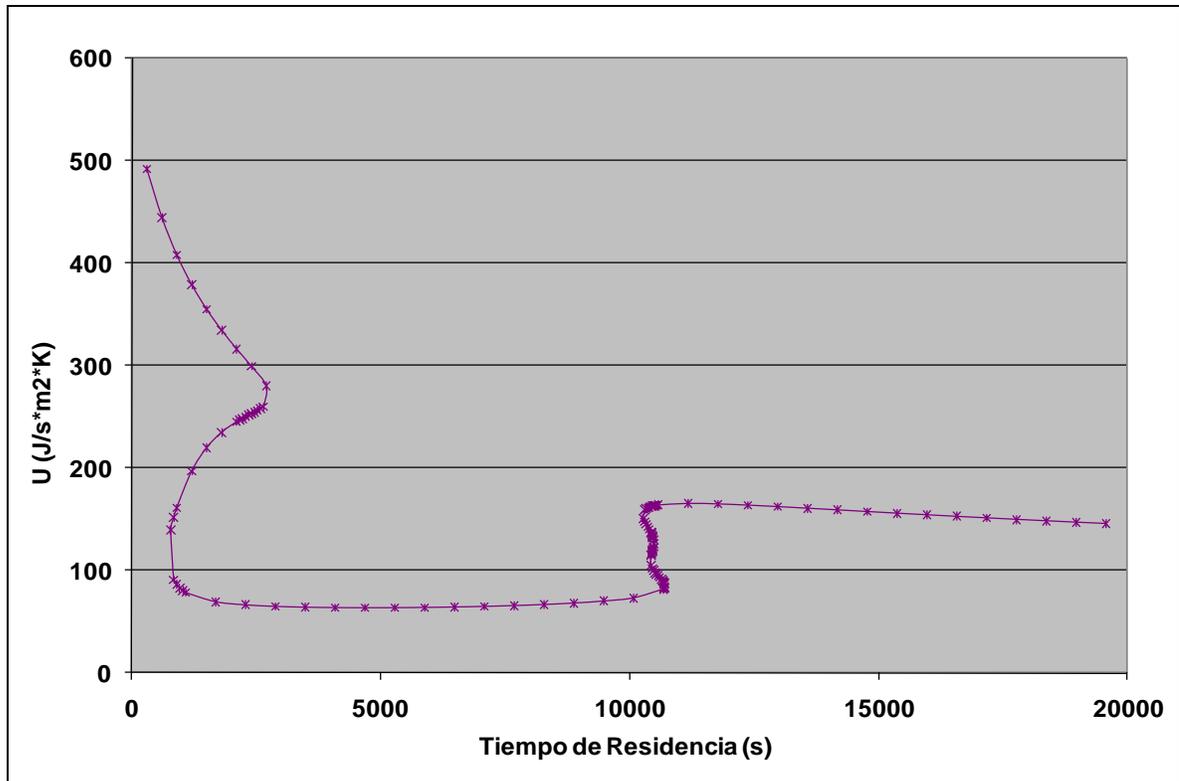
El estudio de la estructura de estados estacionarios revela que el reactor es extremadamente sensible a las diferentes variables operativas, principalmente el tiempo de residencia (flujo de alimentación), las concentraciones de monómero e iniciador en la alimentación, así como la temperatura de ésta. Además se encontró una interesante diversidad de fenómenos incluyendo multiplicidades tipo “S”, “S” inversa, islas, hongos y diversas combinaciones de éstos en concordancia con otros estudios similares (Teymour & Ray, 1989, 1992a, 1992b).



**Figura 5.4.** Peso molecular promedio másico para el mismo ejemplo usado en la figura 5.1. Nótese la considerable variación con el tiempo de residencia.



**Figura 5.5.** Viscosidad para el mismo ejemplo usado en la figura 5.1. Es clara la influencia del peso molecular promedio (figura 5.4).



**Figura 5.6.** Coeficiente de transferencia de calor para el mismo ejemplo usado en la figura 5.1. Nótese la relación inversa con el peso molecular promedio (figura 5.4) y la viscosidad (figura 5.5).

En algunos casos una pequeña perturbación en las variables operativas puede desencadenar un cambio abrupto en conversión, temperatura y otras propiedades, como se puede notar en las figuras de este capítulo. Esto magnifica la necesidad de seleccionar cuidadosamente las regiones de operación para evitar aquellas más accidentadas que pudieran presentar problemas de seguridad, calidad y productividad. Igualmente es fundamental diseñar cuidadosamente las estrategias de control, arranque y paro, así como poseer una instrumentación confiable.

En la figura 4.1 aparecen tres zonas principales. La región de unicidad (zona 1) se encuentra a la izquierda hacia concentraciones de monómero bajas en la alimentación. Hay un área central (zona 2) acotada por la curva de islas donde una isla se manifiesta a tiempos de residencia cortos (recuérdese que la curva de histéresis aparece en rombos y la de islas en cuadrados). Y a la derecha se halla la zona de la clásica multiplicidad tipo “S” (zona 4). Este mapa tiene la peculiaridad de que las curvas de histéresis e islas se traslapan casi por completo en toda su extensión. Sólo hay una pequeña región donde se desfazan que da origen a la zona 3 donde se presenta una multiplicidad tipo “hongo”. También hay una diminuta área donde la curva de histéresis se dobla sobre sí misma y queda comprendida dentro de la región acotada por la curva de islas que genera la zona 5, donde se halla una isla que incluye 4 estados estacionarios simultáneos. Obviamente sería muy difícil observar experimentalmente el comportamiento de esta zona por su tamaño.

Es interesante apuntar que las curvas de histéresis e islas parecen bastante insensibles a la concentración de iniciador en la alimentación hasta un valor mínimo de  $0.4 \text{ mol/m}^3$ . Para concentraciones de iniciador más bajas, el incremento del peso molecular y la viscosidad genera un cambio aparente en la estructura del mapa.

El mapa construido para una temperatura de alimentación de  $50^\circ\text{C}$  (figura 4.2) es estructuralmente afín con el anterior. Se encuentran las zonas 1, 2, 3 y 4 sucesivamente siguiendo el incremento de la concentración de monómero en la alimentación. Sin embargo en este caso, la extensión de la zona 3 es mucho más amplia, en virtud de que las curvas de histéresis e islas sólo se tocan a concentraciones bajas de iniciador en la alimentación.

Otra vez aparece la minúscula zona 5 y se le unen otras dos curiosidades, las zonas 6 y 7 que surgen de las curvas de histéresis e islas retorciéndose sobre sí mismas. La zona 6 es un hongo con cinco estados estacionarios en su rama derecha y la zona 7 es una combinación de una multiplicidad tipo “S” con una isla a tiempo de residencia largos.

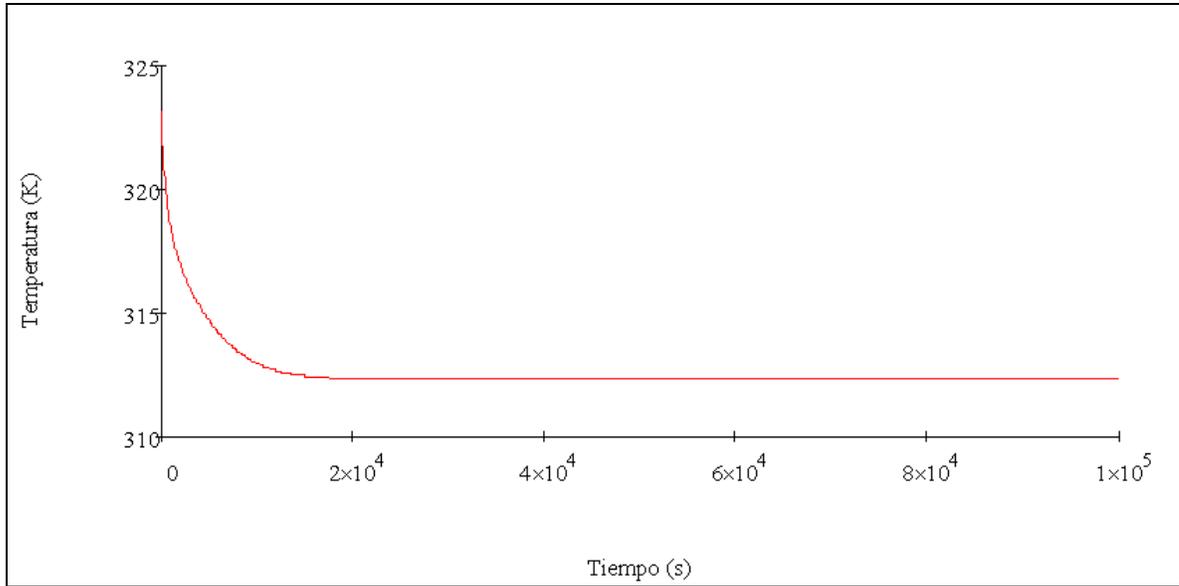
Como una muestra del comportamiento dinámico del reactor, se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales (A.16) para una temperatura de alimentación de  $50^\circ\text{C}$ , una fracción de monómero de 0.1093, una concentración de iniciador de  $0.10528 \text{ mol/m}^3$  y un tiempo de residencia de 2000 s. Veánse las figuras 5.7 y 5.8. Estas condiciones corresponden al ejemplo mostrado en la figura 5.2 (área de multiplicidad en la rama izquierda). Una variación en la temperatura inicial del reactor de 323 a 343K causa que éste sea atraído hacia dos estados estacionarios diferentes. El primero con una temperatura de 313K y el segundo a 363K (ubicados en la rama inferior y superior de la figura 5.2 respectivamente).

Obsérvese que le toma al reactor alrededor de 1 hora alcanzar el estado estacionario en ambos casos. En el segundo caso es interesante observar el pico de temperatura hasta 382K para finalmente alcanzar el estado estacionario a 363K.

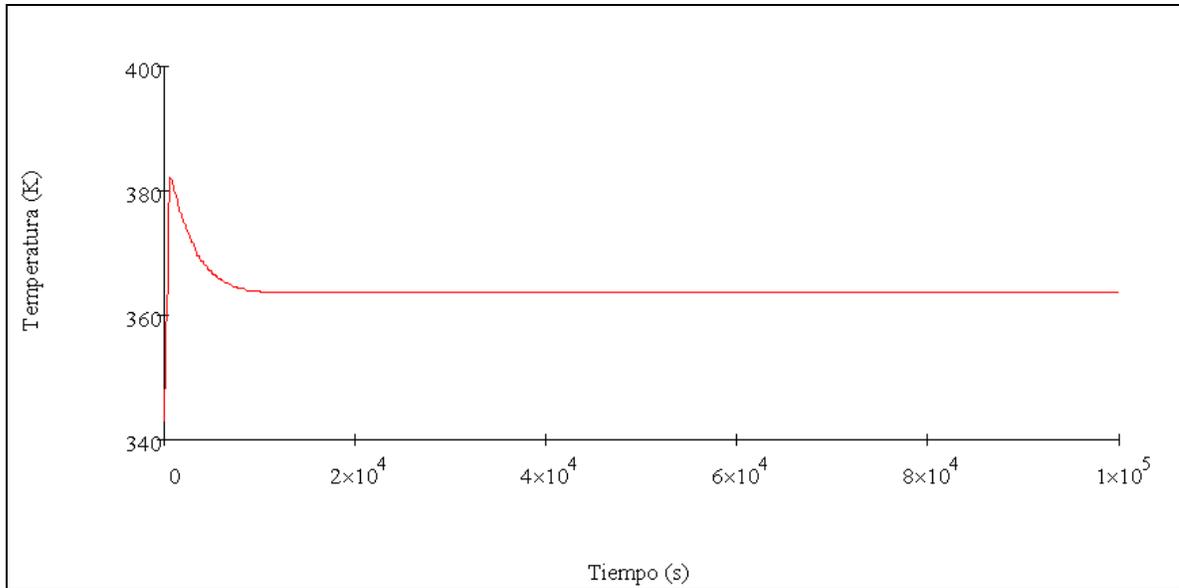
Regresando a la discusión de los mapas de estados estacionarios, las figuras 4.3 y 4.4 cuentan una historia bastante diferente. La proyección de la curva de histéresis cambió de una curva abierta con una mínima invaginación a una temperatura de alimentación de  $25^\circ\text{C}$ , a una curva similar un poco más compleja a  $50^\circ\text{C}$  hasta convertirse en una curva cerrada con dos ramas a  $75^\circ\text{C}$  y  $104^\circ\text{C}$ . La curva de islas que de una V sesgada se convirtió en un triángulo incluyendo una invaginación a  $50^\circ\text{C}$ , se ve muy reducida a  $75^\circ\text{C}$  y prácticamente desaparece a  $104^\circ\text{C}$ .

También es claro que ambas curvas se desplazan hacia concentraciones de monómero en la alimentación más bajas a medida que la temperatura de la misma se incrementa de  $25^\circ\text{C}$  a  $104^\circ\text{C}$ . Nótese las escalas de los últimos dos mapas a  $75^\circ\text{C}$  y  $104^\circ\text{C}$ . En virtud de la cercanía con el punto cúspide, las fronteras de las curvas de histéresis e islas se han reducido considerablemente en comparación con los otros dos casos a temperaturas de alimentación más bajas.

En la figura 4.3, la zona 1 rodea por completo la reducida área de multiplicidad. Esta zona de unicidad junto con la diminuta zona 7 son las únicas que reaparecen de las figuras anteriores. La rama principal de la curva de histéresis envuelve una zona 8 que alberga una multiplicidad tipo “S” inversa. La zona 9 es el área formada por la intersección de las dos ramas de la curva de histéresis y contiene otra “S” inversa pero esta vez con cinco estados estacionarios simultáneos. La empequeñecida curva de islas encierra la zona 10 donde hay islas a tiempos de residencia largos y la zona 11 donde se combinan la “S” inversa con una isla.



**Figura 5.7.** Perfil de temperatura transitorio del reactor para el mismo ejemplo usado en la figura 5.1 a un tiempo de residencia de 2000 s y una temperatura inicial de 323K. Después de aproximadamente una hora donde la temperatura decae continuamente, el reactor finalmente alcanza el estado estacionario a una temperatura 10K inferior a su temperatura inicial. La temperatura de la alimentación es 323K.



**Figura 5.8.** Perfil de temperatura transitorio del reactor para el mismo ejemplo de la figura 5.7. La temperatura inicial del reactor se incrementa a 343K. A diferencia del caso anterior, aquí el reactor incrementa su temperatura súbitamente hasta alcanzar una máxima de 382K. En seguida, la temperatura comienza a bajar hasta que finalmente alcanza el estado estacionario a 363K. La temperatura de la alimentación es también 323K.

La figura 4.4 es cualitativamente muy similar a la anterior con la diferencia de que la escala se ha reducido considerablemente. Esto es causado por la presencia del punto de cúspide alada a dicha temperatura de alimentación en el ángulo inferior izquierdo.

En el presente estudio encontramos once diferentes diagramas de bifurcación. En algunos casos se observaron hasta cinco estados estacionarios simultáneos. Se trata de una complejidad considerable tomando en cuenta que se está analizando un sistema que se redujo a una sola ecuación. Un factor muy significativo para crear dicha complejidad es el modelamiento del coeficiente de transferencia de calor que incluye la determinación de la viscosidad y la retroalimentación del peso molecular promedio.

Balakotaiah & Luss (1983) aplicaron la teoría de la singularidad con un parámetro de variación desarrollada por Golubitsky & Schaeffer (1979) en un CSTR donde ocurre una reacción exotérmica de primer orden y encontraron hasta siete diagramas de bifurcación (temperatura y conversión contra tiempo de residencia): estado estacionario único, multiplicidad tipo “S”, estado estacionario único con isla, multiplicidad tipo “S” con isla, hongo, multiplicidad tipo “S” inversa y multiplicidad tipo “S” inversa con isla. Esto demuestra el impacto de la variación del coeficiente de transferencia en la estructura de multiplicidad de este trabajo, ya que de otra forma nuestro modelo se reduce al trabajo de estos autores.

Jaisinghani & Ray (1977) en su publicación acerca de la polimerización en solución de metilmetacrilato y estireno sólo encontraron multiplicidades tipo “S” para concentraciones de iniciador constante y variables. El coeficiente de transferencia de calor se mantuvo constante.

Choi (1986) encontró cinco de los diagramas de bifurcación hallados en este trabajo (estado estacionario único, multiplicidad tipo “S”, estado estacionario único con isla, multiplicidad tipo “S” con isla y hongo) en su estudio de reactores de polimerización en solución. En su caso el modelo del reactor también se redujo a una ecuación, se consideró la concentración del iniciador constante y se ignoró el efecto gel. El coeficiente de transferencia de calor se asumió constante.

Cabe mencionar que como se discutió en el capítulo II, el objetivo del presente trabajo fue investigar cualitativamente las diferentes estructuras de estados estacionarios del reactor más que construir un modelo cuantitativo, dado que el modelamiento de la viscosidad y el coeficiente de transferencia sólo pueden considerarse aproximados.

Sería atractivo analizar con más detalle qué pasa entre las temperaturas de alimentación de 50°C y 75°C, dado el significativo cambio cualitativo que sufren las curvas de histéresis e islas.

Si bien el punto de cúspide alada (“winged cusp point”) se localiza en una región donde no puede asegurarse la validez del modelo, fue interesante encontrarlo desde un punto de vista meramente teórico y atestiguar el comportamiento de los mapas de estados estacionarios en su cercanía.

Desde luego un siguiente paso consistiría en analizar la estabilidad de los diversos estados estacionarios encontrados. Parece inminente encontrar igualmente una gran riqueza de fenómenos dinámicos.

Una región que luce interesante desde el punto de vista de operación es la zona 2 en los mapas de 25°C y 50°C. Se manifiesta una isla a tiempos de residencia cortos y conversiones altas. Esto es muy significativo porque reduce considerablemente el tamaño del reactor requerido para alcanzar una conversión dada (Schmidt, 1984). Dicha región

presenta un corredor para una amplia gama de concentraciones de iniciador, lo que significa que se puede manipular el peso molecular deseado para el polímero. Por supuesto hay que evaluar una combinación de parámetros para los cuales el tamaño de la isla sea tal que provea una amplia zona de seguridad para evitar fenómenos de apagado del reactor en los extremos de la misma.

Un estudio de esta naturaleza provee información invaluable durante el diseño de procesos para definir aquellas regiones de operación prometedoras que pueden ser consideradas para una investigación adicional a nivel laboratorio y planta piloto. Asimismo cuando no puede evitarse trabajar en una zona de alta sensibilidad paramétrica, es imperativo contar con un modelo como éste para definir las fronteras y objetivos que debe salvaguardar el sistema de control, así como definir los protocolos de arranque y paro. Otros autores, como Brooks (1981), han usado modelos como éste para definir la confiabilidad de dichos protocolos.

# CONCLUSIONES

- El comportamiento estacionario del reactor estudiado es muy sensible a variaciones en el tiempo de residencia, las concentraciones de monómero e iniciador en la alimentación, así como la temperatura de ésta.
- Si bien el modelo no puede considerarse cuantitativo, refleja cualitativamente la riqueza de la estructura de estados estacionarios del reactor.
- La complejidad de la estructura de estados estacionarios encontrada en el presente trabajo está íntimamente relacionada a la variación del coeficiente de transferencia de calor con las propiedades del sistema especialmente la viscosidad y el peso molecular.
- En el caso particular de este sistema, a pesar de haberse reducido a una sola ecuación, se hallaron hasta 11 diagramas de bifurcación ( $T$  vs.  $\Theta$ ) diferentes incluyendo multiplicidades tipo “S”, “S” inversa, islas, hongos y combinaciones de éstos. En algunos casos se observaron hasta cinco estados estacionarios simultáneos.
- Un conocimiento profundo de la estructura de estados estacionarios de un sistema es fundamental para seleccionar las regiones de operación más promisorias durante el diseño del proceso y proveer una estrategia de control confiable.

## **SUGERENCIAS**

- Investigar qué ocurre entre las temperaturas de alimentación de 50°C y 75°C, dado el significativo cambio cualitativo de las curvas de histéresis e islas.
- Contrastar los resultados del modelo con corridas experimentales.
- Realizar un análisis de estabilidad para la estructura de estados estacionarios encontrada.
- Utilizar el modelo dinámico del reactor para estudiar protocolos de arranque y paro.

# APÉNDICE A

## “DEDUCCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR”

En este apéndice se presenta la deducción detallada del modelo matemático del reactor tanto dinámico como estático. También se revisan las correlaciones y modelos usados para calcular las propiedades físicas, especialmente la viscosidad, el peso molecular promedio y el coeficiente de transferencia de calor.

A lo largo de este apéndice, se hace referencia a las consideraciones usadas para construir el modelo matemático, que fueron enunciadas en el capítulo II (páginas 15 a 17). Cada consideración es referenciada usando un paréntesis con el inciso correspondiente a cada una (por ejemplo a1 o I1).

En este sistema intervienen cuatro entidades químicas diferentes, a saber: disolvente, monómero, iniciador y polímero. Esto requeriría de 4 balances de materia independientes. No obstante, en virtud de que la iniciación se considera instantánea (I1), puede eliminarse el correspondiente al iniciador y de esta forma, sólo son necesarios tres balances de materia. Se seleccionaron el balance de materia general, y los relacionados al monómero y disolvente.

Por otro lado, al desearse modelar el reactor en el caso más general como no isotérmico, es indispensable establecer el balance de energía.

### A.1 BALANCE DE MATERIA GENERAL

Del principio de conservación de la materia:

$$\begin{array}{ccc} \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{de entrada} \\ \text{de materia} \\ \text{al reactor} \end{array} \right] & - & \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{de salida} \\ \text{de materia} \\ \text{del reactor} \end{array} \right] & = & \left[ \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de materia en} \\ \text{el reactor} \end{array} \right] \\ [ E ] & - & [ S ] & = & [ A ] \end{array} \quad (\text{A.1})$$

Donde:

$$[E] = q_f \rho_f$$

$$[S] = q\rho$$

Dado que el volumen es constante en el tiempo (a2):

$$[A] = \frac{d(V\rho)}{dt} = V \frac{d\rho}{dt}$$

Finalmente:

$$V \frac{d\rho}{dt} = q_f \rho_f - q\rho \quad (\text{A.2})$$

Al estado estacionario la variación con respecto al tiempo es cero:

$$q_f \rho_f - q\rho = 0$$

$$q = \frac{q_f \rho_f}{\rho} = \frac{\left(\frac{V}{\theta}\right) \rho_f}{\rho} \quad (\text{A.3})$$

Esta ecuación permite conocer el flujo volumétrico que sale del reactor de acuerdo al flujo volumétrico de entrada (o el cociente del volumen del reactor y el tiempo de residencia), las densidades de la alimentación y la mezcla reaccionante.

## A.2 BALANCE DE MATERIA PARA EL MONÓMERO

Del principio de conservación de la materia, aplicado al monómero:

$$\begin{array}{ccccccc}
 \boxed{\begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{másica de} \\ \text{entrada de} \\ \text{monómero} \\ \text{al reactor} \end{array}} & - & \boxed{\begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{másica de} \\ \text{salida de} \\ \text{monómero} \\ \text{del reactor} \end{array}} & - & \boxed{\begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{másica de} \\ \text{consumo de} \\ \text{monómero} \\ \text{por reacción} \end{array}} & = & \boxed{\begin{array}{c} \text{Velocidad} \\ \text{másica de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de monómero} \\ \text{en el reactor} \end{array}} \\
 [ME] & - & [MS] & - & [MR] & = & [MA] \quad (\text{A.4})
 \end{array}$$

Pero:

$$[ME] = q_f (c_{mf} - I_f PMM)$$

El segundo término dentro del paréntesis toma en consideración el consumo instantáneo de monómero por la reacción de iniciación (11).

$$[MS] = qc_m$$

$$[MR] = V \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R$$

donde la derivada del segundo miembro equivale a la expresión de velocidad de consumo de monómero por la reacción de propagación.

$$[MA] = \frac{d(Vc_m)}{dt} = V \frac{dc_m}{dt}$$

Al conjuntar los términos:

$$V \frac{dc_m}{dt} = q_f (c_{mf} - I_f PMM) - qc_m - V \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R$$

En función del tiempo de residencia:

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{c_{mf} - I_f PMM}{\theta} - \frac{qc_m}{V} - \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R \quad (A.5)$$

Al estado estacionario todos los términos transitorios desaparecen:

$$\frac{V}{\theta} (c_{mf} - I_f PMM) - qc_m - V \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R = 0$$

Sustituyendo  $c_i = v_i \rho_i$  se tiene la expresión en términos de la fracción volumétrica:

$$\left( \frac{V}{\theta} \right) (v_{mf} \rho_{mf} - I_f PMM) - qv_m \rho_m - V \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R = 0 \quad (A.6)$$

### A.3 BALANCE DE MATERIA PARA EL DISOLVENTE

Por analogía con la ecuación (A.5) ignorando el término de reacción y la corrección por el consumo de monómero en la iniciación:

$$\frac{dc_d}{dt} = \frac{c_{df}}{\theta} - \frac{qc_d}{V} \quad (A.7)$$

Al estado estacionario en términos de la fracción volumétrica:

$$\left( \frac{V}{\theta} \right) v_{df} \rho_{df} - q v_d \rho_d = 0 \quad (A.8)$$

### A.1.4 BALANCE DE ENERGÍA

De la primera Ley de la Termodinámica para sistemas abiertos (Aris, 1969; Fogler, 2001):

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\text{Velocidad de}} \\
 \boxed{\text{acumulación}} \\
 \boxed{\text{de energía}} \\
 \boxed{\text{dentro del}} \\
 \boxed{\text{sistema}}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \boxed{\text{Velocidad de}} \\
 \boxed{\text{transferencia}} \\
 \boxed{\text{de calor de los}} \\
 \boxed{\text{alrededores}} \\
 \boxed{\text{al sistema}}
 \end{array}
 -
 \begin{array}{c}
 \boxed{\text{Velocidad de}} \\
 \boxed{\text{generación de}} \\
 \boxed{\text{trabajo del sis-}} \\
 \boxed{\text{tema sobre los}} \\
 \boxed{\text{alrededores}}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \boxed{\text{Velocidad de}} \\
 \boxed{\text{ganancia de}} \\
 \boxed{\text{energía por}} \\
 \boxed{\text{corriente de}} \\
 \boxed{\text{entrada}}
 \end{array}
 -
 \begin{array}{c}
 \boxed{\text{Velocidad de}} \\
 \boxed{\text{pérdida de}} \\
 \boxed{\text{energía por}} \\
 \boxed{\text{corriente de}} \\
 \boxed{\text{salida}}
 \end{array}$$

$$[EA] = [CT] - [TT] + [EE] - [ES] \quad (A.9)$$

Primeramente se analiza el contenido total de energía del sistema. Esta energía es el resultado de las contribuciones de las energías interna, cinética, potencial y otras. No obstante, como se apuntó previamente (h1) las variaciones de todas las demás energías son insignificantes comparadas con la que sufre la energía interna. Por tanto la ecuación anterior adquiere el siguiente aspecto:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^3 F_{if} \tilde{e}_i - \sum_{i=1}^3 F_i \tilde{e}_i \quad (A.10)$$

donde E es la energía interna total del sistema, los  $\tilde{e}_i = (\partial E / \partial m_i)_{T,P,\forall m \neq m_i}$  son las energías internas específicas parciales y los  $F_i$  son los flujos másicos de las diferentes especies. Las sumas (1 a 3) aplican sobre monómero, disolvente y polímero.

De la relación de Euler, la energía interna total del sistema es (i1):

$$E = \sum_{i=1}^3 m_i \tilde{e}_i = \sum_{i=1}^3 m_i (\tilde{h}_i - P \tilde{v}_i) = V \left( \sum_{i=1}^3 c_i \tilde{h}_i - P \right)$$

donde las  $c_i = v_i \rho_i$  son las concentraciones (masa i /volumen de la mezcla) de los componentes.

Al derivar con respecto a t, recordando que el volumen dentro del reactor es constante en todo momento (a2) al igual que la presión (e2):

$$\frac{dE}{dt} = V \sum_{i=1}^3 \left[ c_i \left( \frac{d\tilde{h}_i}{dt} \right) + \tilde{h}_i \left( \frac{dc_i}{dt} \right) \right] \quad (\text{A.11})$$

Según la termodinámica, las entalpías específicas parciales del sistema son funciones de la temperatura, la presión y la composición:

$$d\tilde{h}_i = \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial T} \right)_{P, \forall c} dT + \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial P} \right)_{T, \forall c} dP + \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial c_k} \right)_{T, P, \forall c \neq c_k} dc_k$$

No obstante, para el sistema en estudio, de acuerdo con (e2) el segundo término del lado derecho es cero. Si se escribe la diferencial total como derivada con respecto al tiempo y se sustituye en (A.11):

$$\frac{dE}{dt} = V \left[ \sum_{i=1}^3 c_i \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial T} \right)_{P, \forall c} \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^3 c_i \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial c_k} \right)_{T, P, \forall c \neq c_k} \frac{dc_k}{dt} + \sum_{i=1}^3 \tilde{h}_i \frac{dc_i}{dt} \right] \quad (\text{A.12})$$

A continuación se revisa cada término del miembro derecho. En lo que se refiere al primero, se reconoce que:

$$\left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial T} \right)_{P, \forall c} = \tilde{c}p_i$$

El segundo término puede escribirse como:

$$\sum_{i=1}^3 c_i \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial c_k} \right)_{T, P, \forall c \neq c_k} \left( \frac{dc_k}{dt} \right) = \sum_{k=1}^3 \frac{dc_k}{dt} \sum_{i=1}^3 c_i \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial c_k} \right)_{T, P, \forall c \neq c_k}$$

Asimismo:

$$H = \sum m_i \tilde{h}_i$$

$$\tilde{h}_k = \left[ \frac{\partial}{\partial m_k} \sum_{i=1}^3 m_i \tilde{h}_i (P, T, m_d, m_m, m_p) \right]_{T, P, \forall m \neq m_k}$$

$$\tilde{h}_k = \tilde{h}_k + \sum_{i=1}^3 m_i \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial m_k} \right)_{T, P, \forall m \neq m_k}$$

$$\sum_{i=1}^3 m_i \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial m_k} \right)_{T, P, \forall m \neq m_k} = 0$$

$$\sum_{i=1}^3 c_i \left( \frac{\partial \tilde{h}_i}{\partial c_k} \right)_{T,P,\forall c \neq c_k} = 0$$

Esto implica que dicho término desaparece. En lo que respecta al tercer término, las derivadas corresponden a los balances de materia de las diferentes especies:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \tilde{h}_i \frac{dc_i}{dt} &= \tilde{h}_m \left\{ \frac{q_f (v_{mf} \rho_{mf} - I_f PMM)}{V} - \frac{qv_m \rho_m}{V} - \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R \right\} \\ &+ \tilde{h}_p \left\{ -\frac{qv_p \rho_p}{V} + \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R \right\} + \tilde{h}_d \left\{ \frac{q_f v_{sf} \rho_{sf} - qv_s \rho_s}{V} \right\} \end{aligned}$$

Cabe destacar que por la definición de entalpía de reacción  $\tilde{h}_p - \tilde{h}_m = \Delta H_R = \Delta H_P$  (Tester & Modell, 1996).

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \tilde{h}_i \frac{dc_i}{dt} &= \tilde{h}_m \left\{ \frac{q_f (v_{mf} \rho_{mf} - I_f PMM)}{V} - \frac{qv_m \rho_m}{V} \right\} + \tilde{h}_p \left\{ \frac{q(1-v_m-v_s) \rho_p}{V} \right\} \\ &+ \tilde{h}_d \left\{ \frac{q_f v_{df} \rho_{df} - qv_d \rho_d}{V} \right\} + \Delta H_P \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R \end{aligned}$$

Lo anterior puede escribirse de la siguiente forma:

$$\sum_{i=1}^3 \tilde{h}_i \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^3 \tilde{h}_i (F_{if} - F_i) + \Delta H_P \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R$$

Al insertar los términos en la ecuación (A.12) resulta:

$$\frac{dE}{dt} = V \sum_{i=1}^3 c_i c_{p_i} \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^3 \tilde{h}_i (F_{if} - F_i) + V (\Delta H_P) \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R$$

Para el sistema a modelar la transferencia de calor se da con la chaqueta del reactor. Como el agua de enfriamiento no experimenta cambio en su temperatura (c2):

$$\dot{Q} = -U A (T - T_c)$$

El único trabajo intercambiado con los alrededores es el trabajo de flujo (k1). El trabajo de flecha debido a la agitación, se desprecia (j1):

$$\dot{W} = -\sum_{i=1}^3 F_{if} P \tilde{v}_{if} + \sum_{i=1}^3 F_i P \tilde{v}_i$$

Al sustituir todas las expresiones de los términos involucrados en la ecuación (A.10), recordando la definición de entalpía:

$$V \sum_{i=1}^3 c_i \tilde{c} p_i \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^3 \tilde{h}_i (F_{if} - F_i) + V (\Delta H_p) \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R = -UA(T - T_c) + \sum_{i=1}^3 F_{if} \tilde{h}_{if} - \sum_{i=1}^3 F_i \tilde{h}_i$$

Cancelando términos:

$$V \sum_{i=1}^3 c_i \tilde{c} p_i \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^3 F_{if} (\tilde{h}_{if} - \tilde{h}_i) + V (-\Delta H_p) \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R - U A (T - T_c)$$

De acuerdo con (c1) las capacidades caloríficas y las entalpías específicas parciales pueden ser reemplazadas por las correspondientes propiedades específicas de los componentes puros:

$$V \sum_{i=1}^3 c_i c p_i \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^3 F_{if} (h_{if} - h_i) + V (-\Delta H_p) \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R - U A (T - T_c)$$

Desarrollando las entalpías de los componentes puros:

$$h_{if} - h_i = \int_{T_{ref}}^{T_f} c p_i dT - \int_{T_{ref}}^T c p_i dT = \int_T^{T_f} c p_i dT$$

$$F_{if} = q_f c_{if} = \left( \frac{V}{\theta} \right) c_{if}$$

$$V \sum_{i=1}^3 c_i c p_i \frac{dT}{dt} = \left( \frac{V}{\theta} \right) \sum_{i=1}^3 c_{if} \int_T^{T_f} c p_i dT + V (-\Delta H_p) \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R - U A (T - T_c) \quad (\text{A.14})$$

Al estado estacionario en términos de las fracciones volumétricas:

$$\left( \frac{V}{\theta} \right) \sum_{i=1}^3 v_{if} \rho_{if} \int_T^{T_f} c p_i dT + V (-\Delta H_p) \left[ \frac{-dv_m \rho_m}{dt} \right]_R - U A (T - T_c) = 0 \quad (\text{A.15})$$

En resumen, para simular el comportamiento no estacionario del reactor se tiene un sistema de tres ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{c_{mf} - I_f PMM}{\theta} - \frac{qc_m}{V} - \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R$$

$$\frac{dc_d}{dt} = \frac{c_{df}}{\theta} - \frac{qc_d}{V}$$
(A.16)

$$V \sum_{i=1}^3 c_i cp_i \frac{dT}{dt} = \left( \frac{V}{\theta} \right) \sum_{i=1}^3 c_{if} \int_T^{T_f} cp_i dT + V (-\Delta H_p) \left[ \frac{-dc_m}{dt} \right]_R - U A (T - T_c)$$

Al anular todas las derivadas con respecto al tiempo se obtiene el modelo de estado estacionario que expresado en términos de las fracciones volumétricas:

$$\left( \frac{V}{\theta} \right) (v_{mf} \rho_{mf} - I_f PMM) - qv_m \rho_m - V \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R = 0$$

$$\left( \frac{V}{\theta} \right) v_{df} \rho_{df} - qv_d \rho_d = 0$$
(A.17)

$$\left( \frac{V}{\theta} \right) \sum_{i=1}^3 v_{if} \rho_{if} \int_T^{T_f} cp_i dT + V (-\Delta H_p) \left[ \frac{-d(v_m \rho_m)}{dt} \right]_R - U A (T - T_c) = 0$$

Las tres incógnitas naturalmente son:  $v_m$ ,  $v_d$  y  $T$ . Estas son las variables de estado del reactor. Estas fueron seleccionadas para simplificar el planteamiento y resolución del modelo.

Los parámetros restantes que deben establecerse en función de las variables de estado del reactor son:

- a) Propiedades físicas de los componentes puros
  - a.1) Masas moleculares (PM)
  - a.2) Densidades ( $\rho_i$ )
  - a.3) Capacidades caloríficas ( $cp_i$ )
  - a.4) Viscosidades ( $\mu_i$ )
  - a.5) Conductividades térmicas ( $\lambda_i$ )
- b) Propiedades físicas de la mezcla reaccionante
  - b.1) Densidad ( $\rho$ )
  - b.2) Capacidad calorífica (cp)
  - b.3) Viscosidad ( $\mu$ )
  - b.4) Conductividad térmica ( $\lambda$ )
- c) Flujo volumétrico de salida (q)
- d) Expresión cinética para la polimerización ( $[-d(v_m \rho_m)/dt]_R$ )
- e) Peso molecular promedio másico (Mw)
- f) Entalpía de polimerización ( $\Delta H_p$ )
- g) Coeficiente de transferencia de calor global (U)

A continuación se complementa el modelo con las funcionalidades requeridas.

## A.5 ECUACIONES COMPLEMENTARIAS

### A.5.1 PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES PUROS

#### i) Masas moleculares

De Reid, Prausnitz & Poling (1987) se tiene:

$$\begin{aligned}PMM &= 54.092 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \\PMD &= 84.162 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}\end{aligned}$$

#### ii) Densidades

##### ii.a) Ciclohexano (disolvente)

Smith y Srivastava (1986) reportaron la siguiente ecuación de Francis (1957) para la determinación de la densidad del ciclohexano líquido:

$$\rho_d \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 1060.5993 - 0.80384128T - \frac{15000}{617.39478 - T} \quad (\text{A.18})$$

El intervalo de aplicabilidad de este modelo es 279 - 524K y es consistente con los datos experimentales de varios autores reportados por Timmermans (1950) y Yaws & Turnbough (1975).

##### ii.b) Butadieno (monómero)

Smith y Srivastava (1986) igualmente, publicaron la siguiente ecuación de Francis (1957) para calcular la densidad del butadieno líquido:

$$\rho_m \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 946.65784 - 0.92101190T - \frac{9711.7214}{467.77466 - T} \quad (\text{A.19})$$

Su intervalo de aplicabilidad es 194 - 369K. Concuerda con los datos extraídos de Dean & Legatski (1947), Gallant (1965) y Yaws (1976).

##### ii.c) Polibutadieno (polímero)

Van Krevelen (1990) cita a Bondi (1968) para establecer que empíricamente se ha encontrado que para muchos polímeros sólidos y fundidos la cantidad  $q = -\alpha\rho$  es prácticamente independiente de la temperatura sobre un amplio intervalo, donde:

$$q = \left( \frac{\partial \rho_p}{\partial T} \right)_p = -\alpha\rho_p \quad (\text{A.20})$$

$$\alpha = \frac{1}{v_p} \left( \frac{\partial v_p}{\partial T} \right)_p$$

$\alpha$  es el coeficiente de expansión volumétrica y  $v_p$  es el volumen específico del polímero.

Se tienen los siguientes valores de Colby (1987):

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= 7.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \\ \rho_{p0} &= 895 \text{ kg/m}^3 \\ T_0 &= 298.15 \text{ K}\end{aligned}$$

En Van Krevelen (1990) se ubican los siguientes valores:  $5.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \leq \alpha_0 \leq 6.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\rho_{p0} = 890 \text{ kg/m}^3$ .

La investigación de Colby (1987) merece una mención especial pues se desarrolló utilizando la misma técnica de polimerización aniónica que se analiza en este trabajo; el iniciador es sec-butil litio, el cual según las investigaciones de Hsieh (1965d) genera un polibutadieno con una microestructura prácticamente idéntica a la del producido con n-butil litio; el disolvente es el mismo (ciclohexano) y las condiciones de operación (intervalo de temperaturas de polimerización) son totalmente equiparables.

Si se integra la ecuación (A.20) se tiene:

$$\begin{aligned}\rho_p - \rho_{p0} &= -\alpha_0 \rho_{p0} (T - T_0) \\ \rho_p &= \rho_{p0} [1 - \alpha_0 (T - T_0)] \\ \rho_p \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] &= 895 [1 - 7.0 \times 10^{-4} (T - 298.15)]\end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Este modelo es válido para temperaturas superiores a  $T_g$ , es decir de 174K en adelante.

### iii) Capacidades caloríficas

#### iii.a) Ciclohexano (disolvente)

De acuerdo con Yaws & Turnbough (1975), la capacidad calorífica del ciclohexano líquido puede modelarse con gran precisión a través de la siguiente ecuación que la relaciona con su densidad:

$$c_{p,d} \rho_d = \text{constante} \quad (\text{A.22})$$

Tras obtener los valores numéricos de las gráficas presentadas por los autores antes mencionados y haciendo uso de la ecuación (A.22) se encontró que:

$$c_{p,d} [\text{J/kg} \cdot \text{K}] = 1472.8 \times 10^3 \rho_d^{-1} \quad (\text{A.23})$$

donde  $\rho_d$  está dada por la ecuación (A.18). Se comprobó la concordancia de esta ecuación con los datos experimentales de Auerbach et al. (1950), Timmermans (1950) y Yaws & Turnbough (1975). El intervalo de aplicabilidad demostrado es 290 - 530K.

La integral analítica de la ecuación (A.23) que exigen los balances de energía (A.16) y (A.17) se da en el Apéndice C.

### iii.b) Butadieno (monómero)

Los mismos argumentos usados en el caso del disolvente se aplican para el monómero. De los valores numéricos leídos de las gráficas presentadas por Yaws (1976), y haciendo uso de la ecuación (A.22) se encontró que:

$$c_{p_m} [\text{J/kg}\cdot\text{K}] = 1405.8 \times 10^3 \rho_m^{-1} \quad (\text{A.24})$$

donde  $\rho_m$  está dada por la ecuación (A.19). La ecuación (A.24) reproduce lo reportado por Scott et al. (1945), Gallant (1965) y Yaws (1976). El intervalo de aplicabilidad mínimo es 190 - 403K.

La integral analítica de la ecuación (A.24) que exigen los balances de energía (A.16) y (A.17) se da en el Apéndice C.

### iii.c) Polibutadieno (polímero)

Van Krevelen (1990) y Bicerano (1993) refieren que como está ampliamente difundido en la literatura, la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura, tanto de los polímeros sólidos como fundidos puede aproximarse con bastante exactitud por medio de una relación lineal.

Los valores experimentales de Gaur et al. (1983) y Grebowicz et al. (1986) publicados por Brandrup & Immergut (1989) se correlacionaron del siguiente modo:

$$c_{p_p} [\text{J/kg}\cdot\text{K}] = 978.2 + 3.2721 T \quad (\text{A.25})$$

El intervalo de aplicabilidad mínimo es 290 - 500K.

Por otra parte, el propio Bicerano (1993) reporta para el polibutadieno fundido:

$$c_{p_p}(298\text{K}) = 1954 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

$$\frac{dc_{p_p}}{dT} = 3.2831 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}^2}$$

La ecuación (A.25) arroja un resultado de  $c_{p_p}(298\text{K}) = 1953 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ . En ambas características hay una concordancia excelente.

#### iv) Viscosidades

##### iv.a) Ciclohexano (disolvente)

Reid, Prausnitz & Poling (1987) presentan la siguiente ecuación para calcular la viscosidad del ciclohexano líquido, extraída del trabajo de Yaws et al. (1976):

$$\ln\left(\mu_d \left[ \frac{kg}{m*s} \right]\right) = -11.306 + \frac{1380}{T} - 1.55 \times 10^{-3} T + 1.157 \times 10^{-6} T^2 \quad (A.26)$$

El intervalo de aplicabilidad para este modelo es 300 - 553K. Los datos de Yaws & Turnbough (1975) son reproducidos por esta ecuación.

Esta ecuación se usó para determinar el  $E_{\eta_d}$  de la sección A.5.2.iii.a).

##### iv.b) Butadieno (monómero)

Mismo comentario que con el disolvente. La fuente es Yaws et al. (1976):

$$\ln\left(\mu_m \left[ \frac{kg}{m*s} \right]\right) = -12.98 + \frac{1000}{T} - 4.46 \times 10^{-3} T - 6.694 \times 10^{-6} T^2 \quad (A.27)$$

El intervalo de aplicabilidad es 165 - 425K. Esta ecuación es congruente con los datos de Gallant (1965) y Yaws (1976).

Esta ecuación se usó para determinar el  $E_{\eta_m}$  de la sección A.5.2.iii.a).

#### v) Conductividades térmicas

##### v.a) Ciclohexano (disolvente)

Reid, Prausnitz & Poling (1987) basados en lo publicado por Miller et al. (1976) recomiendan la siguiente ecuación para calcular la conductividad térmica del ciclohexano líquido:

$$\lambda_d \left[ \frac{J}{m*s*K} \right] = 0.1626 - 9.513 \times 10^{-5} T - 1.382 \times 10^{-7} T^2 \quad (A.28)$$

El intervalo de aplicabilidad es de 267 - 527K. Lo publicado por Yaws & Turnbough (1975) es adecuadamente representado por esta ecuación.

##### v.b) Butadieno (monómero)

Mismo comentario que con el disolvente. La fuente es Miller et al. (1976):

$$\lambda_m \left[ \frac{J}{m*s*K} \right] = 0.3007 - 7.837 \times 10^{-4} T + 4.916 \times 10^{-7} T^2 \quad (A.29)$$

El intervalo de aplicabilidad es 164 - 393K. Lo reportado por Gallant (1965) y Yaws (1976) avala esta ecuación.

### v.c) Polibutadieno (polímero)

En virtud de la escasez de datos experimentales, se utilizó el método de predicción desarrollado por Bicerano (1993). El primer paso consiste en predecir la conductividad térmica a 298K mediante el empleo de la siguiente ecuación válida para polímeros con  $T_g < 298K$ . Para el polibutadieno producido a través del presente proceso<sup>3</sup>,  $T_g = 174K$ .

$$\lambda_p(298K) = 5 \times 10^{-7} \left( \frac{c_{p_p}(298K)}{u_p(298K)} \right) \left( \frac{U_R}{u_p(298K)} \right)^3$$

donde:

$\lambda_p(298K)$  .- conductividad térmica del polímero a 298K [J/m\*s\*K]  
 $c_{p_p}(298K)$  .- capacidad calorífica molar del polímero a 298K [J/mol\*K]  
 $u_p(298K)$  .- volumen molar del polímero a 298K [cm<sup>3</sup>/mol]  
 $U_R$ .- función molar de Rao [cm<sup>10/3</sup>/s<sup>1/3</sup>\*mol]

Para el polibutadieno:

$$\begin{aligned} c_{p_p}(298K) &= 105.7 \text{ J/mol*K} \\ u_p(298K) &= 60.7 \text{ cm}^3/\text{mol} \\ U_R &= 3151 \text{ cm}^{10/3}/\text{s}^{1/3}*\text{mol} \end{aligned}$$

y en consecuencia:

$$\lambda_p(298K) = 0.1218 \text{ J/m*s*K}$$

Para polímeros amorfos el mismo autor expone la siguiente relación para extrapolar la conductividad térmica a otras temperaturas. Esta expresión en particular corresponde al caso donde  $T > T_g$ :

$$\lambda_p(T) = \lambda_p(T_g) \left[ 1.2 - 0.2 \frac{T}{T_g} \right]$$

Usando esta ecuación para  $T = 298K$  y resolviendo para:

$$\lambda_p(T_g) = 0.1420 \text{ J/m*s*K}$$

Al sustituir estos valores se tiene:

$$\lambda_p \left[ \frac{J}{m*s*K} \right] = 0.1420 \left[ 1.2 - 0.2 \frac{T}{174} \right] \quad (\text{A.30})$$

Este modelo es aplicable a temperaturas superiores a  $T_g$ , es decir a más de 174K.

<sup>3</sup> Ver sección A.5.2.iii.b.2 para más detalles.

## A.5.2 PROPIEDADES DE LA MEZCLA REACCIONANTE

### i) Densidad

Al considerar despreciable el volumen de mezclado del sistema reaccionante (c1), la densidad de éste es claramente la suma de las contribuciones individuales del monómero, disolvente y polímero (e1):

$$\rho = \sum_{i=1}^3 v_i \rho_i \quad (\text{A.31})$$

La aplicabilidad de este modelo está sólo restringida por la predicción de los componentes puros.

### ii) Capacidad calorífica

Si se recuerda que de acuerdo con (c1) las entalpías de mezclado no se consideran significativas, se puede escribir:

$$cp = \frac{\sum_{i=1}^3 v_i \rho_i cp_i}{\rho} \quad (\text{A.32})$$

Al igual que en el caso anterior, la aplicabilidad está dictada por la correspondiente de los componentes puros.

### iii) Viscosidad

En el ámbito de la determinación de las viscosidades de soluciones poliméricas entran en juego tres factores, como son: concentración de la solución, temperatura y peso molecular del polímero (b1).

Al observar la dependencia de la viscosidad con el peso molecular y la concentración, se distinguen dos fenómenos interesantes (Van Krevelen, 1990). En una curva del logaritmo de la viscosidad contra el logaritmo del peso molecular (a concentración constante), la pendiente de la misma aumenta drásticamente cuando el peso molecular excede un cierto valor crítico (ver figura A.1). En este caso la pendiente de la recta de la derecha es 1 y la de la izquierda es 3.4. Un fenómeno similar acontece al representar el logaritmo de la viscosidad contra el logaritmo de la concentración del polímero (a peso molecular constante); la pendiente sufre un incremento súbito a una concentración crítica. Esta última circunstancia, marca la difundida separación existente entre las denominadas soluciones “diluidas” y “concentradas”. El modelamiento de ambas es sensiblemente diferente.

Debe atenderse que en la presente investigación se trabajará con los dos tipos de soluciones, lo cual nos obliga a contar con modelos capaces de simular ambas condiciones.

### iii.a) Soluciones diluidas

La propiedad característica de las soluciones diluidas es la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  que se define como:

$$[\eta] = \lim_{c_p \rightarrow 0} \frac{\mu_{sp}}{c_p} \quad (\text{A.33})$$

$$\mu_{sp} = \frac{\mu_{sold} - \mu_s}{\mu_s} \quad (\text{A.34})$$

donde  $\mu_{sp}$  se conoce como viscosidad específica,  $\mu_{sold}$  es la viscosidad de la solución diluida,  $\mu_s$  la viscosidad del disolvente y  $c_p$  la concentración másica del polímero.

En el caso que nos ocupa, el disolvente está constituido por el ciclohexano y el butadieno sin reaccionar. Como medio para el cálculo de la viscosidad del disolvente compuesto por esta mezcla se usó el método de Grunberg & Nissan (1949), el más extensamente examinado en la literatura para este propósito:

$$\ln \mu_s = x_d \ln \mu_d + x_m \ln \mu_m - 0.13516 x_d x_m \quad (\text{A.35})$$

donde las  $x_i$  son las fracciones molares de los componentes. En términos de las variables de estado del sistema:

$$x_m = \left[ \frac{\frac{v_m \rho_m}{PMM}}{\frac{v_m \rho_m}{PMM} + \frac{v_d \rho_d}{PMD}} \right] \quad \text{A.36}$$

$$x_d = 1 - x_m \quad (\text{A.37})$$

Ahora bien, la ecuación (A.33) da la pendiente de la recta que aproxima la relación entre  $\mu_{sp}$  y  $c_p$  cuando la concentración del polímero tiende a cero. A concentraciones finitas, no obstante, la relación entre dichas cantidades está lejos de ser lineal. Por ello surgió la necesidad de poseer métodos de extrapolación para determinar la viscosidad intrínseca a partir de mediciones de viscosidad a diversas concentraciones. El más popular entre los disponibles por la exactitud de sus predicciones fue introducido por Huggins (1942):

$$\begin{aligned} \mu_{sp} &= [\eta] c_p + k_H [\eta]^2 c_p^2 \\ c_p &= (1 - v_m - v_d) \rho_p \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

donde a  $k_H$  se le da el nombre de constante de Huggins. Para el polibutadieno disuelto en ciclohexano,  $k_H = 0.33$ , según se indica en Van Krevelen (1990).

Este modelo permite predecir la viscosidad de una solución diluida con bastante precisión, si se tiene la viscosidad intrínseca (la concentración del polímero y la viscosidad del disolvente).

Como vehículo para calcular dicha viscosidad intrínseca existe la bien conocida ecuación de Mark (1937) y Houwink (1940):

$$[\eta] = KM^\beta \quad (\text{A.39})$$

Esta cantidad está directamente relacionada con la dimensión del polímero aislado; por lo tanto, en esta ecuación M es el peso molecular, K y  $\beta$  son constantes que dependen del polímero, disolvente y temperatura. Sin embargo, diferentes investigadores reportan sus parámetros referidos al peso molecular promedio numeral  $M_n$ , otros promedio másico  $M_w$  y aún viscosimétrico  $M_v$ .

Para el polímero que nos ocupa disuelto en ciclohexano, se encontraron los siguientes datos referidos a la ecuación (A.39) con  $[\eta]$  en ml/g y M en g/mol:

**Tabla A.1.** Parámetros para calcular la viscosidad intrínseca del polibutadieno disuelto en ciclohexano. Se incluyen los intervalos de pesos moleculares que se estudiaron y los artículos originales.

<b>K</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>T</b>	<b>M</b>	<b>Intervalo de M</b>	<b>Referencia</b>
<b>(ml/g) x10<sup>3</sup></b>		<b>(°C)</b>		<b>(kg/mol)</b>	
11.2	0.75	30	M <sub>w</sub>	150 - 500	Nachtigall et al. (1961)
12	0.77	25	M <sub>w</sub>	2300 - 8800	Holtzer et al. (1954)
36	0.70	20	M <sub>w</sub>	230 - 1300	Williams et al. (1954)
28.2	0.70	40	M <sub>w</sub>	40 - 170	Ogston et al. (1954)
11.2	0.75		M <sub>w</sub>		Van Krevelen (1990)
<b>40.9</b>	<b>0.693</b>	<b>25</b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>20 - 3740</b>	Colby et al. (1987)

Para el modelamiento se utilizó el último, proveniente del trabajo de Colby (1987), ya que como se describió con anterioridad las características de su experimentación, así como el intervalo de pesos moleculares son completamente afines con los de esta investigación.

Con objeto de establecer la dependencia de esta viscosidad (soluciones diluidas) con la temperatura, se tomó como referencia una observación presentada por Van Krevelen (1990). Dicho autor menciona que para el caso de soluciones poliméricas diluidas el efecto de la temperatura puede ser descrito a través de la ecuación de Andrade (1930):

$$\mu_{s\text{old}} = B \exp\left(\frac{E\eta_{s\text{old}}}{RT}\right) \quad (\text{A.40})$$

donde B es una constante, R es la constante de los gases y como buena estimación, el término  $E\eta_{s\text{old}}$  puede calcularse usando las fracciones volumétricas de los componentes en

la mezcla como factor de ponderación y las correspondientes energías de activación de las viscosidades:

$$E\eta_{sold} = v_d E\eta_d + v_m E\eta_m + v_p E\eta_p$$

$$v_p = 1 - v_m - v_d$$

Para obtener las energías de activación se ajustaron las correlaciones de viscosidad del ciclohexano y butadieno (ver sección A.5.1.iv) al modelo (A.40). El valor del polibutadieno proviene de Van Krevelen (1990):

$$E\eta_d = 12257 \text{ J/mol}$$

$$E\eta_m = 8553 \text{ J/mol}$$

$$E\eta_p = 26000 \text{ J/mol}$$

Para la mayoría de los disolventes,  $E\eta$  varía entre 7 y 14 kJ/mol. En el caso de los polímeros va de 25 a 85 kJ/mol, donde los valores más bajos corresponden a polímeros lineales.

Si se toma como referencia la viscosidad a 25°C, que es la temperatura a la cual es válida la determinación de la viscosidad intrínseca, ecuación (A.39), al hacer uso de los valores de Colby (1987), resulta:

$$\mu_{sold} = \mu_{sold}(298.15K) \exp \left[ \frac{E\eta_{sold}}{R \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)} \right] \quad (\text{A.41})$$

En resumen, para conocer la viscosidad de una solución diluida, primero se determina a 25°C mediante la secuencia siguiente: calcular la viscosidad intrínseca con la ecuación (A.39), después la viscosidad específica con la (A.38), se calcula la viscosidad del disolvente con (A.35), (A.36) y (A.37) y se despeja la viscosidad de la solución (a 25C) de (A.34). El efecto de la temperatura se introduce a través de la ecuación (A.41).

### iii.b) Soluciones concentradas

Se sabe que existen dos causas que explican la disminución de la viscosidad de un polímero al estar disuelto:

- i) Una reducción de la viscosidad del polímero puro como resultado del decremento de la temperatura de transición vítrea (efecto plastificante).
- ii) Un real efecto de dilución, el cual provoca que la viscosidad de la solución se localice entre la del polímero puro (de acuerdo al inciso anterior) y la del disolvente.

Hoflyzer & Van Krevelen (1976) crearon un método que predice adecuadamente la viscosidad de soluciones poliméricas concentradas. Está basado en las siguientes tres consideraciones:

1) La temperatura de transición vítrea de la solución puede calcularse con el método de Bueche (1962).

2) La viscosidad del polímero sin diluir a la nueva temperatura de transición vítrea (de la solución) puede obtenerse de la curva  $\log \mu^*$  contra  $T_g/T$  del polímero en cuestión, usando la nueva  $T_g$ .

3) Para la descripción del efecto de dilución, se retoma la observación de que la viscosidad de una solución es proporcional a la quinta potencia de la fracción volumétrica del polímero en la misma.

### iii.b.1) Cálculo de la temperatura de transición vítrea de la solución

Es ampliamente conocido que la temperatura de transición vítrea de un polímero se reduce si un líquido de bajo peso molecular se disuelve en el mismo. Un tratamiento teórico del “efecto plastificante” fue desarrollado por Bueche (1962), quien obtuvo el siguiente modelo para la determinación de la  $T_g$  de un polímero plastificado:

$$T_g = \frac{T_{g_p} + (KT_{g_d} - T_{g_p})\phi_d}{1 - (K - 1)\phi_d} \quad (\text{A.42})$$

donde:

$T_{g_p}$ .- temperatura de transición vítrea del polímero

$T_{g_d}$ .- temperatura de transición vítrea del disolvente

$\phi_d$ .- fracción volumétrica del disolvente

$K$ .- constante

### iii.b.2) Temperaturas de transición vítrea

**Tabla A.2.** Temperaturas de transición vítrea para los componentes del sistema en estudio. Se incluyen las referencias originales.

Especie	$T_g$ (K)	Referencia
Ciclohexano	80	Van Krevelen (1990)
1,4 - butadieno	109.5	ver i
(52% trans, 41% cis, 7% 1,2) 1,4 – polibutadieno	174	Colby (1987); ver ii

i) Ante la imposibilidad de encontrar la temperatura de transición vítrea del 1,3 - butadieno se calculó tomando como base su temperatura de fusión y la siguiente relación dada por Van Krevelen (1990):

$$T_{g_m} = (2/3)T_{f_m}$$

$$T_{f_m} = 164.2 \text{ K}$$

$$T_{g_m} = 109.5 \text{ K}$$

ii) El valor experimental (calorimetría diferencial) dado por Colby es para un polímero sintetizado en ciclohexano usando sec-butil litio como iniciador. Como puede verse en (Hsieh, 1965d), la diferencia entre los polibutadienos preparados con n-butil litio y sec-butil litio es mínima.

Por otra parte, para estar en posibilidades de emplear la ecuación (A.42), debe reconocerse que el disolvente consiste en una mezcla de ciclohexano y butadieno sin reaccionar. Esto significa que la  $Tg_s$  ha de calcularse considerando la proporción de ambas sustancias y sus respectivas temperaturas de transición vítreas. Con este fin, se recurrió a la conocida relación de Fox para la determinación de la Tg de copolímeros y mezclas:

$$\frac{1}{Tg_{mezcla}} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \quad (A.43)$$

donde  $w_1$  y  $w_2$  son las fracciones másicas de los componentes en la mezcla. Por tanto:

$$Tg_d = (v_d \rho_d + v_m \rho_m) \left[ \frac{v_d \rho_d}{Tg_d} + \frac{v_m \rho_m}{Tg_m} \right]^{-1} \quad (A.44)$$

### iii.b.3) Otros parámetros de la correlación

Restan por establecer:

$$\phi_d = v_d + v_m \quad (A.45)$$

De Van Krevelen (1990):

$$K = 2.5$$

### iii.b.4) Cálculo de la viscosidad del polímero fundido ( $\mu^*$ )

En esta sección cuando se hace referencia a la viscosidad de los polímeros fundidos, se habla de la denominada viscosidad newtoniana  $\left[ \mu_0^* = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \mu^*(\gamma) \right]$  la cual se manifiesta cuando el polímero es sometido a bajas tasas de corte. Por simplicidad, en adelante se escribe  $\mu^*$  en lugar de  $\mu_0^*$ .

Esta viscosidad depende de tres factores primordialmente: peso molecular del polímero, temperatura y presión hidrostática, siendo los dos primeros los fundamentales.

### iii.b.5) Efecto del peso molecular

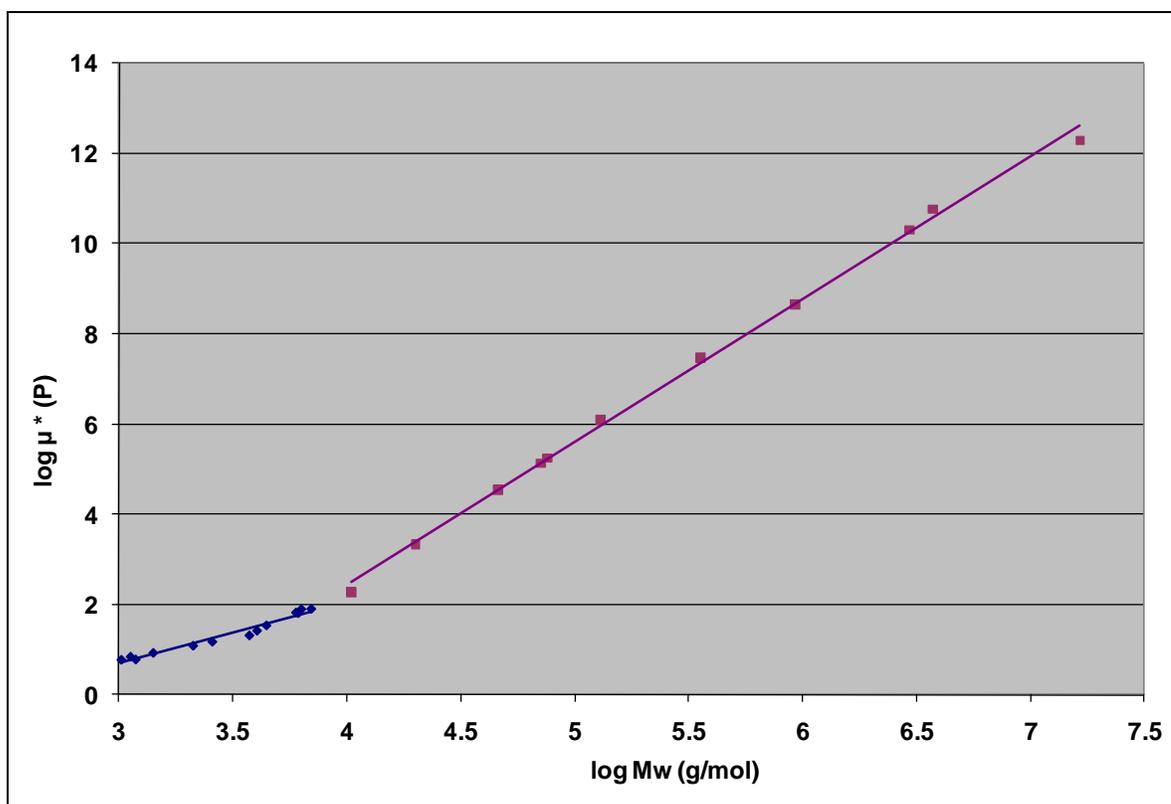
Como es natural, la viscosidad de un polímero fundido aumenta junto con el peso molecular. Se ha encontrado de manera experimental que cuando el polímero rebasa un valor de peso molecular conocido como “peso molecular crítico” ( $M_{cr}$ ) la dependencia puede ser bien expresada a través de (Van Krevelen, 1990):

$$\log \mu^* = 3.4 \log Mw + A \quad (\text{A.46})$$

donde A es una constante empírica que depende de la naturaleza del polímero y de la temperatura. Para pesos moleculares menores que  $M_{cr}$ , en la literatura aparecen un buen número de relaciones de la forma:

$$\log \mu^* = n \log Mw + B \quad (\text{A.47})$$

donde  $n \approx 1$  y B es una constante. Originalmente se consideraba que la transición de la ecuación (A.47) a la (A.46) era súbita. Sin embargo, estudios posteriores demostraron que en realidad se trata de una transición gradual. A pesar de ello,  $M_{cr}$  puede todavía ser definido como el peso molecular al cual las extrapolaciones lineales en la gráfica logarítmica de viscosidad se intersectan. Véase figura A.1.



**Figura A.1.** Viscosidad del polibutadieno en función del peso molecular a 25°C. Colby (1987) publicó esta gráfica basado en sus datos experimentales. Se observan dos secciones con pendientes diferentes. La intersección de ambas localiza el peso molecular crítico. Para el polibutadieno es alrededor de 6000 g/mol.

Al denominar  $\mu^*_{cr}$  a la viscosidad newtoniana al peso molecular crítico, las ecuaciones (A.46) y (A.47) pueden escribirse como:

$$\log \mu^* = \log \mu_{cr}^* + 3.4 \log \left( \frac{M_w}{M_{cr}} \right) \quad \text{si } M_w > M_{cr} \quad (\text{A.48})$$

$$\log \mu^* = \log \mu_{cr}^* - \log \left( \frac{M_w}{M_{cr}} \right) \quad \text{si } M_w < M_{cr} \quad (\text{A.49})$$

### iii.b.6) Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la viscosidad de un polímero fundido es muy complicado. Para temperaturas suficientemente arriba del punto de fusión, la dependencia es una simple relación exponencial, que como se vió anteriormente se debe a Andrade (1930):

$$\mu^* = B \exp \left( \frac{E\eta}{RT} \right) \quad (\text{A.50})$$

donde B es una constante y  $E\eta$  es la energía de activación del flujo viscoso.

En la cercanía de la  $T_{g_p}$  del polímero Williams, Landel y Ferry (1955) hallaron que rige la ecuación:

$$\log \mu^*(T) = \log \mu^*(T_s) - \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

donde  $T_s$  es una temperatura de referencia. Si se hace igual a  $T_{g_p}$  los valores de  $C_1$  y  $C_2$  son 17.44 y 51.6 respectivamente.

Como no existe un modelo que represente adecuadamente la dependencia de la viscosidad con la temperatura, Van Krevelen (1990) presentó una correlación en forma gráfica de los datos experimentales disponibles de diversos polímeros publicados por Hoftyzer & Van Krevelen (1976). Tal correlación debe satisfacer la ecuación (A.50) para temperaturas altas y debe corresponder a una relación del tipo WLF alrededor de  $T_{g_p}$ . Al trazar una curva de  $\log \mu^*$  contra  $T_{g_p}/T$ , se observa el mismo efecto de variación con la temperatura de todos los polímeros si  $T \leq 1.2T_{g_p}$  (en la región donde aplica aproximadamente la correlación WLF). Por tanto, una correlación generalizada puede conseguirse graficando:

$$\log \left( \frac{\mu^*(T)}{\mu^*(1.2T_{g_p})} \right) \quad \text{ó} \quad \log \left( \frac{\mu_{cr}^*(T)}{\mu_{cr}^*(1.2T_{g_p})} \right)$$

como función de  $T_{g_p}/T$ . El resultado aparece en la figura A.2. Es notorio que para valores de  $T_{g_p}/T$  mayores a  $1/1.2 = 0.83$  (temperaturas bajas) todos los puntos caen en una misma curva. Para temperaturas más altas, las curvas de los diferentes polímeros siguen trayectorias independientes. Al incrementarse la temperatura por encima de un cierto valor (hacia la izquierda de la gráfica), las curvas asintóticamente se aproximan a líneas rectas, como se desprende de (A.50).

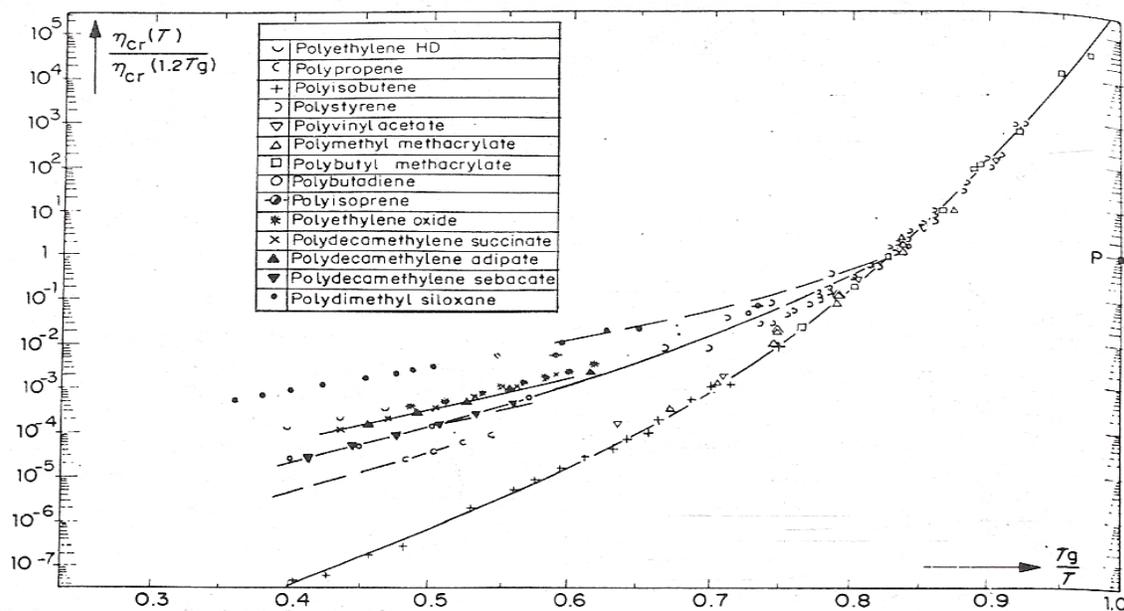
Es muy interesante que todas las rectas al extrapolarse convergen en un punto, señalado con una P en la figura, de coordenadas  $\log[\mu_{cr}^*(T)/\mu_{cr}^*(1.2Tg_p)]=0$ ,  $Tg_p/T=1$ . La fórmula general de las asíntotas es entonces:

$$\log\left(\frac{\mu^*(T)}{\mu^*(1.2Tg_p)}\right) = \log\left(\frac{\mu_{cr}^*(T)}{\mu_{cr}^*(1.2Tg_p)}\right) = A\left(\frac{Tg_p}{T} - 1\right) \quad (A.51)$$

Por comparación con (A.50):

$$A = E\eta/2.3RTg_p$$

De esta forma, con ayuda de la figura A.2 se puede obtener el  $\log \mu_{cr}^*$  a una determinada temperatura para el polímero deseado y utilizando en las ecuaciones (A.48) o (A.49) el peso molecular de interés y el peso molecular crítico se calcula la viscosidad.



**Figura A.2.** Correlación gráfica de Van Krevelen (1990) para varios polímeros. A temperaturas cercanas a su  $Tg$ , es interesante que todos los polímeros siguen la misma curva. A temperaturas relativamente mayores que su  $Tg$ , cada polímero alcanza un comportamiento asíntotico particular según el modelo de Andrade (1930).

Se calculó para cada dato de viscosidad (correspondiente a un peso molecular y temperatura), la viscosidad crítica mediante las ecuaciones (A.48) y (A.49). Para el polibutadieno, Van Krevelen (1990) aporta los siguientes datos:

$$M_{cr} = 6 \text{ kg/mol}$$

$$\log \mu_{cr}^*(1.2Tg_p) [\text{kg/m}^*s] = 3.8$$

$$A = 8.0$$

Fue evidente que para cada temperatura estos valores resultaron muy similares para pesos moleculares mayores al crítico<sup>4</sup>; por lo cual, se tomaron promedios y con éstos se elaboró la curva siguiente. Ver figura A.3. En la misma aparecen los puntos reportados por Van Krevelen en su correlación gráfica y un polinomio de ajuste cuya ecuación es:

$$\log \left[ \frac{\mu_{cr}^*(T)}{\mu_{cr}^*(1.2Tg_p)} \right] =$$

$$87.1575 - 212.673 \left( \frac{T}{Tg_p} \right) + 216.254 \left( \frac{T}{Tg_p} \right)^2 - 116.382 \left( \frac{T}{Tg_p} \right)^3 + 32.2477 \left( \frac{T}{Tg_p} \right)^4 - 3.61843^* \left( \frac{T}{Tg_p} \right)^5$$

(A.52)

De igual modo se graficó la asíntota dada por la ecuación (A.51):

$$\log \left[ \frac{\mu_{cr}^*(T)}{\mu_{cr}^*(1.2Tg_p)} \right] = 8 \left( \frac{Tg_p}{T} - 1 \right)$$

(A.53)

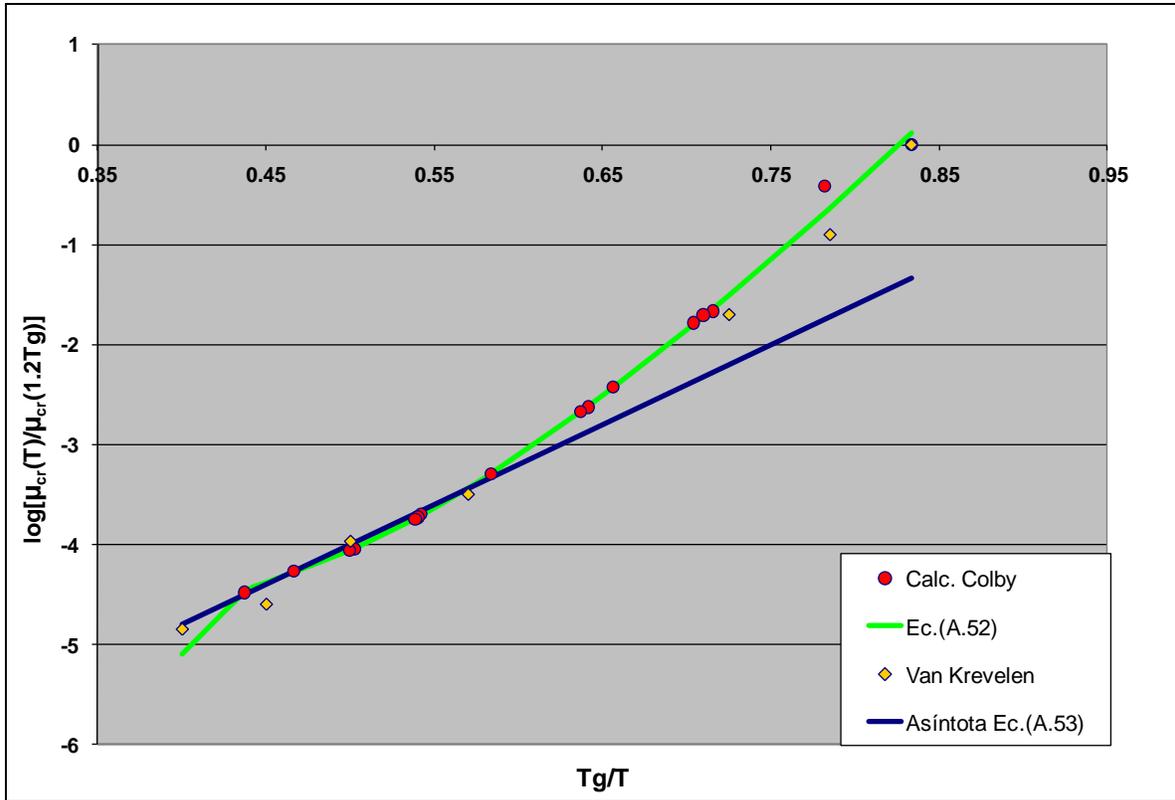
Es clara la consistencia de la curva obtenida de los experimentos de Colby y los puntos mostrados por Van Krevelen. Por otra parte, la asíntota ajusta a la perfección la región de temperatura elevada, validando la energía de activación de flujo viscoso de este último autor. Asimismo, Colby en su artículo, resalta la validez de la ley de la potencia 3.4 (A.46) para predecir la viscosidad en función del peso molecular del polímero.

Con la finalidad de determinar la bondad del modelo constituido por las ecuaciones (A.48) y (A.52), se calcularon las viscosidades con las temperaturas y pesos moleculares de Colby, y se compararon con los datos experimentales, encontrándose un error absoluto menor al 10%. Los intervalos de las variables considerados y en los que en consecuencia el modelo es válido fueron en cuanto a temperaturas de -51 a 125°C y en cuanto a pesos moleculares de 6 a 355 kg/mol. En particular es importante notar que para temperaturas entre 25°C y 125°C, las ecuaciones (A.52) y (A.53) arrojan resultados equivalentes. Sin embargo para temperaturas aun más altas, debe recurrirse a la ecuación (A.53) exclusivamente en virtud de que el ajuste del polinomio de interpolación ya no es satisfactorio.

Debe recordarse que para la determinación de la viscosidad del polímero fundido de acuerdo al método de Hoftyzer & Van Krevelen, se reemplazará la  $Tg_p$  del polímero puro por la  $Tg$  de la solución calculada según la sección A.5.2.iii.b.1.

---

<sup>4</sup> De acuerdo a las condiciones del proceso simulado, el polímero producido tendrá un peso molecular mayor al crítico (6000 g/mol), ya que éste es comparativamente bajo (oligómero).



**Figura A.3.** Viscosidad crítica del polibutadieno. En esta gráfica (equivalente a la A.2) se comparan los datos de Colby (1987), Van Krevelen (1990) y las ecuaciones (A.52) y (A.53). Los modelos proveen una apropiada representación de los datos empíricos.

Para los intervalos de composición y temperaturas estudiados en la presente investigación, se encontró que las relaciones  $Tg/T$  son siempre menores a 0.55 por lo tanto se usó únicamente la ecuación (A.53) para determinar  $\mu^*_{cr}$ . Puesto que los pesos moleculares que se manejaron son predominantemente mayores a  $M_{cr}$  y para evitar discontinuidades en las primeras y segundas derivadas, se recurrió a (A.48) para calcular  $\mu^*$ .

### iii.b.7) Cálculo del efecto de la dilución

De manera empírica se conoce la relación (Van Krevelen, 1990):

$$\log \mu_{solc} = \log \mu^* + 5 \log v_p$$

$$\mu_{solc} = \mu^* (1 - v_d - v_m)^5 \quad (A.54)$$

### iii.b.8) Distinción entre soluciones diluidas y concentradas

En este punto ya se cuenta con dos modelos que predicen la viscosidad de soluciones diluidas y concentradas. Ahora es necesario combinarlos en un modelo general para calcular la viscosidad del sistema.

Analicemos la forma matemática de las ecuaciones (A.38) y (A.54). La primera es un polinomio de segundo grado en la concentración de polímero, mientras que en la segunda se observa que la viscosidad está relacionada con la quinta potencia de dicha concentración. Esto implica que a concentraciones bajas, donde aplica la (A.38), la (A.54) tiende a cero rápidamente. A concentraciones altas la (A.54) predomina marcadamente sobre la (A.38). Considerando lo anterior, se encontró la siguiente fórmula de interpolación para combinar ambos modelos:

$$\mu = \left( \frac{\mu_{sold}}{\mu_{sold} + \mu_{solc}} \right)^{1.5} \mu_{sold} + \left( \frac{\mu_{solc}}{\mu_{sold} + \mu_{solc}} \right)^{0.2} \mu_{solc} \quad (\text{A.55})$$

Los exponentes del modelo se determinaron mediante un ajuste de parámetros usando datos experimentales en un amplio intervalo de condiciones de concentración y peso molecular.

Este arreglo concede prioridad a cada modelo en su intervalo de aplicabilidad y a su vez da continuidad a la transición, incluyendo primeras y segundas derivadas. Vale la pena resaltar que de este modo, se recupera la forma de la curva  $\log \mu^*$  contra  $\log c_p$  reportada en la literatura.

### iv) Conductividad térmica

Se utilizó el método de Li (1976) para mezclas multicomponentes, a saber:

$$\lambda = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 v_i v_k \lambda_{ik} \quad (\text{A.56})$$

$$\lambda_{ik} = 2 \left( \lambda_i^{-1} + \lambda_k^{-1} \right)^{-1} \quad (\text{A.57})$$

La aplicabilidad del modelo está determinada por la inherente a los componentes puros.

### A.5.3 Flujo volumétrico de salida

Este flujo queda definido a través de la ecuación (A.3).

### A.5.4 Expresión cinética de la polimerización

Rivero-Martínez (1994) desarrolló un estudio cinético para el sistema de polimerización 1,3 - butadieno, n-butil litio, ciclohexano, y reportó los parámetros completos:

$$\frac{dX}{dt} = 1.433 \times 10^9 \exp\left(\frac{-9317.17}{T}\right) I_0^{0.32} (1-X) \quad (\text{A.58})$$

donde X es la conversión del reactor por lotes e  $I_0$  es la concentración inicial del iniciador. Es importante reiterar que en este trabajo se confirmó que la velocidad de iniciación es considerablemente mayor que la de propagación (11).

En términos de las variables de estado y reemplazando  $I_0$  por la concentración de especies poliméricas en el reactor que se deducirá en la siguiente sección (ecuación (A.62)):

$$\left[ -\frac{d}{dt}(v_m \rho_m) \right]_R = 1.433 \times 10^9 \exp\left(\frac{-9317.17}{T}\right) \left[ \frac{I_f q_f}{q} \right]^{0.32} v_m \rho_m \quad (\text{A.59})$$

Al revisar las condiciones límite de la experimentación se halla lo siguiente. Las temperaturas de polimerización oscilaron entre 50 y 68°C; en cuanto a las cantidades relativas de los reactivos, se manejó una concentración máxima de monómero de 1.696 mol/l y una concentración máxima de iniciador de 0.00143 mol/l.

En la tabla A.3 se presentan los parámetros reportados para la polimerización del 1,3 - butadieno por otros investigadores para la ley cinética:

$$\frac{dM}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) I_0^a M^b$$

donde las unidades manejadas son litros, moles, segundos.

Como puede observarse en dicha tabla, el trabajo de Rivero-Martínez (1994) es consistente con el resto de los resultados reportados.

### A.5.5 Peso molecular promedio másico

Según la cinética de la polimerización presentada por Rivero-Martínez (1994), la velocidad de consumo de monómero por la propagación es:

$$r_M = k_p \left[ \frac{I_f q_f}{q} \right]^{0.32} M \quad (\text{A.60})$$

donde M es la concentración molar de monómero y:

$$k_p = 1.433 \times 10^9 \exp\left(\frac{-9317.17}{T}\right)$$

Esta expresión desea plantearse de la siguiente forma:

**Tabla A.3.** Parámetros cinéticos reportados en la literatura para butadieno catalizado con n-butil litio, disueltos en ciclohexano. Los reportados por Rivero-Martínez (1994) son muy similares a los encontrados por otros autores.

Iniciador	Disol – vente	Tempe- ratura (°C)	[I] <sub>0</sub> (mmol/l)	[M] <sub>0</sub> (mol/l)	A	b	A	E[x 10 <sup>-4</sup> ] (J/mol)	Referencia
nBuLi	Hexano	30 - 50	0.9-12	3.3-6.5	½	1		9	Morton (1963)
secBuLi	Ciclohexano	30	0.1-10	1.7	1/2-1/3	1			Hsieh (1965b)
nBuLi	Ciclohexano	30	0.2-10		1/6	1			Johnson & Worsfold (1965)
secBuLi	Ciclohexano	20 - 60	< 10		0.3-0.4	1		6.53 - 8.29	Shatalov et al. (1973)
secBuLi	Heptano	20 - 60	< 10		0.4-0.8	1		7.54 - 8.96	Shatalov et al. (1973)
secBuLi	Tolueno	20 - 60	< 10		0.2-0.3	1		5.99 - 9.42	Shatalov et al. (1973)
nBuLi	Hexano	50 - 70	0.2-0.9	1.1-2.2	0.334	1	3.323 x 10 <sup>10</sup>	8.08	Chang et al. (1990)
nBuLi	Ciclohexano	60 - 70	1	1	1	1.5	1.1 x 10 <sup>-20</sup>	12.73	Torres (1990)
<b>nBuLi</b>	<b>Ciclohexano</b>	<b>50 - 70</b>	<b>0.551 - 1.430</b>	<b>0.7176- 1.696</b>	<b>0.32</b>	<b>1</b>	<b>1.307 x 10<sup>10</sup></b>	<b>7.724</b>	<b>Rivero- Martínez (1994)</b>

$$r_M = k_p' \sum_{j=1}^{\infty} R_j M \quad (\text{A.61})$$

donde  $k_p'$  es la constante aparente de propagación (n1) y las  $R_j$  son las concentraciones molares de las especies poliméricas con  $j$  unidades de monómero.

Como se considera que cada molécula de iniciador da origen a una molécula de polímero (m1), se cumple el siguiente balance de materia:

$$I_f q_f = q \sum_{j=1}^{\infty} R_j$$

por lo cual:

$$\sum_{j=1}^{\infty} R_j = \frac{I_f q_f}{q} \quad (\text{A.62})$$

Sustituyendo en la ecuación (A.61) e igualando con (A.60):

$$k_p' = k_p \left[ \frac{I_f q_f}{q} \right]^{-0.68} \quad (\text{A.63})$$

La velocidad de aparición de oligómero con una unidad monomérica está dada por la siguiente expresión donde se invoca la iniciación rápida y la hipótesis del estado pseudoestacionario (Rosen, 1993):

$$r_{R_1} = \frac{qR_1 - I_f q_f}{V} = -k_p' MR_1$$

En consecuencia:

$$R_1 = \frac{I_f q_f}{q + V k_p' M} \quad (\text{A.64})$$

Para las demás especies poliméricas:

$$r_{R_j} = \frac{qR_j}{V} = k_p' MR_{j-1} - k_p' MR_j$$

$$R_j = \frac{V k_p' MR_{j-1}}{q + V k_p' M} = R_1 \left[ \frac{V k_p' M}{q + V k_p' M} \right]^{j-1}$$

$$R_j = \frac{I_f q_f}{q + V k_p' M} \left[ \frac{V k_p' M}{q + V k_p' M} \right]^{j-1} \quad (\text{A.65})$$

Con esto se tiene completa la distribución de pesos moleculares del polímero. A continuación se calcula el peso molecular promedio másico del mismo. Se comienza por establecer las definiciones de pesos moleculares promedios numeral (Mn) y másico (Mw):

$$Mn = \sum_{i=1}^{\infty} x_j PMR_j = PMM \frac{\sum_{i=1}^{\infty} jR_j}{\sum_{i=1}^{\infty} R_j} \quad (\text{A.66})$$

$$Mw = \sum_{i=1}^{\infty} w_j PMR_j = PMM \frac{\sum_{i=1}^{\infty} j^2 R_j}{\sum_{i=1}^{\infty} jR_j} \quad (\text{A.67})$$

El cociente entre Mw y Mn es el coeficiente de polidispersidad del polímero:

$$pd = \frac{Mw}{Mn} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} j^2 R_j \sum_{i=1}^{\infty} R_j}{\left( \sum_{i=1}^{\infty} jR_j \right)^2} \quad (\text{A.68})$$

Las  $R_j$  pueden expresarse como:

$$R_j = R_1 z^{j-1}$$

con:

$$z = \left[ \frac{Vk_p \bar{M}}{q + Vk_p \bar{M}} \right] \quad (\text{A.69})$$

$$pd = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} j^2 z^{j-1} \sum_{i=1}^{\infty} z^{j-1}}{\left( \sum_{i=1}^{\infty} jz^{j-1} \right)^2} \quad (\text{A.70})$$

Por otra parte se tiene las siguientes igualdades (Sokolnikoff & Redheffer, 1966):

$$(1-z) \sum_{i=1}^{\infty} jz^{j-1} = \sum_{i=1}^{\infty} z^{j-1}$$

$$(1-z) \sum_{i=1}^{\infty} j^2 z^{j-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (2j-1) z^{j-1}$$

Tras sustituir en la ecuación (A.70) resulta:

$$pd = \frac{2 \sum_{i=1}^{\infty} jz^{j-1} - \sum_{i=1}^{\infty} z^{j-1}}{\sum_{i=1}^{\infty} jz^{j-1}} = 1 + z$$

Ahora bien:

$$Mn = PMM \frac{\sum_{i=1}^{\infty} jR_j}{\sum_{i=1}^{\infty} R_j} = PMM \frac{\sum_{i=1}^{\infty} jz^{j-1}}{\sum_{i=1}^{\infty} z^{j-1}}$$

$$Mn = PMM \left( \frac{1}{1-z} \right)$$

$$Mw = (Mn)(pd) = PMM \frac{1+z}{1-z} \quad (\text{A.71})$$

$$Mw = PMM \left( 1 + 2 \frac{Vkp'v_m\rho_m}{qPMM} \right) \quad (\text{A.72})$$

### A.5.6 Entalpía de polimerización

De Brandrup & Immergut (1989) se tiene la entalpía de polimerización a 25°C:

$$\Delta H_p^\circ = -72800 \text{ J/mol}$$

Otros autores:

**Tabla A.4.** Entalpías de polimerización del butadieno. Los reportados por Brandrup & Immergut (1989) y Odian (1991) son muy similares.

$\Delta H_p^\circ$ (J/mol)	Temperatura (K)	Referencia
-73000	298.15	Odian (1991)
-77900	298.15	Schlegel (1972)

El balance de energía requiere dicha entalpía a la temperatura de reacción T. Se sabe que (Smith & Van Ness, 1987):

$$\Delta H_p(T) = \Delta H_p^\circ + \int_{298.15}^T \sum \alpha_i cp_i dT$$

donde  $\Delta H_p(T)$  y  $\Delta H_p^\circ$  son las entalpías molares de polimerización a T y 298.15K respectivamente, los  $\alpha_i$  son los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos (monómero y polímero) y los  $cp_i$  son las capacidades caloríficas molares. En particular resulta, al transformar la entalpía de molar a específica:

$$\Delta H_p(T) = \frac{\Delta H_p^0}{PMM} - \int_{298.15}^T c_{p_m} dT + \int_{298.15}^T c_{p_p} dT \quad (\text{A.73})$$

### A.5.7 Coeficiente de transferencia de calor

Rase (1977) recomienda la siguiente correlación para determinar el coeficiente de transferencia de calor de reactores con configuración estándar, incluidos aquéllos dedicados a reacciones de polimerización (f1):

$$\frac{hD}{\lambda} = 0.73 \left( \frac{\rho N D_1^2}{\mu} \right)^{0.65} \left( \frac{c_p \mu}{\lambda} \right)^{0.33} \quad (\text{A.74})$$

donde se ha despreciado la variación de la viscosidad de la mezcla reaccionante entre la pared del reactor y el seno de éste.

El coeficiente global de transferencia de calor referido a la superficie interna del reactor, para el presente caso de geometría cilíndrica está determinado por (Holman, 1986):

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{A_i \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)}{2\pi k L} + \left(\frac{A_i}{A_0}\right)\left(\frac{1}{h_0}\right)}$$

donde las “h” son los coeficientes de transferencia de calor, las “r” son los radios y las “A” son las áreas de transferencia; k es la conductividad térmica de la pared del reactor y L la altura de éste. El subíndice “i” indica las condiciones de la superficie interna del reactor y el “0” de la externa.

Según (g1) se desprecia la resistencia térmica de la pared del reactor y considerando las características (viscosidad) del sistema reaccionante, se puede agregar con certeza que el coeficiente de transferencia del lado del agua de enfriamiento será considerablemente superior al del interior del reactor, de lo que resulta:

$$U = h_i \quad (\text{A.75})$$

donde  $h_i$  está dado por la expresión (A.74).

# APÉNDICE B

## “MODELO MATEMÁTICO EN MATHCAD”

En este apéndice se incluyen las impresiones de pantalla del modelo en Mathcad.

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

+

PARÁMETROS DEL REACTOR

$$V := 7.5708 \text{ m}^3 \quad D := \left(\frac{4V}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad T_c := 293 \text{ K}$$
$$D1 := \frac{D}{3} \quad D = 2.128 \text{ m} \quad N := \frac{60}{60} \text{ s}^{-1}$$
$$D1 = 0.709 \text{ m} \quad At := \pi D^2 \quad At = 14.229 \text{ m}^2$$

PROPIEDADES TERMOFÍSICAS

DENSIDADES (kg/m<sup>3</sup>)

$$\rho_m(T) := 946.65784 - 0.9210119 \cdot T - \frac{9711.7214}{0.46777466 \cdot 10^{-3} - T}$$
$$\rho_s(T) := 1060.5993 - 0.80384128 \cdot T - \frac{15000}{0.61739478 \cdot 10^{-3} - T}$$
$$\rho_p(T) := 895 \left[ 1 - 7 \cdot 10^{-4} (T - 298.15) \right]$$

Tg's (K)

$$T_{gs} := 80$$
$$T_{gp} := 174$$
$$T_{gm} := (-108.9 + 273.15) \cdot \frac{2}{3}$$
$$T_{gm} = 109.5$$

CAPACIDADES CALORÍFICAS (J/kg\*K)

$$C_{pm}(T) := 0.336 \cdot 4184 \cdot 10^3 \cdot \rho_m(T)^{-1}$$
$$C_{ps}(T) := 0.352 \cdot 4184 \cdot 10^3 \cdot \rho_s(T)^{-1}$$
$$C_{pp}(T) := 978.2 + 3.2721 \cdot T$$

PESOS MOLECULARES (kg/mol)

$$PMM := 0.054092$$
$$PMS := 0.084162$$

PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DE LA POLIMERIZACIÓN

$$k_p(T) := \frac{1.307 \cdot 10^{10}}{0.25} \cdot \exp\left(-\frac{9317.17}{T}\right) \quad \Delta H_{p0} := -\frac{17400}{298.15} \cdot 4.184$$

Press F1 for help.

start Mathcad - [1ECHISTO... Documento1 - Micros... Norton

AUTO NUM Pag 11:14

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$$C_{pm}(T) := 0.336 \cdot 4184 \cdot 10^3 \cdot \rho_m(T)^{-1} \quad \text{PMM} := 0.054092$$

$$C_{ps}(T) := 0.352 \cdot 4184 \cdot 10^3 \cdot \rho_s(T)^{-1} \quad \text{PMS} := 0.084162$$

$$C_{pp}(T) := 978.2 + 3.2721 \cdot T$$

PARÁMETROS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS DE LA POLIMERIZACIÓN

$$k_p(T) := \frac{1.307 \cdot 10^{10}}{1000^{0.32}} \cdot \exp\left(-\frac{9317.17}{T}\right) \quad \Delta H_{p0} := -\frac{17400}{\text{PMM}} \cdot 4.184$$

$$\Delta H_p(T) := \Delta H_{p0} - \int_{298.15}^T C_{pm}(T) dT + \int_{298.15}^T C_{pp}(T) dT$$

UNIFICACION

$$\alpha(T, \nu_{mf}, T_f) := \frac{(1 - \nu_{mf}) \cdot \rho_s(T_f) \cdot (\rho_m(T) - \rho_p(T))}{\rho_s(T) \cdot [\nu_{mf} \cdot \rho_m(T_f) + (1 - \nu_{mf}) \cdot \rho_s(T_f)] - (1 - \nu_{mf}) \cdot \rho_s(T_f) \cdot (\rho_s(T) - \rho_p(T))}$$

$$\beta(T, \nu_{mf}, T_f) := \frac{(1 - \nu_{mf}) \cdot \rho_s(T_f) \cdot \rho_p(T)}{\rho_s(T) \cdot [\nu_{mf} \cdot \rho_m(T_f) + (1 - \nu_{mf}) \cdot \rho_s(T_f)] - (1 - \nu_{mf}) \cdot \rho_s(T_f) \cdot (\rho_s(T) - \rho_p(T))}$$

$$k_1(T, \nu_{mf}, T_f) := \rho_m(T) - (\alpha(T, \nu_{mf}, T_f) + 1) \cdot \rho_p(T) + \alpha(T, \nu_{mf}, T_f) \cdot \rho_s(T)$$

$$k_2(T, \nu_{mf}, T_f) := \beta(T, \nu_{mf}, T_f) \cdot (\rho_s(T) - \rho_p(T)) + \rho_p(T)$$

$$q_{fg}(T, \nu_{mf}, T_f) := \frac{\left(\frac{\nu_{mf}}{2}\right) \rho_m(T) + (1 - \nu_{mf}) \cdot \rho_s(T) + \left(\frac{\nu_{mf}}{2}\right) \rho_p(T)}{\nu_{mf} \rho_m(T_f) + (1 - \nu_{mf}) \rho_s(T_f)}$$

$$A(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) := \theta \cdot k_p(T) \cdot (I_f \cdot q_{fg}(T, \nu_{mf}, T_f))^{0.32} \cdot \rho_m(T) \cdot k_1(T, \nu_{mf}, T_f)$$

$$B(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) := [\nu_{mf} \rho_m(T_f) + (1 - \nu_{mf}) \rho_s(T_f)] \cdot \rho_m(T) + \theta \cdot k_2(T, \nu_{mf}, T_f) \cdot k_p(T) \cdot (I_f \cdot q_{fg}(T, \nu_{mf}, T_f))^{0.32} \cdot \rho_m(T) - k_1(T, \nu_{mf}, T_f) \cdot (\nu_{mf} \rho_m(T_f) - I_f \cdot \text{PMM})$$

$$C(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) := -k_2(T, \nu_{mf}, T_f) \cdot (\nu_{mf} \rho_m(T_f) - I_f \cdot \text{PMM})$$

$$\nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) := \frac{-B(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) + \sqrt{B(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f)^2 - 4 \cdot A(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) \cdot C(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f)}}{2 \cdot A(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f)}$$

$$\nu_s(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) := \alpha(T, \nu_{mf}, T_f) \cdot \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, I_f, T_f) + \beta(T, \nu_{mf}, T_f)$$

Press F1 for help.

start Mathcad - [1ECHISTO... Document1 - Micros... Norton

AUTO NUM Pag 11:15

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$$\nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \frac{-B(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) + \sqrt{B(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)^2 - 4 \cdot A(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot C(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}}{2 \cdot A(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}$$

$$\nu_s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \alpha(T, \nu_{mf}, Tf) \cdot \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) + \beta(T, \nu_{mf}, Tf)$$

VISCOSIDADES [como ln(kg/m\*s)]

$$\ln \mu_m(T) := -6.072 - \ln(1000) + \frac{1000}{T} + 4.46 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.694 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$\ln \mu_s(T) := -4.398 - \ln(1000) + \frac{1380}{T} - 1.55 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.157 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$\ln \mu_{soln}(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := x_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot \ln \mu_m(T) + (1 - x_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)) \cdot \ln \mu_s(T) - 0.13516 \cdot x_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot (1 - x_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf))$$

CONDUCTIVIDADES TERMICAS (J/s\*m\*K)

$$\lambda_m(T) := 3.007 \cdot 10^{-1} - 7.837 \cdot 10^{-4} \cdot T + 4.916 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\lambda_s(T) := 1.626 \cdot 10^{-1} - 9.513 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1.382 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\lambda_{Tg} := 5 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{105.7}{60.7}\right) \cdot \left(\frac{3151}{60.7}\right)^3 \cdot \left[1.2 - 0.2 \cdot \left(\frac{298}{T_{gp}}\right)\right]^{-1} \quad \lambda_p(T) := \lambda_{Tg} \cdot \left[1.2 - 0.2 \cdot \left(\frac{T}{T_{gp}}\right)\right]$$

$$\lambda_{ms}(T) := \frac{2}{\lambda_m(T)^{-1} + \lambda_s(T)^{-1}} \quad \lambda_{mp}(T) := \frac{2}{\lambda_m(T)^{-1} + \lambda_p(T)^{-1}} \quad \lambda_{sp}(T) := \frac{2}{\lambda_s(T)^{-1} + \lambda_p(T)^{-1}}$$

$$\lambda(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)^2 \cdot \lambda_m(T) + \nu_s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)^2 \cdot \lambda_s(T) + (1 - \nu_s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) - \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf))^2 \cdot \lambda_p(T) + 2 \cdot \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot \nu_s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot \lambda_{ms}(T) + 2 \cdot \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot (1 - \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)) \cdot \lambda_{mp}(T) + 2 \cdot \nu_s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot (1 - \nu_s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)) \cdot \lambda_{sp}(T)$$

Press F1 for help.

start Mathcad - [1ECHISTO... Document1 - Micros... Norton

AUTO NUM Pag 11:16

# Continuación a la derecha de la pantalla anterior

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$$\frac{T, \theta, vmf, If, Tf) \cdot pm(T)}{PMM}$$

$$\frac{f) \cdot pm(T) + vs(T, \theta, vmf, If, Tf) \cdot ps(T)}{PMS}$$

$$- xm(T, \theta, vmf, If, Tf)$$

$$f)^2 \cdot \lambda p(T) + 2 \cdot vm(T, \theta, vmf, If, Tf) \cdot vs(T, \theta, vmf, If, Tf) \cdot \lambda ms(T) + 2 \cdot vm(T, \theta, vmf, If, Tf) \cdot (1 - vm(T, \theta, vmf, If, Tf) - vs(T, \theta, vmf, If, Tf)) \cdot \lambda mp(T) + 2 \cdot vs(T, \theta, vmf, If, Tf) \cdot (1 - vm(T, \theta, vmf, If, Tf) - vs(T, \theta, vmf, If, Tf)) \cdot \lambda sp(T)$$

Press F1 for help.

start Mathcad - [1ECHISTO... APENDICE B (PRINT ... Norton

AUTO | CAP | NUM | Pag 11:19

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$$\lambda(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}^2 \cdot \lambda_m(T) + \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}^2 \cdot \lambda_s(T) + (1 - \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} - \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)})^2 \cdot \lambda_p(T) + 2 \cdot \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \lambda_{ms}(T) + 2 \cdot \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot (1 - \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}) \cdot \lambda_{mp}(T) + 2 \cdot \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot (1 - \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}) \cdot \lambda_{sp}(T)$$


---

PARÁMETROS CORR. VISCOSIDAD

$K_{\infty} := 2.5$                        $E_{\eta} := 2.6 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$

$M_{cr} := 6 \text{ kg/mol}$                        $R_{\infty} := 8.314 \text{ J/molK}$

PROPIEDADES DE LA MEZCLA REACCIONANTE

$$\rho(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_m(T) + \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_s(T) + (1 - \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} - \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}) \cdot \rho_p(T)$$

$$C_p(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \frac{\nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_m(T) \cdot C_{pm}(T) + \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_s(T) \cdot C_{ps}(T) + (1 - \nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} - \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}) \cdot \rho_p(T) \cdot C_{pp}(T)}{\rho(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}$$

$$T_{gsolv}(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := (\nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_m(T) + \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_s(T)) \cdot \left( \frac{\nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_m(T)}{T_{gm}} + \frac{\nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \cdot \rho_s(T)}{T_{gs}} \right)^{-1}$$

$$T_g(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \frac{T_{gp} + (K \cdot T_{gsolv}(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) - T_{gp}) \cdot (\nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} + \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)})}{1 + (K - 1) \cdot (\nu_{m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} + \nu_{s(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)})}$$

$$q_f(\theta) := \frac{V}{\theta} \text{ m}^3/\text{s}$$

Press F1 for help.

start Mathcad - [1ECHISTO... APENDICE B (PRINT ... Norton

AUTO CAP NUM Pag 11:20

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$$qf(\theta) := \frac{V}{\theta} \text{ m3/s}$$

$$q(T, \theta, \nu mf, If, Tf) := qf(\theta) \frac{\rho(Tf, \theta, \nu mf, If, Tf)}{\rho(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \quad kpp(T, \theta, \nu mf, If, Tf) := kp(T) \left( \frac{If \cdot qf(\theta)}{q(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{-0.68}$$

$$Mw(T, \theta, \nu mf, If, Tf) := \left( 1 + \frac{2 \cdot V \cdot kpp(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot \nu mf(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot \rho m(T)}{PMM \cdot q(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right) PMM$$

$$\mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf) := \exp \left[ \frac{\nu mf(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot 8553 + \nu s(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot 12257 + (1 - \nu mf(T, \theta, \nu mf, If, Tf) - \nu s(T, \theta, \nu mf, If, Tf)) \cdot 26000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] \exp(\ln(\text{solv}(298.15, \theta, \nu mf, If, Tf))) \left[ 1 + 4.09 \cdot 10^{-5} \cdot 1000^{0.693} \cdot Mw(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \right]$$

$$\mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf) := (1 - \nu mf(T, \theta, \nu mf, If, Tf) - \nu s(T, \theta, \nu mf, If, Tf))^{5.10^{3.8}} \cdot 10^8 \left( \frac{Tg(T, \theta, \nu mf, If, Tf) - 1}{T} \right) \left( \frac{Mw(T, \theta, \nu mf, If, Tf)}{Mcr} \right)^{3.4}$$

$$\mu(T, \theta, \nu mf, If, Tf) := \left( \frac{\mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf)}{\mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf) + \mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{1.5} \cdot \mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf) + \left( \frac{\mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)}{\mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf) + \mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{0.2} \cdot \mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)$$

0.65

Press F1 for help.

start Mathcad - [1ECHISTO... APENDICE B (PRINT ... Norton

AUTO CAP NUM Pag 11:20

# Continuación a la derecha de la pantalla anterior

The screenshot shows a Mathcad window titled "Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]". The interface includes a menu bar (File, Edit, View, Insert, Format, Tools, Symbolics, Window, Help), a toolbar with various icons, and a formatting toolbar with options for font (Normal, Arial), size (10), and style (Bold, Italic, Underline). A search bar contains "My Site" and a "Go" button. The main workspace contains a mathematical equation:

$$\left[ 1 + 4.09 \cdot 10^{-5} \cdot 1000^{0.693} \cdot Mv(T, \theta, vmf, If, Tf)^{0.693} \cdot (1 - v_m(T, \theta, vmf, If, Tf) - v_s(T, \theta, vmf, If, Tf)) \cdot \rho_p(298.15) + 0.33 \left[ 4.09 \cdot 10^{-5} \cdot 1000^{0.693} \cdot Mw(T, \theta, vmf, If, Tf)^{0.693} \cdot (1 - v_m(T, \theta, vmf, If, Tf) - v_s(T, \theta, vmf, If, Tf)) \cdot \rho_p(298.15) \right] \right]$$

The window's taskbar at the bottom shows the Start button, the Mathcad window, and another window titled "APENDICE B (PRINT ...)". The system tray on the right includes the Norton logo and the system clock showing "11:21".

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$$\mu(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) = \left( \frac{\mu_H(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}{\mu_H(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) + \mu_C(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \right)^{1.5} \mu_H(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) + \left( \frac{\mu_C(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}{\mu_H(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) + \mu_C(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \right)^{0.2} \mu_C(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)$$

$$U(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) = \frac{\lambda(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot 0.73}{D} \left( \frac{\rho(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot D \cdot 1^2 \cdot N}{\mu(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \right)^{0.65} \left( \frac{C_p(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot \mu(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)}{\lambda(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \right)^{0.53}$$

$A_m := -4.665461051704064 \cdot 10^{-4}$      $B_m := -1.47971003254566 \cdot 10^6$      $I_m := 449.5409744119251$      $II_m := 1.046079980419564 \cdot 10^3$   
 $A_s := -6.2372275373889 \cdot 10^{-4}$      $B_s := -1.769830221118951 \cdot 10^6$      $I_s := 591.7505025162767$      $II_s := 1.345058105049285 \cdot 10^3$

$$IC_{pmdT}(T, Tf) = A_m \ln\left(\frac{Tf - Im}{T - Im}\right) + B_m \ln\left(\frac{Tf - IIm}{T - IIm}\right) \quad IC_{psdT}(T, Tf) = A_s \ln\left(\frac{Tf - Is}{T - Is}\right) + B_s \ln\left(\frac{Tf - IIs}{T - IIs}\right)$$

$$f(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) = qf(\theta) \cdot [\nu_{mf} \rho_m(Tf) \cdot IC_{pmdT}(T, Tf) + (1 - \nu_{mf}) \rho_s(Tf) \cdot IC_{psdT}(T, Tf)] + V \cdot kp(T) \cdot \left( \frac{If \cdot qf(\theta)}{q(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf)} \right)^{0.32} \cdot \nu_m(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot \rho_m(T) \cdot (-\Delta H_p(T)) - U(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) \cdot A_t \cdot (T - T_c)$$

Tf := 323.15

If := 0.4 mol/m3     $\nu_{mf} := 0.098$

---

Given

$f(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) = 0$

$S(T, \theta, \nu_{mf}, If, Tf) := \text{Find}(T)$     +

Press F1 for help.

start    Mathcad - [1ECHISTO...    APENDICE B (PRINT ...    Norton™    11:23

Mathcad - [1ECHISTO.098-0.4]

File Edit View Insert Format Tools Symbolics Window Help

Normal Arial 10 B I U

My Site Go

$$\mu(T, \theta, \nu mf, If, Tf) = \left( \frac{\mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf)}{\mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf) + \mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{1.5} \mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf) + \left( \frac{\mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)}{\mu H(T, \theta, \nu mf, If, Tf) + \mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{0.2} \mu C(T, \theta, \nu mf, If, Tf)$$

$$U(T, \theta, \nu mf, If, Tf) = \frac{\lambda(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot 0.73}{D} \left( \frac{\rho(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot D \cdot 1^2 \cdot N}{\mu(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{0.65} \left( \frac{Cp(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot \mu(T, \theta, \nu mf, If, Tf)}{\lambda(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{0.53}$$

$A_m := -4.665461051704064 \cdot 10^{-4}$      $B_m := -1.47971003254566 \cdot 10^6$      $I_m := 449.5409744119251$      $II_m := 1.0460799080419564 \cdot 10^3$   
 $A_s := -6.2372275373889 \cdot 10^{-4}$      $B_s := -1.769830221118951 \cdot 10^6$      $I_s := 591.7505025162767$      $II_s := 1.345058105049285 \cdot 10^3$

$$IC_{pmdT}(T, Tf) = A_m \ln\left(\frac{Tf - I_m}{T - I_m}\right) + B_m \ln\left(\frac{Tf - II_m}{T - II_m}\right) \quad IC_{psdT}(T, Tf) = A_s \ln\left(\frac{Tf - I_s}{T - I_s}\right) + B_s \ln\left(\frac{Tf - II_s}{T - II_s}\right)$$

$$f(T, \theta, \nu mf, If, Tf) = qf(\theta) \cdot [\nu mf \cdot \rho m(Tf) \cdot IC_{pmdT}(T, Tf) + (1 - \nu mf) \cdot \rho s(Tf) \cdot IC_{psdT}(T, Tf)] + V \cdot kp(T) \cdot \left( \frac{If \cdot qf(\theta)}{q(T, \theta, \nu mf, If, Tf)} \right)^{0.32} \cdot \nu m(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot \rho m(T) \cdot (-\Delta H_p(T)) - U(T, \theta, \nu mf, If, Tf) \cdot At \cdot (T - T_c)$$

Tf := 323.15

If := 0.4 mol/m3    νmf := 0.098

---

Given

f(T, θ, νmf, If, Tf) = 0

Solve(T, θ, νmf, If, Tf) = Find(T)    +

Press F1 for help.

start    Mathcad - [1ECHISTO...    APENDICE B (PRINT ...    Norton™    11:23

Given

$$f(T, \theta, \nu mf, If, Tf) = 0$$

$$\underline{S}(T, \theta, \nu mf, If, Tf) := \text{Find}(T)$$

$$A := (0.5 \quad Tf \quad 0)$$

$$no := 50$$

$$n := 10$$

$$T1 := 0$$

$$a := 1$$

$$b := a + no - 1$$

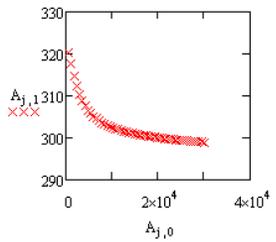
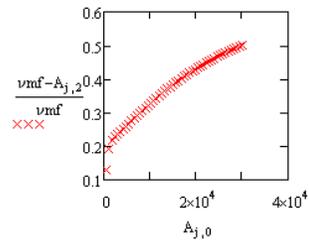
$$i := a..b$$

$$A_{i,0} := A_{i-1,0} + n \cdot 60$$

$$A_{i,1} := S(A_{i-1,1} + T1, A_{i,0}, \nu mf, If, Tf)$$

$$A_{i,2} := \nu m(A_{i,1}, A_{i,0}, \nu mf, If, Tf)$$

$$j := 1..b$$



# APÉNDICE C

En este apéndice aparece la deducción de algunas de las expresiones que complementan el modelo del reactor.

## C.1 Cálculo de las condiciones de la alimentación a partir de las dos corrientes de entrada al reactor

Se denominan a las propiedades de la corriente de monómero y disolvente como A, y a las de iniciador y disolvente como B. Se conocen los flujos másicos y las fracciones másicas de los componentes en las corrientes y las temperaturas de éstas.

En primera instancia, la temperatura  $T_f$  se determina resolviendo la siguiente ecuación:

$$F_A \left( w_{mA} \int_{T_A}^{T_f} cp_m dT + w_{dA} \int_{T_A}^{T_f} cp_d dT \right) + F_B \left( \int_{T_B}^{T_f} cp_d dT \right) = 0$$

donde los  $F_i$  son los flujos másicos, las  $T_i$  son las temperaturas y  $w_{ki}$  son las fracciones masa del componente "k" en la corriente "i". Lo anterior es simplemente el balance de energía para la mezcla adiabática de las corrientes (p1).

En seguida se establecen los balances de materia:

$$F_f = F_A + F_B$$

$$F_{mf} = w_{mA} F_A = v_{mf} q_f \rho_{mf}$$

$$I_B q_B = I_f q_f$$

$$w_{mf} = \frac{w_{mA} F_A}{F_A + F_B} \quad ; \quad w_{df} = 1 - w_{mf}$$

$$q_f = \frac{w_{mf} F_f}{\rho_{mf}} + \frac{w_{df} F_f}{\rho_{df}}$$

$$q_B = \frac{F_B}{\rho_{dB}}$$

donde las densidades subindicadas con f se evalúan a la temperatura  $T_f$ . Finalmente:

$$v_{mf} = \frac{w_{mA} F_A}{q_f \rho_{mf}}$$

$$v_{df} = 1 - v_{mf}$$

$$I_f = \frac{I_B q_B}{q_f}$$

## C.2 Determinación del equilibrio líquido - vapor del sistema ciclohexano - 1,3 - butadieno - polibutadieno

Con objeto de determinar la presión de trabajo que evite que la mezcla reaccionante alcance su punto de ebullición, se determinó el equilibrio líquido - vapor del mismo. Se hizo uso del modelo de Flory - Huggins:

$$\ln a_i = \ln v_i + v_p + \chi_i v_p^2$$

donde las  $a_i$  son las actividades y los  $\chi_i$  son los parámetros de interacción de los componentes "i".

El caso crítico de acuerdo al intervalo de condiciones de operación (composición de la alimentación) en que trabajará el reactor, corresponde a una mezcla con 80% mol de disolvente y el resto compartido entre monómero y polímero. Se construyó un diagrama de equilibrio líquido - vapor a 8 atm. Allí se observó que ésta sería la presión máxima a la que se tendría que operar para preservar la condición (d2).

El parámetro de interacción para el ciclohexano se calculó a partir de los valores de actividad publicados; el referente al butadieno se consideró idéntico al anterior al no poseer la información para encontrarlo.

## C.3 Integrales de las capacidades caloríficas

En las ecuaciones (2.14) y (2.15) puede observarse que el balance de energía requiere del cálculo de las entalpías del monómero y disolvente mediante las integrales de las capacidades caloríficas de los mismos. Por tal motivo, a continuación se presentan las expresiones analíticas de dichas integrales:

### a) Ciclohexano (disolvente)

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1472.8 \times 10^3 dT}{1060.5993 - 0.80384128T - \frac{15000}{617.39478 - T}} =$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1472.8 \times 10^3 (617.39478 - T) dT}{(1060.5993 - 0.80384128T)(617.39478 - T) - 15000} =$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1472.8 \times 10^3 (617.39478 - T) dT}{0.80384128T^2 - 1556.88671T + 639808.4715} =$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \left[ \frac{-1.76983 \times 10^6}{(T - 1345.0581)} + \frac{-6.23723 \times 10^4}{(T - 591.7505)} \right] dT =$$

$$-1.76983 \times 10^6 \ln \left( \frac{T_2 - 1345.0581}{T_1 - 1345.0581} \right) - 6.23723 \times 10^4 \ln \left( \frac{T_2 - 591.7505}{T_1 - 591.7505} \right)$$

**b) Butadieno (monómero)**

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{1405.8 \times 10^3 dT}{946.65784 - 0.92101190T - \frac{9711.7214}{467.77466 - T}} =$$

$$-1.47971 \times 10^6 \ln \left( \frac{T_2 - 1046.0791}{T_1 - 1046.0791} \right) - 4.6654 \times 10^4 \ln \left( \frac{T_2 - 449.5410}{T_1 - 449.5410} \right)$$

# REFERENCIAS

1. Adebekun, A.K. et al., "Steady – State Multiplicity During Solution Polymerization of Methyl Methacrylate in a CSTR", Chem.Eng.Sci., 44, 2269 (1989).
2. Ajbar, A. et al., "Classification of Static and Dynamic Behavior in a Fluidized - Bed Catalytic Reactor", Chem.Eng.J., 84, 503 (2001).
3. Albright, L.F. & Bild, C.G., "Designing Reaction Vessels for Polymerization", Chem.Eng., Sept. 15th, 121 (1975).
4. Alhumaizi, K.I. & Abasaed, A.E., "On Mutating Autocatalytic Reactions in a CSTR. I (Multiplicity of Steady States)", Che.Eng.Sci. 55, 3919 (2000).
5. Andrade, E.N., Nature, 125, 309 582 (1930).
6. Aris, R. 1969. "Elementary Chemical Reactor Analysis". Prentice Hall. U.S.A.
7. Aris, R. & Amundson, N.R., Chem.Eng.Sci., 7, 121 132 148 (1958).
8. Aston et al., "The Heat Capacity and Entropy, Heats of Transition, Fusion, Vaporization and Vapor Pressures of Cyclohexane. The Vibrational Frequencies of Alicyclic Ring Systems", J.Am.Chem.Soc., 65, 1135 (1943).
9. Auerbach et al., "Isobaric Heat Capacities at Bubble Point", Ind.Eng.Chem., 42 (1), 110 (1950).
10. Balakotaiah, V. & Luss, D., "Analysis of the Multiplicity Patterns of a CSTR", Chem.Eng.Comm., 13, 111 (1981).
11. Balakotaiah, V. & Luss, D., "Multiplicity Features of Reacting Systems – Dependence of the Steady - States of a CSTR on the Residence Time", Chem.Eng.Sci., 38, 1709 (1983).
12. Balakotaiah, V. & Luss, D., "Global Analysis of the Multiplicity Features of Multi – Reaction Lumped – Parameter Systems", Chem.Eng.Sci., 39, 865 (1984).
13. Balaraman, K.S. et al., "Multiplicity of States in Continuous Stirred Copolymerization Reactors: Its Existence and Consequences", Chem.Eng.Comm., 16, 349 (1982).
14. Bicerano, J. 1993. "Prediction of Polymer Properties". Marcel Dekker Inc. U.S.A.
15. Bilous, O. & Amundson, N.R., A.I.Ch.E.J., 1, 513 (1955).
16. Bondi, A. 1968. "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glass". Wiley. U.S.A.
17. Brandrup J. & Immergut, E.H. 1989. "Polymer Handbook". Third edition. Wiley and Sons. U.S.A.
18. Brooks, B.W., "Dynamic Behaviour of a Continuous – Flow Polymerisation Reactor", Chem.Eng.Sci., 36, 589 (1981).
19. Bueche, F. 1962. "Physical Properties of Polymers". Wiley. U.S.A.
20. Chapman, F.S. et al., Trans.Inst.Chem.Eng. (London), 42, T398 (1964).
21. Chang, C.C. et al. "Fundamental Modeling in Anionic Polymerization Processes", J.Appl.Polym.Sci., 39, 2395 (1990).
22. Chemburkar, R.M. et al., "Parametric Sensitivity of a CSTR", Chem.Eng.Sci., 41, 1647 (1986).

23. Choi, K.Y., "Analysis of Steady State of Free Radical Solution Polymerization in a Continuous Stirred Tank Reactor", *Polym.Eng.Sci.*, 26, 975 (1986).
24. Colby, R.H. et al., "Melt Viscosity – Molecular Weight Relationship for Linear Polymers", *Macromolecules*, 20, 2226 (1987).
25. Dean, M.R. & Legatski, T.W., "Specific Gravity of Butadiene", *Ind.Eng.Chem.*, 16, 7 (1947).
26. Edgar, T.D. et al., "A Mathematical Model for Polymerization of Isoprene, Styrene, or Butadiene with Alkyl Lithiums in Batch Reactors", *Chem.Eng.Sci.*, 25, 1463 (1970).
27. Farr, W.W. & Aris, R., "Yet who would have thought the old man to have had so much blood in him? – Reflections on the Multiplicity of Steady States of the Stirred Tank Reactor", *Chem.Eng.Sci.*, 41, 1385 (1986).
28. Flores-Tláhuac, A. & Silva-Beard, A., "Effect of Process Design/Operation on the Open-Loop Operability of a Polymerization Reactor", *Comp.Chem.Eng.*, 22, S703 (1998).
29. Fogler, H.S. 2001. "Elements of Chemical Reaction Engineering". Third edition. Prentice Hall. U.S.A.
30. Francis, A.W. "Pressure-Temperature-Liquid Density Relations of Pure Hydrocarbons", *Ind.Eng.Chem.*, 49 (10), 1779 (1957).
31. Fujita, H. 1990. "Polymer Solutions". Elsevier Science Publishers. U.S.A.
32. Gallant, R.W., "Physical Properties of Hydrocarbons Part 4 – C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> Diolefins", *Hyd.Proc.*, 44 (10), 151 (1965).
33. Gaur, U. et al., *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 12 (1), 41 (1983).
34. Golubitsky, M. & Keyfitz, B.L., "A qualitative study of the steady state solutions for a continuous stirred tank chemical reactor", *SIAM J. Math.Anal.*, 11, 316 (1980).
35. Golubitsky, M. & Schaeffer, D., "A Theory for Imperfect Bifurcation Theory Via Singularity Theory", *Common.Pure and Appl.Math.*, 32, 21 (1979).
36. Golubitsky, M., Stewart, I. & Schaeffer, D. 1985. "Singularities and Groups in Bifurcation Theory". Springer. U.S.A.
37. Grebowics J. et al., *Polymer*, 27 575 (1986).
38. Grunberg, L. & Nissan, A.H., *Nature*, 164, 799 (1949).
39. Hamer, J.M. et al., "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors – II (Nonisothermal Solution Homopolymerization and Copolymerization in a CSTR)", *Chem.Eng.Sci.*, 36, 1897 (1981).
40. Hay, J.N. et al., "Kinetics of Reaction of Metal Alkyls with Alkenes Part 7", *J.Amer.Chem.Soc.*, 68, 1 (1972).
41. Hlaváček, V. et al., "Modeling of Chemical Reactors – XVIII Stability and Oscillatory Behaviour of the CSTR", *Chem.Eng.Sci.*, 25, 1441 (1970).
42. Hoftyzer, P.J. & Zwietering, T.H., *Chem.Eng.Sci.*, 14, 241 (1961).
43. Hoftyzer, P.J. & Van Krevelen, D.W., *Angew.Makromol.Chem.*, 54, 1 (1976).
44. Holman, J.P. 1986. "Heat Transfer". McGraw Hill. U.S.A.
45. Holtzer, A.M. et al., *J.Phys.Chem.*, 58, 624 (1954).
46. Houwink, R., *J.Prakt.Chem.*, 157, 15 (1940).
47. Hsieh, H.L., "Kinetics of Polymerization of Butadiene, Isoprene, and Styrene with Alkylolithiums. Part I. Rate of Polymerization", *J.Polym.Sci.*, A3, 153 (1965a).

48. Hsieh, H.L., "Kinetics of Polymerization of Butadiene, Isoprene, and Styrene with Alkylolithiums. Part II. Rate of Initiation", *J.Polym.Sci.*, A3, 163 (1965b).
49. Hsieh, H.L., "Kinetics of Polymerization of Butadiene, Isoprene, and Styrene with Alkylolithiums. Part III. Rate of Propagation", *J.Polym.Sci.*, A3, 173 (1965c).
50. Hsieh, H.L., "Kinetics of Polymerization of Butadiene, Isoprene, and Styrene with Alkylolithiums. Part IV. Microstructures of Polydienes Prepared from Alkylolithium", *J.Polym.Sci.*, A3, 181 (1965d).
51. Hsieh, H.L., "Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polymers Prepared from Butyllithiums" *J.Polym.Sci.*, A3, 191 (1965e).
52. Huggins, M., "The Viscosity of Dilute Solutions of Long Chain Molecules. IV (Dependence on Concentration)", *J.Am.Chem.Soc.*, 64, 2716 (1942).
53. Jaisinghani, R. & Ray, W.H., "On the Dynamic Behaviour of a Class of Homogeneous Continuous Stirred Tank Polymerization Reactors", *Chem.Eng.Sci.*, 32, 811 (1977).
54. Johnson, A.F. & Worsfold, D.J., "Anionic Polymerization of Butadiene and Styrene", *J.Polym.Sci.*, A3, 449 (1965).
55. Kauschus, W. et al., "On the Steady States of Continuous Stirred Tank Reactors", *Chem.Eng.Sci.*, 33, 1283 (1978).
56. Kiparissides, C., "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chem.Eng.Sci.*, 51 (10), 1637 (1996).
57. Knorr, R.S. & O'Driscoll, K.F., "Multiple Steady States, Viscosity, and High Conversion in Continuous Free – Radical Polymerization", *J.Appl.Polym.Sci.*, 14, 2683 (1970).
58. Landon, T.R. & Rayford, G.A., "A Mathematical Model for Polymerization of Styrene with n-Butyllithium in Cyclohexane", *A.I.Ch.E.J.*, 18 (4), 843 (1972).
59. Li, C.C., *A.I.Ch.E.J.*, 22, 927 (1976).
60. Liljenroth, F.G., *Chem.Metall.Engng.*, 19, 287 (1918).
61. Mark, H. 1937. "Der feste Körper". S.Hirzel. Leipzig.
62. Melo, P.M., "Periodic Oscillations in Continuous Free-Radical Solution Polymerization Reactors – A General Approach", *Chem.Eng.Sci.*, 56, 3469 (2001).
63. Melo, P.M., "The Bifurcation Behavior of Continuous Free-Radical Solution Loop Polymerization Reactors", *Chem.Eng.Sci.*, 58, 2805 (2003).
64. Meyers, R.A. 1986. "Handbook of Chemicals Production Processes". McGraw Hill. U.S.A.
65. Miller, J.W. et al., *Chem.Eng.*, 83 (23), 133 (1976).
66. Morawetz, H. 1985. "Polymers: The Origins and Growth of a Science". Dover Publications. U.S.A.
67. Morbidelli, M. & Varma, A., "A Generalized Criterion for Parametric Sensitivity: Application to Thermal Explosion Theory", *Chem.Eng. Sci.*, 43, 102 (1988).
68. Morton, M. et al., "Homogeneous Anionic Polymerization. V. Association Phenomena in Organolithium Polymerization", *J.Polymer Sci.*, A1, 1735 (1963).
69. Morton, M. & Fetters, L.J., "Homogeneous Anionic Polymerization. IV. Kinetics of Butadiene and Isoprene Polymerization with Butyllithium", *J.Polymer Sci.*, A2, 3311 (1964).
70. Nachtigall, K. et al., *Z.Phys.Chem.(Frankfurt)*, 30, 35 (1961).
71. Odian, G. 1991. "Principles of Polymerization". Third edition. Wiley. U.S.A.

72. Ogston, A.G. et al., *Trans.Faraday Soc.*, 50, 635 (1954).
73. Pinto, J.C. & Ray, W.H., “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VII (Experimental Study of a Copolymerization Reactor)”, *Chem.Eng.Sci.*, 50, 715 (1995a).
74. Pinto, J.C. & Ray, W.H., “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VIII (A Full Bifurcation Analysis of a Lab - Scale Copolymerization Reactor)”, *Chem.Eng.Sci.*, 50, 1041 (1995b).
75. Pinto, J.C. & Ray, W.H., “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – (A Full Bifurcation Analysis of a Full - Scale Copolymerization Reactor)”, *Chem.Eng.Sci.*, 50, 3455 (1995c).
76. Pinto, J.C. & Ray, W.H., “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – IX (Effects of Inhibition) ”, *Chem.Eng.Sci.*, 51, 63 (1996).
77. Phuong-Nguyen, H. & Delmas, G., “Heats of Mixing at Infinite Dilution of Atactic Polymers”, *Macromolecules*, 12 (4), 746 (1979).
78. Quirk, R.P. (editor). 1996. “Applications of Anionic Polymerization Research”. ACS Symposium Series. U.S.A.
79. Rase, H.F. 1977. “Chemical Reactor Design for Process Plants”. Vol. 1. Wiley and Sons. U.S.A.
80. Razon, L.F. & Schmitz, R.A., “Multiplicities and instabilities in chemically reacting systems – a review”, *Che.Eng.Sci.*, 31, 205 (1987).
81. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. & Poling, B.E. 1987. “The Properties of Gases and Liquids”. Fourth edition. McGraw Hill. U.S.A.
82. Rivero-Martínez, E.P., “Estudio Cinético de la Polimerización Aniónica de Estireno y Butadieno”. Tesis de Maestría. E.S.I.Q.I.E. (I.P.N.). 1994.
83. Rosen, S.L. 1993. “Fundamental Principles of Polymeric Materials”. Second edition. John Wiley and Sons. U.S.A.
84. Rudin et al., “Practical Estimation of Dilute Solution Parameters”, *J.Appl.Polym.Sci.*, 17, 3085 (1973).
85. Ruehrwein, R.A. & Huffman, H.M., “Thermal Data. XVII. The Heat Capacity, Entropy, and Free Energy of Formation of Cyclohexane”, *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 1620 (1943).
86. Semenov, N.N., *Z.Phys.*, 48, 571 (1928).
87. Schlegel, W.F., “Polymer Plant Engineering: Reaction, Polymer Recovery”, *Chem.Eng.*, March 20<sup>th</sup>, 88 (1972).
88. Schmidt, A.D. & Ray, W.H., “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – I (Isothermal Solution Polymerization in a CSTR)”, *Chem.Eng.Sci.*, 36, 1401 (1981).
89. Schmidt, A.D. et al., “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – III (An Experimental Study of Multiple Steady States in Solution Polymerization)”, *Chem.Eng.Sci.*, 39, 419 (1984).
90. Scott, R.B. et al., *J.Res.Nat.Bur.Stds.*, 35, 39 (1945).
91. Shalotov, V.P. et al., *Polym.Sci.USSR*, 15, 2309 (1973).
92. Smith, B.D. & Srivastava, R. 1986. “Thermodynamic Data for Pure Compounds”. Elsevier. U.S.A.
93. Smith, J.M. & Van Ness, H.C. 1987. “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”. Fourth edition. McGraw Hill. U.S.A.

94. Sokolnikoff, I.S. & Redheffer, R.M., 1966. "Mathematics of Physics and Modern Engineering". Second edition. McGraw-Hill. U.S.A.
95. Sperling, L.H. 1992. "Introduction to Physical Polymer Science". Second edition. John Wiley and Sons. U.S.A.
96. Subramanian, S. & Balakotaiah, V., "Classification of Steady-State and Dynamic Behavior of Distributed Reactor Models", Chem.Eng.Sci., 51 (3), 401 (1996).
97. Szwarc, M. & Van Beylen, M. 1993. "Ionic Polymerization and Living Polymers". Chapman and Hall. U.S.A.
98. Tester, W.T. & Modell, M. 1996. "Thermodynamics and its Applications". Third edition. Prentice Hall International Series. U.S.A.
99. Teymour, F. & Ray, W.H., "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – IV (Dynamic Stability and Bifurcation Analysis of an Experimental Reactor)", Chem.Eng.Sci., 44, 1967 (1989).
100. Teymour, F. & Ray, W.H., "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – V (Experimental Investigation of Limit – Cycle Behavior for Vinyl Acetate Polymerization)", Chem.Eng.Sci., 47, 4121 (1992a).
101. Teymour F. & Ray, W.H., "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VI (Complex Dynamics in Full - Scale Reactors)", Chem.Eng.Sci., 47, 4133 (1992b).
102. Timmermans, J. 1950. "Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds". Elsevier Publishing Co. U.S.A.
103. Torres Gutiérrez, E.G., "Estudio de la Polimerización Aniónica de Butadieno en Solventes Alifáticos Utilizando Iniciadores Alquil-litiados, Bajo Condiciones No-isotérmicas, No-adiabáticas". Tesis de Maestría, Fac.Química (U.N.A.M.). 1990.
104. Tseng, H. et al., "Thermodynamic Interaction in Polybutadiene / Solute Systems by inverse Gas Chromatography", Polym.Eng.Sci., 27, 1141 (1987).
105. Uppal et al., "On the Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactors", Chem.Eng.Sci., 29, 967 (1974).
106. Uppal et al., "The Classification of the Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactors – Influence of Reactor Residence Time", Chem.Eng.Sci., 31, 205 (1976).
107. Vaganov, D.A. et al., "Periodic Regimes of Continuous Stirred Tank Reactors", Chem.Eng.Sci., 33, 1133 (1978).
108. Van Herden, C., Ind.Engng.Chem., 45, 1242 (1953).
109. Van Krevelen, D.W. 1990. "Properties of Polymers". Third edition. Elsevier.
110. Ward, T.C., "Molecular Weight and Molecular Weight Distribution in Synthetic Polymers", J.Chem.De., 58, 867 (1981).
111. Williams, J.W. et al., J.Phys.Chem., 58, 854 (1954).
112. Williams, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D., J.Am.Chem.Soc., 77, 3701 (1955).
113. Yaws, C.L., "Butadiene, Isoprene and Chloroprene", Chem.Eng., March 1<sup>st</sup>, 107 (1976).
114. Yaws, C.L. & Turnbough, A.C., "Cyclopropane, Cyclobutane, Cyclopentane and Cyclohexane", Chem.Eng., Dec 8<sup>th</sup>, 119 (1975).
115. Yaws et al., Chem.Eng., 83 (25), 153 (1976).
116. Zavala-Tejeda, V. et al., "The bifurcation behavior of polyurethane continuous stirred tank reactor", Chem.Eng.Sci., 61, 7368 (2006).