



88  
20j

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

SIMULACION DE PERFILES  
TERMICOS EN REACTORES  
INTERMITENTES DE  
POLIMERIZACION



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
OSCAR PEREZ OCHOA

FALLA DE CRIGEN





## **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 está 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.

INDICE.-

	pag.
<b>CAPITULO I .- INTRODUCCION.</b>	
I.1    GENERALIDADES.....	1
I.2    OBJETIVO.....	5
 <b>CAPITULO II.- REVISION BIBLIOGRAFICA.</b>	
II.1    POLIMEROS Y POLIMERIZACION.....	6
II.1.1 ANTECEDENTES.....	6
II.1.2 CONCEPTOS.....	9
Polimero.....	9
Monómero.....	9
Copolimero.....	9
Polimerización.....	9
Grado de polimerización.....	9
Pesos moleculares.....	10
Indice de polidispersidad.....	13
II.1.3 CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS.....	15
En relación a su estructura.....	15
En relación a su uso.....	16
II.1.4 PROPIEDADES FISICAS DE LOS POLIMEROS.....	18
Hinchamiento.....	18
Solubilidad.....	18
Insaturación.....	19
Viscosidad.....	20

II.1.5 REACCIONES DE POLIMERIZACION.....	21
Polimerización por reacción en etapas.....	21
Polimerización por reacción en cadena.....	22
Agentes de transferencia.....	26
Inhibidor.....	27
II.1.6 MEDIOS DE POLIMERIZACION.....	28
Polimerización en masa.....	28
Polimerización en solución.....	29
Polimerización en emulsión.....	29
Polimerización en suspensión.....	30
II.1.7 HULE NATURAL.....	31
Origen.....	31
Propiedades físicas y químicas.....	31
Usos.....	32
II.1.8 HULES SINTETICOS.....	33
Hule estireno-butadieno.....	33
Hule butilo.....	34
Hule etileno-propileno.....	34
Hule acrilonitrilo-butadieno.....	34
Neopreno.....	35
Poliuretanos.....	35
II.2 POLIMERIZACION ANIONICA.....	36
II.2.1 GENERALIDADES.....	36
II.2.2 INICIACION.....	38
II.2.3 TERMINACION.....	41
II.2.4 CINETICA DE POLIMERIZACION SIN TERMINACION.....	43

II.2.5 GRADO DE POLIMERIZACION.....	44
II.2.6 MICROESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS DIENOS.....	46

**CAPITULO III.-DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO.**

III.1 DEFINICION DEL SISTEMA .....	48
III.2 BALANCE DE MATERIA.....	50
III.3 BALANCE DE ENERGIA.....	52
En un reactor batch ( no adiabático - no isotérmico ).....	52
En el sistema de enfriamiento ( tipo arreglo de tubos).....	53
III.4 RESOLUCION DEL MODELO.....	58
Método Runge-Kutta.....	58
Método Diferencias-Finitas forma explícita.....	62
III.5 COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR....	71
Coeficiente de transferencia de calor del lado de la mezcla de reacción, $h_o$ .....	73
Coeficiente de transferencia de calor del lado de los tubos, $h_i$ .....	77
III.6 AREA TOTAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR.....	81
III.7 VELOCIDAD DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO Y FLUJO MASICO.....	82
III.8 TEMPERATURA PROMEDIO DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO.....	84
III.9 CONCENTRACION INICIAL DE MONOMERO.....	87
III.10 MASA TOTAL DE REACCION.....	88

III.11	CONCENTRACION Y VOLUMEN DE INICIADOR.....	90
III.12	PESO MOLECULAR DEL POLIMERO.....	92
III.13	PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y TERMODINAMICAS DE LA MEZCLA DE REACCION.....	93

**CAPITULO IV.-PROGRAMA DE SIMULACION.**

IV.1	ALGORITMO DE CALCULO.....	96
IV.2	CRITERIO DE CONVERGENCIA.....	98
IV.3	BALANCES INTEGRALES DE CALOR.....	100
IV.4	DIAGRAMA DE FLUJO.....	104
IV.4.1	PROGRAMA PRINCIPAL.....	104
IV.4.2	SUBROUTINA: TEMPERATURA PROMEDIO DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO.....	110
IV.4.3	SUBROUTINA: PROPIEDADES.....	111
IV.4.4	SUBROUTINA: COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR.....	112
IV.4.5	SUBROUTINA: RUNGE-KUTTA.....	114
IV.4.6	SUBROUTINA: DIFERENCIAS FINITAS.....	115
IV.4.7	SUBROUTINA: CALOR ACUMULADO EN EL REACTOR.....	116
IV.4.8	SUBROUTINA: CALOR RETIRADO DEL REACTOR.....	117
IV.4.9	SUBROUTINA: CALOR ACUMULADO EN TUBOS.....	118
IV.4.10	SUBROUTINA: CALOR GENERADO.....	119

**CAPITULO V.-DEFINICION DEL SISTEMA DE REACCION Y SIMULACION DEL PROCESO.**

V.1	GENERALIDADES.....	121
V.2	PROCESO DE POLIMERIZACION DEL BUTADIENO.....	122
V.3	CONDICIONES DE OPERACION.....	123
V.4	DIMENSIONES Y CARACTERISTICAS DEL EQUIPO.....	125
V.5	CINETICA DE REACCION.....	126
V.6	CORRIDAS.....	128

**CAPITULO VI.-ANALISIS DE LOS RESULTADOS.**

VI.1	PARTE I) METODO NUMERICO.....	131
VI.2	PARTE II) SIMULACION DEL SISTEMA DE REACCION.....	154

**CAPITULO VII.-CONCLUSIONES.**

VII.1	METODO NUMERICO.....	172
VII.2	SIMULACION DEL SISTEMA DE REACCION.....	173
VII.3	RECOMENDACIONES.....	175

**CAPITULO VIII.-BIBLIOGRAFIA.....176**

**APENDICE A ALGORITMO DE CALCULO DEL METODO RUNGE-KUTTA.....A-1**

B	TRATAMIENTO DE LOS VALORES DE $\eta_0$ , COMO FUNCION DE LA VISCOSIDAD PARA UN SISTEMA DE POLIMERIZACION EN SOLUCION.....	B-1
---	---	-----

<b>APENDICE B</b>	<b>TRATAMIENTO DE LOS VALORES DE <math>n_i</math> PARA AGUA DENTRO DE TUBOS COMO FUNCION DE LA VELOCIDAD, TEMPERATURA Y SUS PROPIEDADES.....</b>	<b>B-5</b>
<b>B</b>	<b>TRATAMIENTO DE DATOS CINETICOS PARA POLIBUTADIENO.....</b>	<b>B-9</b>
<b>C</b>	<b>ECUACIONES Y DATOS PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES FISICAS Y TERMODINAMICAS.....</b>	<b>C-1</b>
<b>D</b>	<b>DIMENSIONES DEL REACTOR Y SISTEMA DE ENFRIAMIENTO.....</b>	<b>D-1</b>



## CAPITULO I. - INTRODUCCION.

### I.1 GENERALIDADES. -

La polimerización aniónica en solución aplicada a un reactor batch o de operación discontinua es una práctica comúnmente realizada en la industria para la obtención de algunos hules. El calor generado durante la reacción provoca un aumento de temperatura en el reactor, en donde este aumento llega a ser muy significativo, sobre todo cuando se trabaja con relaciones de solvente-monomero bajas (altas concentraciones de monómero). Uno de los principales problemas ocasionados al operar el reactor a altas temperaturas (aproximadamente por arriba de los 115°C), es la formación de un compuesto insoluble de alto peso molecular y estructura muy reticulada (conocido como "gel"), que se produce por polimerización térmica de radicales libres entre las cadenas del polímero lineal. Fig.(1.1). Este problema ocasiona que el hule obtenido, sea de menor calidad al de las especificaciones requeridas, siendo esto desfavorable para la competencia de este producto en el mercado.

En esta operación se usa un equipo de enfriamiento acoplado al reactor que se pone en funcionamiento en un momento dado después de iniciada la reacción. Fig.(1.2). La finalidad de este equipo de enfriamiento es el de retirar parte del calor que se genera durante la reacción para tratar de controlar la temperatura máxima alcanzada en el reactor (temperatura pico). Fig.(1.1).

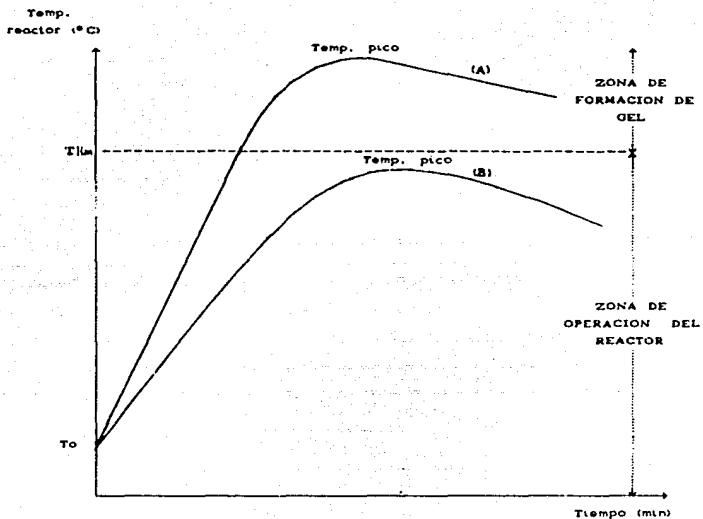


Fig.(1.1).- Perfiles térmicos en un reactor batch, usado para la obtención de hule a diferentes relaciones de solvente/monómero. Curva (A): relación solvente/monómero baja. Curva (B): relación solvente/monómero alta.

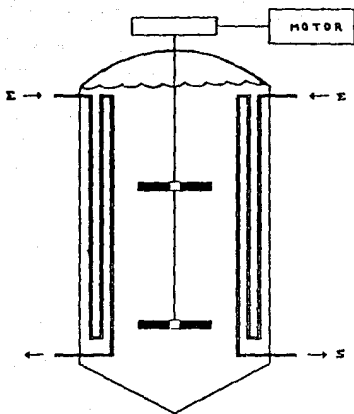


Fig. (1.2A)

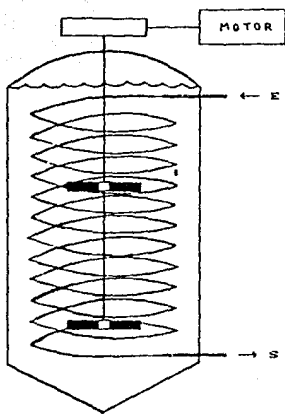


Fig. (1.2B)

E: ENTRADA DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO.  
 S: SALIDA DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO.  
 ( \*GENERALMENTE SE USA AGUA )

Fig. (1.2). - Equipos de enfriamiento normalmente usados para el control de la temperatura en un reactor batch.  
 Fig. (1.2A): reactor batch con sistema de enfriamiento de tipo tubos verticales. Fig. (1.2B): reactor batch con sistema de enfriamiento de tipo serpentín.

La capacidad para retirar calor del medio de reacción está determinado por el valor del coeficiente global de transferencia de calor, el que es afectado por los siguientes parámetros:

- a) Propiedades físicas y termodinámicas de la mezcla de reacción, las que dependen de su temperatura como: densidad, viscosidad, capacidad calorífica y conductividad térmica.
- b) Propiedades físicas y termodinámicas del fluido de enfriamiento, las que dependen de su temperatura como: densidad, viscosidad, capacidad calorífica y conductividad térmica.
- c) Velocidad del fluido de la mezcla de reacción dentro del reactor y del fluido de enfriamiento dentro de los tubos.
- d) Incrustamiento interno y externo en los tubos del sistema de enfriamiento.
- e) Geometría del equipo global: "reactor-sistema de enfriamiento".

A medida que avanza la reacción el coeficiente global de transferencia de calor disminuye debido a que el medio se vuelve muy viscoso, disminuyendo también la capacidad para retirar calor del sistema, provocando que en un momento dado de la reacción, la temperatura del reactor ya no pueda ser controlada, pudiendo llegar al caso de caer dentro de la zona de temperaturas no deseadas en el proceso. Este efecto se ve aumentado a medida que se usa una relación de solvente-monomero más baja. Fig.(1.1).

Una forma práctica de aumentar la productividad, consiste en operar el reactor con relaciones de solvente-monomero más bajas (altas concentraciones de monomero), pero deben de tenerse en consideración las implicaciones de generar más calor en el mismo volumen, con los consecuentes incrementos de temperatura.

## I.2 OBJETIVO.-

El desarrollo del presente trabajo pretende realizar un estudio sobre la capacidad para retirar calor de un sistema de enfriamiento, que usa agua y está acoplado a un reactor batch, en donde se realiza la reacción de polimerización en solución para la obtención del polibutadieno. Este estudio considera el desarrollo de un modelo matemático que permita reproducir o simular el comportamiento "cinético-térmico" de este tipo de sistema.

El estudio pretende concluir sobre la posibilidad de mejorar la capacidad para retirar calor de un reactor comercial donde se requiere aumentar su capacidad de producción usando una mayor concentración de monómero, al simular el comportamiento global: "reactor-sistema de enfriamiento" con la variación de algunas variables de proceso y diseño que podrían favorecer este propósito, como:

- 1) *Uso de agua más fría que la empleada normalmente en el sistema de enfriamiento.*
- 2) *Reducción del tiempo de operación adiabática al inicio de la reacción, en relación al empleado normalmente en el proceso. Con el conocimiento de que un tiempo de operación adiabática muy corto puede provocar una reacción muy lenta; y un tiempo muy largo, una gran inercia térmica que acelere demasiado la reacción sin poder controlar la temperatura en el reactor.*
- 3) *Uso de flujos de agua más grandes que los manejados normalmente en el sistema de enfriamiento.*
- 4) *Mayores velocidades de agitación, que las empleadas normalmente para agitar la mezcla de reacción.*
- 5) *Inicio de la reacción con temperaturas más abajo que las usadas normalmente en el proceso.*
- 6) *Aumento del área total de transferencia de calor.*

## CAPITULO II.-REVISION BIBLIOGRAFICA.

### II.1 POLIMEROS Y POLIMERIZACION. -

#### II.1.1 ANTECEDENTES.

La teoría de que los polímeros de alto peso molecular (1) están constituidos de una gran cantidad de enlaces covalentes y que esta característica les proporciona propiedades especiales que los diferencia de cualquier otro tipo de sustancias, fue aceptada hasta por el año de 1930. La antigua creencia de que los agregados coloidales formados de pequeñas moléculas eran los responsables de las propiedades que presentan estos polímeros (alta viscosidad, gran elasticidad y resistencia a la tensión) fue rechazada por esta teoría.

En 1861 Thomas Graham observó que ciertos polímeros en solución presentaban una pequeña o casi despreciable rapidez de difusión, y que difícilmente pasaban a través de membranas semipermeables. A estas sustancias las llamó "coloides" (2), para distinguirlas de la otra clase de materiales que podían ser obtenidos en forma cristalina. Este concepto fue extendido al de "estado coloidal de la materia" y consideraba que cualquier sustancia podía ser obtenida bajo ciertas condiciones en este estado, así como gas, líquido o sólido. Este concepto aunque era útil para describir varias soluciones coloidales como las de jabón, fue descartado debido a que carecía de validez.

En 1880 Raoult y Van't Hoff, proponían la existencia de grandes moléculas para ciertas sustancias tales como el caucho y el almidón mediante la estimación de sus pesos moleculares, sin embargo los resultados obtenidos con estas mediciones no fueron aceptados.

En 1922 Herman Staudinger (3), establece las bases de la química macromolecular, relacionada con los compuestos formados por grandes moléculas, al comprobar experimentalmente que estos compuestos se podían sintetizar con la posibilidad de obtenerlos a diferentes pesos moleculares o tamaños de la longitud en la cadena (grado de polimerización).

En 1933, no obstante a pesar de que en 1891 se produce por primera vez el rayón en Francia y en 1919 se produce la baquelita (a partir de resinas fenólicas), se empezó a desarrollar esta nueva teoría mediante una intensa y continua investigación, produciéndose un gran desarrollo en la industria de los polímeros.

En 1931 se produce el hule sintético neopreno.

En 1933 se produce el polietileno.

En 1935 Carothers descubre el nylon.

En 1936 y 1937 se comercializan varios polímeros como: el polimetilmetacrilato y poliestireno.

En 1963 Karl Ziegler y Giulio Natta, desarrollaron catalizadores para el control del proceso en la obtención de polímeros. Posteriormente se estudió la estructura del ácido desoxirribonucleico.

Una vez que Staudinger estableció los fundamentos de la química de las macromoléculas, se trataron de encontrar algunos criterios para definir el límite inferior a partir del cual se puede considerar a un polímero como tal. Uno de estos criterios se fijó en base a la variación de las propiedades físicas de ciertos hidrocarburos, como el aumento de la temperatura de fusión de las olefinas al incrementar la cantidad de elementos que constituyen la cadena del hidrocarburo (grado de polimerización), llegando a un punto en el que el aumento de esta temperatura ya no varía mucho al aumentar considerablemente la longitud de la cadena. Fig.(2.1.1).

De esta manera es posible determinar un límite inferior, para poder considerar a una sustancia como polímero o macromolécula. Se

dice que cuando las propiedades físicas de una sustancia varían poco frente al grado de polimerización, esta puede considerarse como una macromolécula.

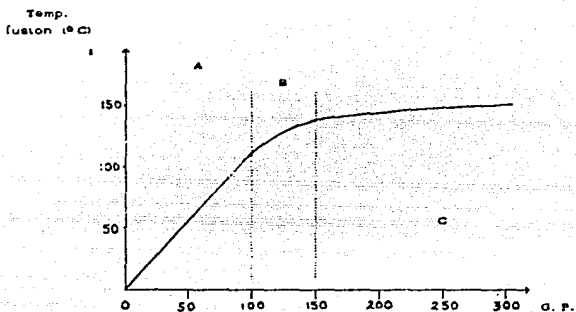


Fig.(2.1.1).- Gráfica de la variación de la temperatura de fusión de las olefinas con el número de elementos que forman la cadena o grado de polimerización.

(Ref.- Uribe, Velazco, "Los polímeros síntesis y caracterización", Limusa, México, 1980, pag. 2.)

En la gráfica de esta figura, se definen tres zonas:

Zona (A): Correspondiente a las pequeñas moléculas.

Zona (B): Considerada como una zona de transición entre las pequeñas moléculas y las macromoléculas.

Zona (C): Correspondiente a las parafinas macromoleculares. En esta zona puede observarse que la temperatura de fusión varía muy poco al aumentar la longitud de la cadena.



## II.1.2 CONCEPTOS.

### Polímero. -

Un polímero es una macromolécula (4) que está formada de grandes cantidades de moléculas mucho más pequeñas, con la característica (5) de que estas se repiten en forma regular o irregular y corresponden a uno o más tipos de unidades químicas.

### Monómero. -

Un monómero es una molécula (6) de bajo peso molecular que es capaz de reaccionar con moléculas parecidas o diferentes para formar un polímero. Las unidades químicas que se repiten en un polímero se derivan de los monómeros y son llamadas unidades monoméricas o unidades estructurales poliméricas.

### Copolímero. -

Es un polímero que contiene (7) dos o más tipos de unidades monoméricas en la misma molécula.

### Polimerización. -

Se refiere a las reacciones involucradas (4) en las que los monómeros se combinan para formar polímeros.

### Grado de polimerización. -

El grado de polimerización,  $DP$  (8), se define como el número de unidades monoméricas repetidas que forman la molécula de polímero y se usa para especificar la longitud de la cadena.

En la tabla (2.1-1) se presentan algunos ejemplos de polímeros, monómeros y unidades monoméricas.

Tabla(2.1-1).

NOMBRE DEL MONOMERO	MONOMERO	UNIDAD MONOMERICA	NOMBRE POLIMERO	POLIMERO
ETILENO	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$	POLIETILENO	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$
CLORURO DE VINILO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-) \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	POLICLORURO DE VINILO (PVC)	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})\sim$
ESTIRENO	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} (-\text{CH}-\text{CH}_2-) \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	POLI-ESTIRENO	$\sim\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\sim$

Pesos moleculares. -

Las sustancias de elevado peso molecular (3) presentan una heterogeneidad en tamaño y peso. Una especie dada de un compuesto macromolecular de este tipo no existe en forma bien definida, sino como una mezcla de macromoléculas que se diferencian en sus grados de polimerización. Las sustancias que presentan esta propiedad son llamadas polidispersas o polimoleculares. El control del peso molecular y la distribución de pesos moleculares, son de gran importancia (4) para obtener ciertas propiedades físicas deseadas en un producto. Una forma práctica de caracterizar esta distribución (3) es con ayuda de diferentes valores de pesos moleculares promedio:

a) *Peso molecular promedio en número,  $\bar{M}_n$ :*

Se define como (3) la relación que hay entre el peso de todas las moléculas 'w' contenidas en una muestra de polímero y el número total de moles presentes, es decir:

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum_{i=1}^m N_{i1}} = \frac{N_1 * M_1 + N_2 * M_2 + \dots + N_m * M_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} \dots \text{ec. (2.1)}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^m N_{i1} * M_{i1}}{\sum_{i=1}^m N_{i1}} \dots \text{ec. (2.2)}$$

Donde:  $m$ , número total de especies de moléculas contenidas en la muestra de polímero.

$N_{i1}$ , número de moles de polímero con peso molecular  $M_{i1}$ .

$W$ , peso total de moléculas existentes en la muestra de polímero.

$\bar{M}_n$ , representa un promedio aritmético (8) que atribuye un peso igual a todas las moléculas, tanto a las grandes como a las chicas. Los métodos disponibles (4) para la obtención experimental del peso molecular promedio en número, se basan en las propiedades coligativas de la mezcla.

El grado de polimerización promedio en número  $\overline{DP}_n$ , se define (3) como la relación existente entre el número total de unidades monoméricas y la cantidad total de macromoléculas, es decir:

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_{i=1}^m N_{i1} * DP_{i1}}{\sum_{i=1}^m N_{i1}} \dots \text{ec. (2.3)}$$

Donde:  $DP_{i1}$ , grado de polimerización de la especie de polímero con peso molecular  $M_{i1}$ .

La relación entre el peso molecular y el grado de polimerización

promedio en número, es:

$$\bar{M}_n = \overline{DP}_n \cdot M_0 \quad \dots \text{ec. (2.4)}$$

Donde:  $M_0$ , peso molecular de la unidad monomérica.

b) Peso molecular promedio en peso,  $\bar{M}_w$ :

Se define como la suma de los pesos moleculares de cada una de las especies de moléculas presentes multiplicadas por su respectiva fracción en peso, es decir:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^m W_{ii} \cdot M_{ii}}{\sum_{i=1}^m W_{ii}} = \frac{\sum_{i=1}^m W_{ii} \cdot M_{ii}}{W} \quad \dots \text{ec. (2.5)}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^m M_{ii} \cdot M_{ii}^2}{\sum_{i=1}^m M_{ii} \cdot M_{ii}} \quad \dots \text{ec. (2.6)}$$

Donde:  $W_{ii}$ , peso total de las moléculas en la muestra con peso molecular  $M_{ii}$ .

El peso molecular promedio en peso, se obtiene de las determinaciones experimentales de la dispersión de la luz en la muestra o por GPC (cromatografía de permeación en gel). Este peso molecular le da más importancia a las moléculas más grandes que a las pequeñas.

El grado de polimerización promedio en peso  $\overline{DP}_w$ , se define como la suma de los grados de polimerización de las diferentes especies multiplicadas por su respectiva fracción en peso:

$$\overline{DP}_w = \frac{\sum_{i=1}^m W_{ii} \cdot DP_{ii}}{\sum_{i=1}^m W_{ii}} = \frac{\sum_{i=1}^m N_{ii} \cdot M_{ii} \cdot DP_{ii}}{\sum_{i=1}^m N_{ii} \cdot M_{ii}} \quad \dots ec. (2.7)$$

La relación que existe entre el peso molecular y el grado de polimerización promedio en peso es:

$$\overline{M}_w = \overline{DP}_w \cdot M_0 \quad \dots ec. (2.8)$$

Existen otras técnicas basadas en la viscosidad o centrifugación, que definen pesos moleculares promedios, como:

c) *Peso molecular promedio de viscosidad* (4),  $\overline{M}_v$ :

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_{i=1}^m W_{ii} \cdot M_{ii}^{a+1}}{\sum_{i=1}^m W_{ii}} \right]^{1/a} \quad \dots ec. (2.9)$$

Donde:  $a$ , es una constante entre el rango de 0.5 a 0.9.

Para una muestra polidispersa (Fig.(2.1.2)), tenemos que:

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$$

*Índice de polidispersidad* .-

Se define el índice de polidispersidad,  $I$  como la relación que hay entre el peso molecular promedio en peso y el peso promedio en número (3):

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \dots ec. (2.10)$$

$I$ , proporciona una medida práctica de la amplitud de la curva de distribución de los pesos moleculares en una muestra de polímero. Cuando el sistema es monodisperso  $I = 1$ , y cuando es polidisperso  $I > 1$ . El valor de  $I$  crece a medida que el sistema se vuelve más heterogéneo. En la tabla (2.1-2), se presentan algunos de los valores típicos de  $I$ , para diferentes sistemas de polimerización.

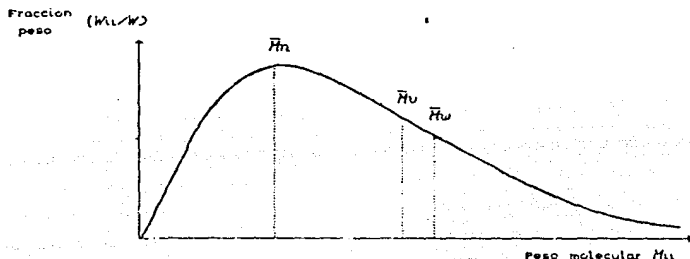


Fig.(2.1.2).- Distribución de pesos moleculares en una muestra típica de polímero.

(Ref.- Odian, George, "Principles of polymerization", 2<sup>na</sup>. ed., John Wiley, U.S.A., 1981, pag.24.)

Tabla(2.1-2).

Tipo de polimerización	$I$
Polímero monodisperso teórico .....	1.00
Polimerización aniónica .....	1.01- 1.05
Polimerización por radical, terminación por adición .....	1.50
Policondensaciones .....	2.50
Polímeros ramificados .....	20.00- 50.0

(Ref.- Uribe, Velasco, "Los polímeros y su caracterización", Limusa, México, 1980, pag.8.)

## II.1.3 CLASIFICACION DE LOS POLIMEROS.

Los polímeros pueden clasificarse de distintas maneras arbitrarias, pero dentro de las más importantes están las siguientes:

a) En relación a su estructura.-

Los polímeros existen (9) formando diversos tipos de estructuras como cadenas:

- a.1) Lineales.- En un polímero lineal (1), las unidades monoméricas están unidas en la forma de una cadena continua.
- a.2) Ramificadas.- Un polímero ramificado es aquel que contiene ramificaciones de moléculas de monómero que están unidas de distintas partes de la cadena principal del polímero.
- a.3) Entrecruzadas.- Un polímero con uniones entrecruzadas se forma cuando varias cadenas de polímeros individuales se unen por medio de enlaces transversales. Fig.(2.1.3).

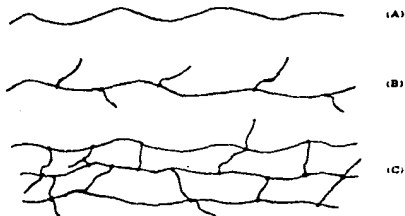


Fig.(2.1.3).- Estructura de los polímeros: lineal (A), ramificada (B) y con uniones entrecruzadas (C).

(Ref.- Odian, George, "Principles of polymerization", 2nd. ed., John Wiley, U.S.A., 1981, pag. 13.)

b) En relación a su uso. -

Los polímeros dependiendo de sus características pueden ser usados de diversas formas como:

- b.1) Elastómeros. - Los elastómeros (7), son polímeros acrílicos que presentan un alto grado de elasticidad. Pueden ser deformados considerablemente, estirándose varias veces su tamaño (hasta 8 veces) y al soltarse recuperar su forma original. Estos polímeros tienen una pequeña cantidad (10) de uniones entrecruzadas para prevenir que las cadenas se deslicen unas sobre otras. Las cadenas tienen que ser de forma irregular para evitar la formación de cristales. Cuando un polímero de este tipo se deforma, las cadenas enrolladas al azar se estiran y se orientan en lo largo de la dirección con la que actúa la fuerza. Fig.(2.1.4). El caucho o hule natural es un elastómero de origen natural.

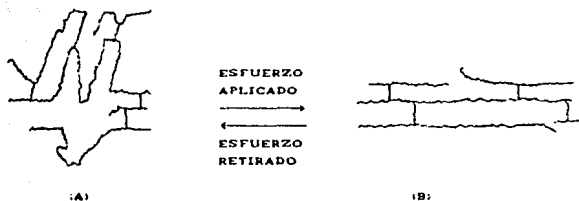


Fig.(2.1.4). - Formas de un elastómero con esfuerzo aplicado (B) y con esfuerzo retirado (A).

(Ref. - Mc. Murry, John, "Organic Chemistry", Brooks/Cole, U.S.A., 1984, pag. 1162.)

- b.2) Termoplásticos. - Los polímeros termoplásticos, son duros a temperatura ambiente, pero cuando se calientan se vuelven suaves y viscosos (temperatura de transición vítrea). Propiedad que es usada para moldear cualquier tipo de objetos. Fig.(2.1.5).



b.3) Fibras.-

Son tiras de forma larga y delgada (7) producidas por la extrusión del polímero fundido (10), pasado a través de pequeños orificios para darle forma de hilos, los que son enfriados y estirados. Fig.(2.1.5). Las fibras presentan una gran resistencia tensil, debido a que al estirarse, las regiones cristalinas del polímero se orientan a lo largo de su eje. El algodón, la lana y la seda son fibras de origen natural (7).

b.4) Resinas.-

Son también llamadas como polímeros termoplásticos (10). Las resinas tienen una gran cantidad de uniones entrecruzadas, formando sólidos insolubles muy duros cuando se calientan. Las uniones entrecruzadas en las resinas son de tipo tridimensional. Se emplean ampliamente en adhesivos y partes moldeadas en las que intervienen altas temperaturas.



Fig.(2.1.5).- Estructura de un polímero termoplástico y una fibra.

(Ref.- Mc. Murry, John, "Organic Chemistry", Brooks/Cole, U.S.A., 1984, pag. 1162.)

## II.1.4 PROPIEDADES FISICAS DE LOS POLIMEROS.

Algunas de las propiedades características que presentan los polímeros son:

### a) Hinchamiento. -

En presencia de un líquido, un polímero puede sufrir un aumento de volumen (3) conocido como "hinchamiento". En algunos casos como en los polímeros de estructura lineal o ramificada, el hinchamiento puede aumentar con la proporción del líquido hasta la dispersión total de las moléculas en el disolvente. En otros casos, cuando los polímeros son de tipo tridimensional se forman redes en su estructura, en la que el disolvente solo provoca un hinchamiento limitado con la formación de macrogeles.

### b) Solubilidad. -

Una molécula de polímero en solución (9) dependiendo del tipo de disolvente puede presentarse en forma de varilla, espiral al azar o esfera fuertemente apelmazada. Fig.(2.1.6). Cuando en una molécula de polímero un segmento de la cadena tiene mayor afinidad por una molécula de disolvente que por otro segmento de la misma, que es el caso de un buen disolvente, la cadena inicialmente en forma de espiral se desenrollará para adquirir una configuración similar a la de una varilla. Cuando el disolvente es extremadamente bueno se forman varillas totalmente rígidas.

Cuando se usa un disolvente regular, que tiene menos capacidad para disolver al polímero, las interacciones entre los segmentos de la cadena se hacen más favorables que entre el segmento y el disolvente. Esto provoca que la cadena adquiera una configuración en espiral al azar, de manera que los segmentos de esta se encuentran en las cercanías de otros segmentos de la misma.

Cuando se usa un disolvente malo, cada segmento de la cadena

tiende a estar cerca de otro segmento de la misma especie, favoreciéndose a que la espiral de la cadena al azar se cierre, presentándose la molécula en la forma apelmazada. Cuando el disolvente es suficientemente pobre causa la precipitación del polímero.

La solubilidad de los polímeros disminuye al aumentar el peso molecular, y principalmente al incrementar el número de entrecruzamientos en la cadena del polímero (11) para la formación de estructuras tridimensionales.

---

(A) CONFIGURACION EN FORMA DE VARILLA.



(B) CONFIGURACION EN FORMA DE ESPIRAL AL AZAR



(C) CONFIGURACION ENROLLADA EN FORMA COMPACTA

Fig.(2.1.6).- Molécula de polímero en distintos tipos de disolvente: (a) disolvente muy bueno, (b) disolvente intermedio y (c) disolvente muy malo.

(Ref.- Ander, Paul & Sonnessa, Anthony J., "Principios de Química", 6a. ed.; Limusa, México, 1981, pag. 683.)

c) Insaturación.-

Frecuentemente las soluciones de polímeros (3) no presentan concentración de saturación límite, a la que arriba de la cual ya no puede disolverse el sólido para una cierta temperatura, como sucede en los compuestos de pequeñas moléculas. En el caso de los polímeros, al aumentar la masa del sólido para un volumen determinado de disolvente, las macromoléculas se reparten en una

fase hinchada y una fase solución cuyas cantidades varían según las proporciones "polímero-líquido" a una temperatura dada. La insaturación de los polímeros se cree que es debida a su polidispersidad.

d) *Viscosidad.* -

Las soluciones de polímeros presentan (11) viscosidades relativamente altas, sobre todo cuando son soluciones concentradas. Las soluciones de polímeros, especialmente las diluidas son de tipo "no Newtoniano", es decir el coeficiente de viscosidad de una solución dada no es constante, sino que depende de las condiciones en la que esta se encuentra.

## II.1.5 REACCIONES DE POLIMERIZACION.

Los polímeros pueden sintetizarse por medio de dos tipos de reacciones generales (7), que son:

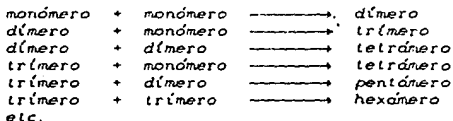
- a) Polimerización por reacción en etapas.
- b) Polimerización por reacción en cadena.

Estas formas generales para obtener polímeros corresponden a la más reciente clasificación de las reacciones de polimerización, la que fue realizada por Flory (4) basándose en los mecanismos de cada una de estas reacciones.

### Polimerización por reacción en etapas. -

Este tipo de polimerización se lleva a cabo mediante una serie de reacciones o etapas las cuales son independientes entre sí (7), en la que cada una de estas involucra la interacción entre dos moléculas que contienen dos o más grupos funcionales.

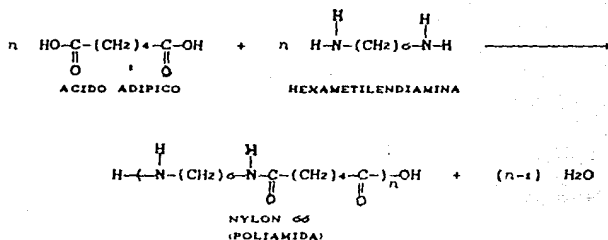
El tamaño de las moléculas de polímero (4) crece en forma relativamente lenta procediendo de monómero a dímero, trímero, tetramero, pentámero y así sucesivamente hasta la formación de grandes moléculas. Cualquier especie molecular puede reaccionar con cualquier otra a través del curso de la reacción de la siguiente manera:



El polímero producido contiene a los monómeros usados en la

reacción (10) normalmente en secuencia alternante a lo largo de la cadena.

La síntesis del "nylon 66", una poliamida (7), ilustra este tipo de polimerización:



Quando cada molécula de monómero solo contiene dos grupos funcionales, el crecimiento de la cadena ocurre en dos direcciones obteniéndose un polímero lineal, pero cuando el monómero contiene más de dos grupos funcionales la cadena puede crecer en más de dos direcciones resultando un polímero ramificado o tridimensional.

En este tipo de polimerización la cantidad y el tamaño de las moléculas de polímero (4) dependen de la conversión. El polímero de alto peso molecular es obtenido hasta casi el final de la reacción, aproximadamente a un porcentaje de conversión mayor a 98 % . Fig.(2.1.7).

*Polimerización por reacción en cadena.* -

Este tipo de polimerización se realiza mediante una serie de reacciones en la que cada una de las cuales consume (7) una partícula reactiva generando otra similar, de tal manera que cada reacción individual depende de otra anterior.

$\bar{M}$

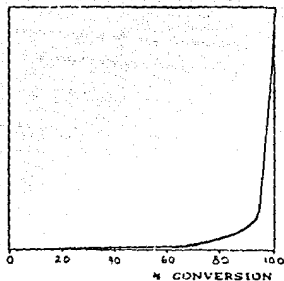


Fig.(2.1.7). - Variación del peso molecular " $\bar{M}$ " con la conversión en un sistema de polimerización por reacción en etapas.

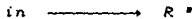
(Ref.- Odian, George, "Principles of polymerization", 2nd. ed., John Wiley, U.S.A., 1981. pag.9.)

Los casos más comunes de polimerización por reacción en cadena (4) son aquellos en los que se usan monómeros de tipo vinílico  $\text{CH}_2=\text{CHY}$ , donde "Y" puede ser cualquier grupo sustituyente.

La reacción de polimerización normalmente se lleva a cabo en tres etapas:

- a) Iniciación.
- b) Propagación.
- c) Terminación.

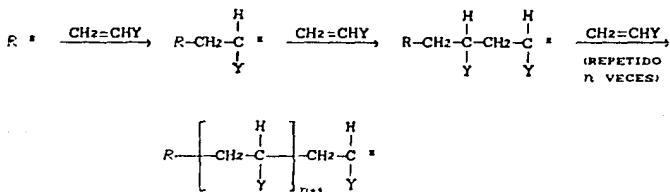
En la etapa de iniciación, se produce una especie reactiva  $R^\bullet$  proveniente de un compuesto llamado iniciador,  $i_n$ :



El iniciador puede ser un radical libre  $R^\bullet$ , un anión  $R^\ominus$  o un catión  $R^\oplus$ , conociéndose cada sistema de reacción como:

polimerización por radicales libres, polimerización aniónica polimerización catiónica respectivamente.

En la etapa de *propagación*, la especie reactiva generada por el iniciador se adiciona a una doble ligadura "carbono-carbono" para producir otra especie reactiva, la que se propaga a lo largo de la reacción en forma de una cadena en crecimiento por la adición sucesiva (4) de moléculas de monómero a esta:



El monómero solo puede reaccionar con la especie reactiva y no con otras moléculas de monómero.

En la etapa de *terminación*, el crecimiento de la cadena del polímero cesa debido a que el centro reactivo es destruido por alguna reacción inapropiada que se provoca por el tipo de especie reactiva y las características particulares del sistema de reacción.

En los casos de polimerización iónica, la etapa de *terminación* puede no llevarse a cabo rápidamente (7) si las características del medio de reacción son controladas cuidadosamente. El polímero obtenido mediante esta forma es conocido como "polímero vivo", debido a que la reacción de polimerización puede continuar si se añade más monómero, aun después de que toda la cantidad inicial ha reaccionado.

En la polimerización por reacción en cadena los polímeros son producidos casi inmediatamente después de iniciada la reacción (4) y



estos contienen normalmente solo átomos de carbono en la cadena principal (10).

En la polimerización por reacción en cadena se presentan moléculas de polímero de alto peso molecular (4) a todos los porcentajes de conversión. Fig.(2.1.8). No hay moléculas de tamaño intermedio en la mezcla de reacción, solo hay monómero, alto polímero y especies iniciadoras. El único cambio que ocurre con la conversión, es el continuo incremento del número de moléculas de polímero.

Ciertos sistemas de polimerización presentan un incremento lineal del peso molecular con la conversión. Fig.(2.1.9). Esto se observa en algunos casos de polimerización iónica que involucran una etapa de iniciación rápida y una etapa de terminación muy lenta.

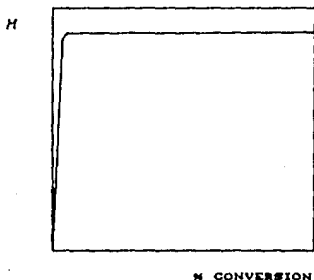


Fig.(2.1.8).- Variación del peso molecular "M" con la conversión en un sistema de polimerización por reacción en cadena.

(Ref.- Odian, George, "Principles of polymerization", 2TH. ed., John Wiley, U.S.A., 1981, pag.9.)

R

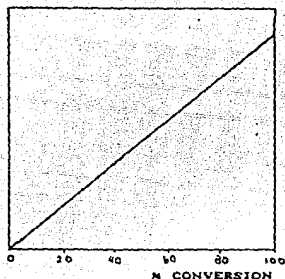


Fig.(2.1.9).- Variación del peso molecular " $\bar{R}$ " con la conversión para un sistema de polimerización iónica sin etapa de terminación.

(Ref.- Odian, George, "Principles of polymerization", 2th. ed., John Wiley, U.S.A., 1981, pag.9.)

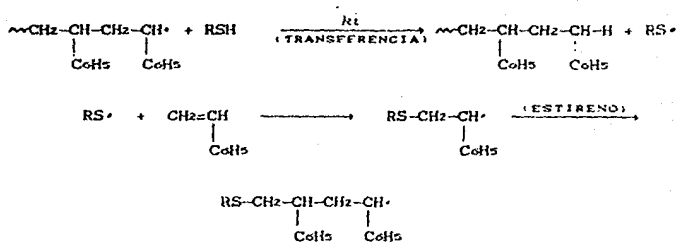
#### Agentes de transferencia.-

Ciertos compuestos presentes en el sistema de reacción, pueden modificar (7) el proceso de polimerización ocasionando la terminación de una cadena de polímero en crecimiento con la iniciación simultánea de otra. Estos compuestos se conocen como "agentes de transferencia".

Cuando se emplea uno de estos compuestos, la rapidez de polimerización no se afecta, puesto que se reemplaza una reacción de cadena por otra, disminuyendo el número de pasos propagadores de la cadena y con esto, el peso molecular promedio del polímero.

En la polimerización del estireno por radicales libres, el ter-dodecilmercaptano actúa como un agente de transferencia (12):





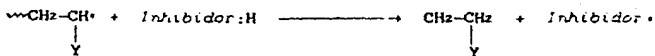
En esta reacción existe una competencia entre el agente de transferencia y el monómero por el centro activo en crecimiento. Se conoce como "constante de transferencia",  $K_t$  a la relación que existe entre las constantes de rapidez de transferencia y de polimerización:

$$K_t = \frac{k_t}{k_p} \quad \begin{array}{l} \text{(TRANSFERENCIA)} \\ \text{(POLIMERIZACIÓN)} \end{array} \quad \dots \text{ec. (2.11)}$$

y representa una medida de la efectividad del agente de transferencia para reducir el peso molecular de un polímero.

**Inhibidor.** -

Es un compuesto que reacciona con el centro activo en crecimiento generando otro centro activo que no es suficientemente reactivo para adicionarse al monómero, interrumpiéndose la reacción de polimerización:



Dentro de algunos compuestos que se comportan como inhibidores están las aminas y los fenoles.

## II.1.6 MEDIOS DE POLIMERIZACION:

Las técnicas o medios más comunes (3) usados para llevar a cabo las reacciones de polimerización son:

- a) Polimerización en masa.
- b) Polimerización en solución.
- c) Polimerización en emulsión.
- d) Polimerización en suspensión.

Cada medio de reacción se usa dependiendo de las características del monómero y de la aplicación que se le vaya a dar al polímero.

### *Polimerización en masa.-*

Este medio de reacción se usa para obtener polímeros de manera directa, generalmente en estado sólido con la forma de un molde deseado.

La polimerización del monómero en estado líquido se lleva a cabo en presencia de un iniciador y en ausencia de un disolvente, ayudada con el calor generado en la reacción. El medio de reacción se vuelve cada vez más viscoso a medida que avanza la reacción, dificultándose la agitación y el calentamiento uniforme en la mezcla, pudiéndose obtener el polímero en estado sólido.

Las reacciones de polimerización al ser muy exotérmicas producen aceleraciones que a veces toman carácter explosivo.

La polimerización en masa proporciona polímeros muy puros pero bastante polidispersos debido a la alta viscosidad presentada en el medio de reacción por la ausencia de un disolvente.

#### *Polimerización en solución.* -

Esta técnica permite realizar una reacción más regular que la polimerización en masa. El uso de un disolvente, el que se requiere en grandes cantidades, permite controlar la viscosidad del medio, facilitando un calentamiento y una agitación uniforme en la mezcla de reacción.

El polímero puede ser soluble en el disolvente o insoluble a partir de cierto grado de polimerización, causando su precipitación. En este último caso se obtienen polímeros con una buena homogeneidad.

Al final de la reacción de polimerización, el disolvente debe ser eliminado y recuperado cuidadosamente para evitar un alto costo de operación.

Este método limita la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente.

#### *Polimerización en emulsión.* -

Este medio de reacción tiene la ventaja de sustituir por agua los disolventes costosos utilizados como medio de dispersión.

El uso de agentes emulsificantes es requerido cuando los monómeros son insolubles o muy poco solubles en agua.

El iniciador usado en la polimerización debe ser soluble en agua, debido a que la etapa de iniciación se lleva a cabo en el medio acuoso y no en el interior o en la superficie de las gotas del monómero.

Al final de la polimerización se obtiene un látex, emulsión acuosa del polímero que se puede usar directamente en ciertas aplicaciones. El polímero sólido puede obtenerse en forma pulverulenta por la evaporación del látex.

La polimerización en emulsión tiene gran importancia para la preparación de ciertos elastómeros copolímeros de butadieno-estireno.

Este medio de reacción tiene la desventaja de proporcionar polímeros con un alto grado de impurezas difíciles de separar, que corresponden a los productos que facilitan la emulsión añadidos en grandes cantidades. Las impurezas se presentan como capas adsorbidas en las partículas del polímero que contienen una gran superficie específica.

#### Polimerización en suspensión. -

En esta técnica se usa agua como medio de reacción, en donde el monómero se dispersa formando gotitas relativamente gruesas (del orden del milímetro), usándose como únicos agentes auxiliares, un estabilizador que impide la coalescencia de las gotitas y un agente tensoactivo que regula su tamaño.

El iniciador empleado debe ser soluble en las gotas de monómero debido a que ahí se lleva a cabo la polimerización.

La reacción de polimerización en suspensión es similar a la polimerización en masa, solo que difieren en que la dispersión en la fase acuosa facilita la eliminación del calor desprendido. La viscosidad de las gotitas se incrementa hasta que se hacen sólidas.

El polímero obtenido se presenta en perlas fáciles de lavar las que retienen pocas impurezas debido a que tienen una superficie específica pequeña.

## II.1.7 HULE NATURAL.

Origen. -

El nombre de hule natural (13) es usado para identificar al polímero "cis-poliisopreno" que se obtiene del árbol "Hevea brasiliensis". Originalmente el árbol silvestre se encontró en el valle de Amazonas y durante la parte final del siglo XIX se plantó en tierras tropicales del lejano oriente y más tarde en Africa.

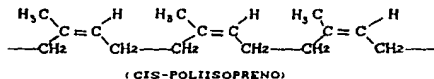
El hule se obtiene del árbol como fluido blanco lechoso o látex, que es una suspensión coloidal de hule en un líquido que contiene aproximadamente un 35% de hule siendo el resto proteínas, resinas, materiales orgánicos y principalmente agua.

Para aumentar la cantidad de hule obtenido de cada árbol se usan productos químicos que actúan como anticuagulantes, los que se aplican en la parte taladrada del árbol.

Propiedades físicas y químicas. -

El hule natural tiene una gravedad específica de 0.934 y es soluble en hidrocarburos aromáticos, alifáticos y en algunos hidrocarburos halogenados.

Químicamente el hule natural es el "cis-poliisopreno" y tiene una amplia distribución de pesos moleculares desde 100,000 hasta varios millones.



El hule crudo se descompone por el calor y es atacado por el oxígeno, cobre, manganeso y ozono. Fácilmente se hidrogena y

reacciona rápidamente con los halógenos.

Usos. -

El hule vulcanizado con agentes químicos como antioxidantes, antiozonantes, aceleradores y pigmentos reforzadores se usa en varios productos que requieren ciertas características flexibles y gran resistencia a la tensión como neumáticos para automóviles y aviones, bandas elásticas y guantes para cirujano. En forma de látex es usado como base para la fabricación de adhesivos.

Debido a que el hule natural presenta excelentes propiedades en altas y bajas temperaturas, muchos de sus productos son usados en zonas árticas y tropicales del mundo.

El hule natural no es adecuado para productos que están en contacto con nafta porque se hincha, como el caso de las mangueras para gasolina.



## II.1.8 HULES SINTETICOS.

Los hules sintéticos son materiales de alto peso molecular (13) que tienen características elásticas similares a las del hule natural y difieren en cuanto a composición química. Correctamente estos compuestos deben llamarse elastómeros sintéticos, pero desde que se comercializaron fueron conocidos popularmente como hules.

Varios hules sintéticos se desarrollaron por el año de 1940 con la finalidad de encontrar materiales con propiedades elásticas que tuvieran aplicación donde el hule natural era inadecuado. Ninguno de estos hules desarrollados tuvieron éxito en la industria del hule, sino hasta la segunda guerra mundial, época en la que se desarrollaron varios hules que sustituyeron al hule natural.

Actualmente varias formulaciones de hule son producidas principalmente para la producción de neumáticos y muchos otros objetos en menor escala con características elásticas.

Las formulaciones de hule más importantes son las siguientes:

### a) Hule estireno-butadieno.-

La familia de los hules SBR (Styrene-Butadiene Rubber) incluye varias formulaciones con diferente cantidad de cada monómero. Los hules con una relación arriba del 50% para estireno generalmente presentan más propiedades plásticas que elastoméricas. Las formulaciones de SBR más empleadas son aquellas que contienen aproximadamente un 25% de estireno.

Usos: La principal aplicación del SBR es en la fabricación de neumáticos, aunque también se usa en menor escala en la industria del calzado, en productos de hule espuma, tubos y mangueras de hule, hule esponja, adhesivos, pinturas y aislantes de cables.

b) Hule butilo.-

Este hule es conocido como IIR, (Isobutylene-Isoprene Rubber), cuyas formulaciones de hule contienen solamente de 0.5 a 2.5 % en mol de isopreno, con la finalidad de obtener un hule con suficiente insaturación que lo permita ser vulcanizable.

Usos: El hule butilo es usado principalmente en la fabricación de cámaras de llantas. Este hule presenta características que lo hacen particularmente útil en aplicaciones donde se requiere eliminar vibraciones como en los soportes de motores. También es usado en menor cantidad para la fabricación de sellos, adhesivos y mangueras.

c) Hule etileno-propileno.-

Este hule es conocido como EPR (Ethylene-Propylene Rubber), y es un material que está limitado en cuanto a su uso, debido a su dificultad que presenta para vulcanizar. Presenta buenas propiedades mecánicas y elásticas además muestra gran resistencia al ozono, al calor y al ataque químico.

Usos: Este hule es comúnmente usado en partes automotrices, mangueras, pisos de llanta, calzado, aislantes de cables y sellos.

d) Hule acrilonitrilo-butadieno.-

Los hules NBR son comúnmente conocidos como nitrilos. Presentan una gran variedad de formulaciones en cuanto a la relación de acrilonitrilo-butadieno desde 15:85 hasta 50:50, los que comercialmente son disponibles como hules secos o como látex. Estos hules presentan gran resistencia a los solventes, propiedad que incrementa con el contenido de acrilonitrilo. La flexibilidad a baja temperatura decrece con el aumento del contenido de nitrilos.

Usos: Se usa en la fabricación de mangueras que manejan gasolina o aceites. La mezcla de este hule con policloruro de vinilo es usada en aislantes eléctricos resistentes a los solventes.

e) *Hule neopreno.-*

Este nombre es usado para designar la familia de los hules secos y de látex preparados de la polimerización del cloropreno, obteniéndose dos clases de productos principalmente: el neopreno con bajo contenido de azufre (hasta 2%), que es de alto peso molecular y el neopreno polimerizado con mercaptanos los que son usados para obtener un compuesto de bajo peso molecular.

El neopreno presenta resistencia a los solventes y a las altas temperaturas. El cloro contenido en la estructura del hule, desactiva los dobles enlaces "carbono-carbono", presentando menos sensibilidad al ataque del ozono.

*Usos: Se usa en aplicaciones automotrices, látex, aislantes de cables, mangueras, adhesivos, sellos y calzado.*

f) *Poliuretanos.-*

Constituye una amplia familia de polímeros, desde varios elastómeros suaves hasta plásticos totalmente rígidos. Estos materiales son conocidos como uretanos. Uno de estos compuestos con características plásticas es el polietileno clorosulfonado conocido como Hypalon, el que es obtenido del polietileno tratado con dióxido de azufre y cloro para introducir aproximadamente 1.3% de azufre y 29% de cloro dentro del polímero.

*Usos: Estos compuestos presentan una gran resistencia a la oxidación y al ozono por lo que son frecuentemente usados en productos que se exponen al medio ambiente.*

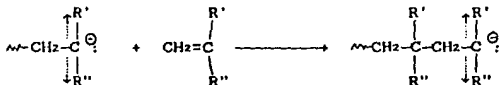
## II.2 POLIMERIZACION ANIONICA.-

### II.2.1 GENERALIDADES.

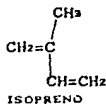
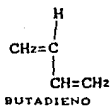
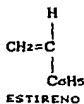
La polimerización aniónica procede por la adición de ciertos monómeros a centros activos que tienen una carga total o parcialmente negativa (14). Estos centros activos son regenerados en cada etapa cuando la cadena del polímero está en crecimiento.

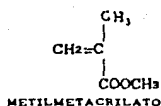
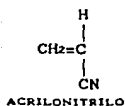
En la mayoría de los casos el extremo de la cadena cargada negativamente está asociada con un catión de un metal alcalino o alcalinotérreo (15).

Los monómeros usados en la polimerización aniónica son principalmente aquellos compuestos de tipo vinílico con sustituyentes que pueden estabilizar la carga negativa cuando el monómero es incorporado en el centro activo:



R' y/o R'' son grupos que atraen electrones o funciones insaturadas que pueden estabilizar una carga negativa por resonancia o inducción (14). Los grupos funcionales típicos que permiten la polimerización aniónica de un monómero son: -CN, -CO<sub>2</sub>R, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y -CH=CH<sub>2</sub>. Algunos de los monómeros de este tipo son: estireno, butadieno, isopreno (15), acrilonitrilo y metilmetacrilato (10):





Los monómeros simples tales como el etileno y propileno no son convenientes para polimerizarse por sistemas aniónicos debido a que se obtienen polímeros de bajo peso molecular (15).

Los monómeros vinílicos que contienen sustituyentes polares son poco usados, debido a que la alta reactividad del carbanión tiende a producir reacciones laterales con estos sustituyentes, provocando una disminución del iniciador necesario para formar las cadenas del polímero en crecimiento.

La polimerización aniónica no se limita solo a monómeros de tipo vinílico (7), sino que también puede llevarse a cabo con monómeros cíclicos tales como el óxido de etileno, sulfuro de propileno, lactonas y aldehídos (15):

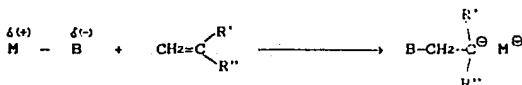


## II.2.2 INICIACION.

La iniciación de centros activos en la polimerización aniónica puede llevarse a cabo mediante (4):

- Iniciación nucleofílica.
- Transferencia de electrón.

La iniciación nucleofílica, involucra la adición del monómero a un nucleófilo o base ( $B:\ominus$ ):



$\delta(+)$   $\delta(-)$

M B, puede ser uno de los siguientes compuestos de un metal alcalino o alcalinotérreo con carácter covalente o iónico (14): amida, alcóxido, alquilo, arilo, hidróxido, cianuro o amina (4).

El iniciador que se requiere para polimerizar a un monómero dado, se selecciona en base a la reactividad de este último hacia el ataque nucleofílico. Esta reactividad aumenta con la facilidad del o de los grupos sustituyentes que tiene el monómero para estabilizar la carga negativa del carbanión. En el caso de monómeros que tienen sustituyentes relativamente débiles para jalar electrones tales como el estireno y butadieno, se requieren nucleófilos muy fuertes como el ión amida o el carbanión alquilo. Por el contrario cuando un monómero tiene sustituyentes relativamente fuertes para jalar electrones como el acrilonitrilo o metilmetacrilato, el uso de nucleófilos débiles tal como el ión alcóxido puede llevar a cabo la polimerización de estos monómeros.

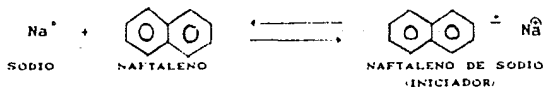
Para monómeros de tipo vinílico (15), los alquililitos son los

iniciadores más empleados industrialmente, debido a su fácil obtención y por tener la ventaja de ser solubles en disolventes orgánicos. Los compuestos alquilo o arilo de otros metales alcalinos tienen la desventaja de ser poco solubles en estos disolventes.

La iniciación de monómeros cíclicos puede realizarse con bases muy débiles, aunque los alcóxidos de metales alcalinos son los más frecuentemente usados.

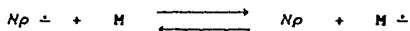
Los disolventes usados en la polimerización aniónica están muy restringidos a hidrocarburos y éteres. Los compuestos halogenados, ésteres, cetonas, y alcoholes son excluidos porque pueden reaccionar con los centros activos. Generalmente se usan como disolventes el tetrahidrofurano (THF) y otros éteres cíclicos.

La iniciación por transferencia de electrón, se lleva a cabo en disolventes polares con la presencia de un iniciador de tipo radical aniónico, el cual en la mayoría de los casos se obtiene como un producto de la reacción entre un hidrocarburo policíclico y un metal alcalino o alcalinotérreo. Los radicales aniónicos se forman en este caso, por la transferencia de un electrón del metal alcalino al anillo aromático del compuesto cíclico. Estos radicales presentan un electrón desapareado y también una carga formal negativa, indicada por el símbolo  $\ominus$ . El naftaleno de sodio (Np), es uno de los iniciadores más comúnmente empleados en estos sistemas de reacción:

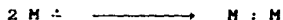


Estos compuestos solamente son estables en solventes polares, donde se estabilizan por grandes fuerzas de solvatación entre el catión y el disolvente.

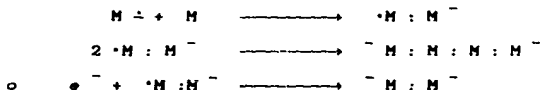
Los radicales aniónicos actúan por la transferencia de un electrón al monómero para formar un nuevo radical:



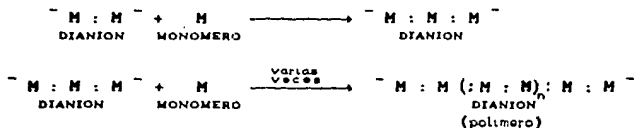
Debido a que la afinidad electrónica del monómero es frecuentemente menor que la del hidrocarburo policíclico, el equilibrio tiende a desplazarse hacia la izquierda. Sin embargo la iniciación de la cadena se realiza porque  $M \cdot$  dimeriza rápidamente:



o puede reaccionar con otro monómero:



A diferencia de la polimerización iniciada con un agente nucleofílico, la polimerización llevada a cabo por transferencia de electrón se efectúa por ambos extremos de la cadena, de la siguiente forma:





### II.2.3 TERMINACION.

Varios sistemas de polimerización aniónica (4) especialmente los de monómeros no polares como: estireno y 1,3-butadieno, se llevan a cabo bajo ciertas condiciones (*alto grado de pureza y uso de disolvente inerte*) en donde no hay una reacción efectiva de terminación. De esta manera los centros aniónicos en propagación permanecen activos aún después de que todo el monómero ha reaccionado, debido a que no ocurre la transferencia de un protón, u otra especie positiva del disolvente, obteniéndose lo que se conoce como "polimero vivo", el que es capaz de reaccionar con cargas adicionales de monómero.

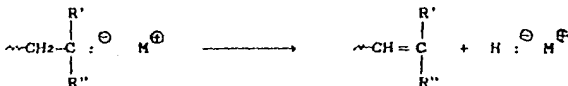
La polimerización "sin etapa de terminación" del estireno y de varios dienos se inicia con compuestos de alquilitio en un disolvente que es inactivo a la transferencia de cadena como: tetrahydrofurano, hexano, ciclohexano o benceno (15).

La polimerización aniónica normalmente se realiza bajo condiciones de alto vacío (4) o en atmósfera inerte (*como nitrógeno de alta pureza*) con reactivos rigurosamente purificados y secos, debido a que pequeñas cantidades de impurezas presentes en el medio pueden actuar como venenos de la reacción provocando la terminación de esta. El oxígeno y dióxido de carbono de la atmósfera se adiciona a los carbaniones para formar "peroxi" y "carboxi" aniones, los que no son lo suficientemente reactivos para continuar la propagación de la cadena. Cualquier cantidad de agua o humedad presente en el sistema de reacción termina con los carbaniones en propagación por la transferencia de un protón:



El ión hidroxilo no es lo suficientemente nucleófilo para reiniciar la polimerización, terminándose la cinética de esa cadena.

En ausencia de agentes terminantes, la concentración de los centros aniónicos en la solución de "polímero vivo" decrecen muy lentamente, ocurriendo la etapa de terminación sobre un periodo de días o semanas con la eliminación de hidrógeno:



La técnica de polimerización sin terminación, tiene una gran aplicación práctica para la obtención de copolímeros en bloque (7) y de polímeros con una gran variedad de grupos terminales. Normalmente los "polímeros vivos" son terminados por la adición de agua o alcohol (4) al sistema después de haberse agotado todo el monómero.

La polimerización aniónica de monómeros polares, tiene la desventaja de presentar reacciones laterales de terminación que están en competencia con las reacciones de iniciación y propagación debido a que los sustituyentes polares que contienen los monómeros son reactivos hacia los nucleófilos, obteniéndose un polímero de estructuras complejas.

#### II.2.4 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN SIN TERMINACIÓN.

En sistemas de polimerización aniónica donde la rapidez de iniciación es muy grande comparada con la rapidez de propagación y además no se presenta la etapa de terminación, se puede expresar la rapidez de polimerización (4) como:

$$R_{pr} = k_{pr} \cdot C_m \cdot C_m^- \quad \text{ec. (2.12)}$$

Donde:  $R_{pr}$ , rapidez instantánea de propagación.  
 $k_{pr}$ , constante de rapidez de propagación.  
 $C_m^-$ , concentración total de centros activos.  
 $C_m$ , concentración de monómero.

En este caso, en donde no hay agentes terminantes en el medio y la iniciación es relativamente rápida respecto a la propagación, la concentración total de centros activos  $C_m^-$  corresponde a la concentración de iniciador usado.

La cinética de reacción para la polimerización de un cierto tipo de monómero es afectada por la naturaleza del disolvente y del iniciador usados. Por lo general la polimerización es muy rápida en solventes polares como el tetrahidrofurano.

## II.2.5 GRADO DE POLIMERIZACION.

El grado de polimerización promedio en número para un "polímero vivo" (4) está dado por la relación de concentraciones de monómero y de centros aniónicos vivos (extremos activos de la cadena):

$$\overline{DP}_n = \frac{C_m}{C_m^-} \quad \text{ec. (2.13)}$$

Donde:  $\overline{DP}_n$ , grado de polimerización promedio en número.  
 $C_m^-$ , concentración de centros aniónicos vivos.  
 $C_m$ , concentración de monómero.

Para la situación en donde todo el iniciador ( $i_n$ ) se convierte en centros aniónicos en propagación, el grado de polimerización promedio en número puede expresarse de las siguientes maneras, dependiendo del tipo de iniciación usado en la polimerización:

a) *Transferencia de electrón.* -

Para la polimerización iniciada por "transferencia de electrón", en donde cada molécula final de polímero se forma a partir de dos moléculas de iniciador (propagación dianiónica de las especies), el grado de polimerización promedio en número está dado por:

$$\overline{DP}_n = \frac{2 * C_m}{C_{i_n}} \quad \text{ec. (2.14)}$$

y el peso molecular promedio en número,  $\overline{M}_n$  por:

$$\overline{M}_n = \frac{2 * g_m}{g_{i_n} * M_{i_n}} \quad \text{ec. (2.15)}$$

Donde:  $C_{i_n}$ , concentración de iniciador.  
 $g_m$ , masa de monómero.  
 $g_{i_n}$ , masa de iniciador.  
 $M_{i_n}$ , peso molecular del iniciador.

b) *Nucleofílica.* -

Cuando la etapa de iniciación se lleva a cabo con un "nucleófilo", en donde cada molécula final de polímero se origina con una molécula de iniciador (*propagación monoaniónica de las especies*), el grado de polimerización promedio en número se expresa como:

$$\overline{DP}_n = \frac{C_m}{C_i n} \quad \text{ec. (2.16)}$$

y el peso molecular promedio en número  $\overline{M}_n$ , como:

$$\overline{M}_n = \frac{\delta_m}{\delta_{in} \cdot n \cdot M_{in}} \quad \text{ec. (2.17)}$$

Bajo ciertas condiciones en donde la etapa de terminación no se presenta en la polimerización, se puede obtener un polímero esencialmente monodisperso, es decir  $\overline{M}_n \cong \overline{M}_w$ . Estas condiciones son:

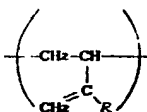
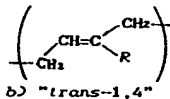
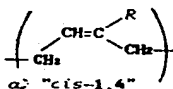
- a) *Mezclado eficiente durante la polimerización.*
- b) *Depropagación (transferencia de cadena) lenta comparada con la propagación.*
- c) *Iniciación rápida comparada con la propagación. Para que todos los centros activos empiecen a propagarse casi al mismo tiempo y las moléculas de polímero obtenidas estén cerca de la misma longitud de la cadena.*

Los polímeros obtenidos en este caso presentan una distribución de pesos moleculares muy angosta con valores de polidispersidad " $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ " cercanos a la unidad.

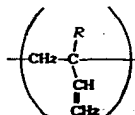
La técnica de polimerización "viva", es un método único que ofrece la posibilidad de sintetizar polímeros con pesos moleculares conocidos y bien definidos.

## II.2.6 MICROESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS DIENOS.

La polimerización aniónica frecuentemente ofrece la posibilidad de controlar la estructura del polímero (15) bajo ciertas condiciones homogéneas de reacción. Los monómeros del tipo "1,3 dienos", presentan cuatro maneras posibles de incorporación:

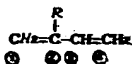


c) "3,4"



d) "1,2"

representando al monómero dieno como:



Donde: R: puede ser H o cualquier grupo funcional.

Cuando el monómero es butadieno las estructuras "3,4" y "1,2" son idénticas, pero en los otros casos estas estructuras frecuentemente se clasifican juntas y se denominan como "insaturación vinílica".

La polimerización de todos los monómeros "dienes" iniciada con compuestos de litio en solventes no polares producen polímeros donde predomina la estructura "1,4", pero solo en el isopreno la mayor parte de esta se presenta en la forma "cis". Los derivados de los otros metales alcalinos bajo las mismas condiciones producen

polímeros que tienen apreciables cantidades de insaturación vinílica. Todos los metales alcalinos y sus compuestos en solventes polares como el THF, dioxano y éter proporcionan polímeros con alta insaturación vinílica. En cualquiera de los dos tipos de solvente, los compuestos de litio son los que producen polímeros con alta pureza en su estructura ("1,4" en solventes no polares e "insaturación vinílica" en solventes polares). En la tabla (2.2-1) se presenta la microestructura de algunos polímeros.

TABLA(2.2-1).- Microestructura del polibutadieno y polisopreno producida bajo diferentes condiciones.

Condiciones de polimerización			Microestructura			
Monómero	Solvente	Iniciador	Cis	Trans	1,2	3,4
Butadieno	Hexano	Li a 20°C	0.68	0.28	0.04	-
Butadieno	THF	Li a 0°C	0.06	0.06	0.88	-
Butadieno	THF	Na a 0°C	0.06	0.14	0.80	-
Isopreno	Ciclohexano	Li a 30°C	0.94	0.01	-	0.05
Isopreno	THF	Li a 30°C	--	0.12	0.29	0.59

(Ref.- Mark, Herman F., "Encyclopedia of polymer science and engineering", Board, U.S.A., vol.2, 1985, pag.28.)

Cuando la polimerización se realiza a elevadas temperaturas puede favorecerse la apertura de los dobles enlaces que contienen las cadenas de polímero en crecimiento para formar radicales libres, los que tienen posibilidad de reaccionar con un doble enlace de alguna cadena vecina, provocando que en lugar de formarse polímeros de tipo lineales, sean tridimensionales de muy elevado peso molecular con estructura desordenada y microestructura no controlada, que le proporcionan ciertas propiedades que no son deseadas en el polímero, como gran insolubilidad y dureza.

## CAPITULO III.- DESARROLLO DEL MODELO MATEMATICO.

### III.1 DEFINICION DEL SISTEMA.-

La reacción de polimerización en solución llevada a cabo en un sistema homogéneo de tipo batch o discontinuo, se requiere principalmente para la obtención de polímeros que presentan una baja polidispersidad (valores de  $I$  cercanos a la unidad) o una curva de distribución de pesos moleculares muy cerrada. Fig (3.1).

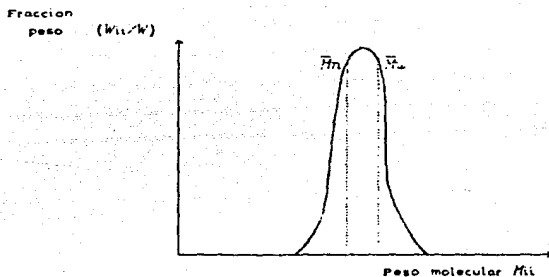


Fig. (3.1).- Curva de distribución de pesos moleculares cerrada de un polímero con baja polidispersidad.

Esta característica de baja polidispersidad, le proporciona al hule ciertas propiedades que son requeridas para la fabricación de productos con aplicaciones específicas en el mercado.

Uno de los factores importantes que debe tomarse en cuenta para la operación del reactor en la obtención de un hule con reacción de



tipo exotérmica, es el calor que se genera durante esta (calor de polimerización). La necesidad de retirar cantidades considerables de este calor generado para evitar rebasar el límite de temperatura preestablecido y no obtener un producto fuera de especificaciones, implica el uso de un sistema de enfriamiento en un momento dado de la reacción, con el conocimiento de que la transferencia del calor se dificulta cuando se tienen altas viscosidades, que disminuyen enormemente el coeficiente global de transferencia de calor. El tipo de sistema de enfriamiento más comúnmente usado en la industria es el de tubos verticales o serpentín, porque proporcionan grandes áreas de transferencia de calor, donde generalmente se circula agua como fluido de enfriamiento, por su fácil disponibilidad y bajo costo.

La agitación es necesaria para el mezclado de la masa de reacción, pues le proporciona a esta características de uniformidad en relación a temperatura y composición. Además provoca turbulencia en el medio que facilita la transferencia de calor.

El sistema a definir en este trabajo corresponde a un reactor batch agitado que opera en una fase líquida homogénea y tiene acoplado un sistema de enfriamiento con arreglo de tubos (tubos verticales o serpentín). Fig.(1.2).

Para poder simular el comportamiento cinético-térmico del sistema definido, se requiere:

- a) Plantear las ecuaciones matemáticas (modelo matemático) que representen de una manera sencilla el fenómeno global del sistema, mediante las expresiones de conservación de materia y energía. El uso de ciertas consideraciones justificadas pueden ayudar a simplificar algunas de estas ecuaciones.
- b) Resolución simultánea de las ecuaciones planteadas en el modelo, que deben aplicarse a un sistema en particular, usando: la cinética de reacción correspondiente al caso del polímero requerido, las condiciones de operación y las dimensiones del equipo global.

### III.2 BALANCE DE MATERIA. -

La expresión general de conservación de la materia (en moles) para una especie "i" del sistema de reacción, está dada por:

$$\text{Entrada especie } i + \text{Generación especie } i = \text{Salida especie } i + \text{Acumulación especie } i \quad \dots \text{ex. (3-1)}$$

Para un reactor batch donde no existe entrada ni salida de materiales en el sistema de reacción, la expresión (3-1) se simplifica a:

$$\text{Generación especie } i = \text{Acumulación especie } i \quad \dots \text{ex. (3-2)}$$

que matemáticamente puede expresarse como:

$$R_i = V_R = - \frac{d(C_i \cdot V_R)}{dt} \quad \dots \text{ec. (3.1)}$$

Donde:  $C_i$ , concentración molar de la especie i.

$R_i$ , rapidez de aparición o desaparición según el caso en que la especie sea producto o reactivo respectivamente.

$t$ , tiempo.

$V_R$ , volumen de la mezcla de reacción.

Debido a que el sistema de reacción se lleva a cabo en fase líquida se puede considerar que los cambios de densidad a lo largo de la polimerización son despreciables, permaneciendo constante el volumen de reacción, de tal forma que:

$$R_i = - \frac{dC_i}{dt} \quad \dots \text{ec. (3.2)}$$

Realizando un balance estequiométrico de la especie "i" como reactivo, se tiene que su concentración en cualquier tiempo está dada por:

$$C_i = C_{i0} - X = C_{i0} \quad \dots ec. (3.3)$$

Donde:  $C_{i0}$ , concentración inicial de la especie "i".  
 $X$ , conversión fraccional.

derivando la ecuación (3.3) con respecto a la conversión fraccional  $X$ , se obtiene:

$$\frac{dC_i}{dX} = - C_{i0} \quad \dots ec. (3.4)$$

despejando  $dC_i$  de la ecuación (3.4) y substituyendola en la ecuación (3.2), se obtiene:

$$R_i = + C_{i0} \frac{dX}{dt} \quad \dots ec. (3.5)$$

### III.3 BALANCE DE ENERGIA.-

La expresión general del balance de energía es la siguiente:

$$\begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{entrada} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{generada} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{intercambiada} \\ \text{con alrededores} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{salida} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{acumulada} \end{array}$$

...ex. (3-3)

Realizando el balance de energía para el sistema definido, implica usar la expresión (3-3) en un reactor batch que opera a régimen "no adiabático-no isotérmico" (debido a que hay transferencia de calor hacia los tubos del sistema de enfriamiento y porque la temperatura no permanece constante) y en el sistema de enfriamiento:

a) Reactor batch (no adiabático-no isotérmico).-

Para un reactor batch la expresión (3-3) se reduce a:

$$\begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{generada} \end{array} + \begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{intercambiada} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Energía} \\ \text{acumulada} \end{array} \quad \dots \text{ex. (3-4)}$$

Considerando que únicamente hay transferencia de calor hacia el sistema de enfriamiento, despreciándose cualquier pérdida de este hacia las paredes del recipiente (Fig.(3.2)), la expresión (3-3) puede expresarse como:

$$-\Delta H_r \cdot R_i \cdot V_R - U_o \cdot A_t \cdot (T - \bar{T}_e) = M \cdot C_{pm} \cdot \frac{dT}{dt} \quad \dots \text{ec. (3.6)}$$

Donde:  $A_t$ , área total de transferencia de calor.  
 $C_{pm}$ , capacidad calorífica de la mezcla de reacción.  
 $M$ , masa total de reacción.  
 $R_i$ , rapidez de reacción.  
 $T$ , temperatura del reactor.

$t$ , tiempo  
 $\bar{T}_e$ , temperatura promedio del fluido de enfriamiento en el tubo.  
 $U_0$ , coeficiente global de transferencia de calor.  
 $V_R$ , volumen de reacción.  
 $\Delta H_R$ , calor de reacción.

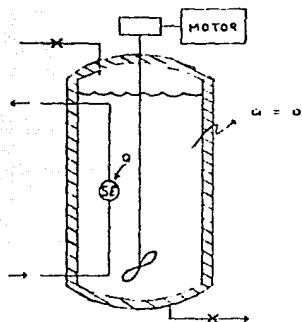


Fig. (3.2).- Reactor batch operado a régimen "no adiabático, no isotérmico" (S.E.: sistema de enfriamiento tipo arreglo de tubos).

**b) Sistema de enfriamiento (tipo arreglo de tubos).-**

Para realizar el balance de energía en el sistema de enfriamiento deben de considerarse dos casos: cuando si se usa el sistema de enfriamiento (fluido de enfriamiento en circulación dentro de los tubos en forma estable) y cuando no se usa (fluido estancado dentro de los tubos). Esto se debe a que el funcionamiento de este equipo acoplado al reactor puede no programarse desde el inicio de la reacción.

Debido a que en la operación donde si se usa sistema de enfriamiento se van a manejar altas velocidades del fluido dentro del tubo (régimen turbulento), se puede considerar que el perfil de velocidad dentro de este es de tipo "pistón ideal". Fig. (3.3).

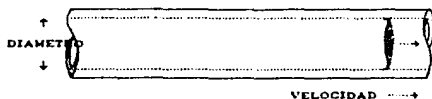


Fig.(3.3).- Distribución de velocidad en flujo turbulento. Perfil de tipo "pistón ideal".

Al tratarse de un solo compuesto y no llevarse a cabo una reacción química dentro del tubo, se puede considerar también que el fluido se desplaza en la forma de pequeños elementos independientes de volumen los que son homogéneos en relación a sus propiedades y temperatura. La temperatura de cada elemento de volumen varía conforme avanza la reacción en el reactor (en función del tiempo) y también a medida que cada uno de estos elementos se desplazan a lo largo del tubo (en función de la longitud), siendo la única forma de transferencia de calor a considerar la existente entre la masa de reacción y cada elemento de volumen de fluido. Cualquier otro tipo posible de transferencia de calor como la que pudiera haber entre elementos de volumen vecinos o entre posiciones en el radio dentro de un elemento de volumen son despreciables, es decir no se está considerando "dispersión axial ni radial" de las propiedades y temperatura en el fluido de enfriamiento. Fig.(3.4).

Aplicando la expresión (3-3) a un segmento diferencial de volumen de un tubo del sistema de enfriamiento (Fig.(3.5)), se obtiene:

$$\text{Energía entrada} + \text{Energía intercambiada} = \text{Energía salida} + \text{Energía acumulada} \quad \dots \text{ex. (3-5)}$$

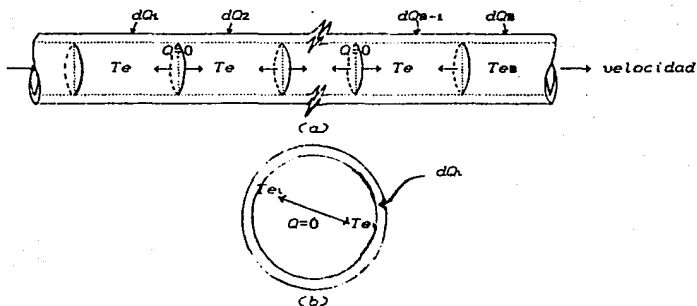


Fig. (3.4). - Elementos independientes de volumen donde no hay dispersión axial (a), ni dispersión radial (b) de las propiedades y temperatura.

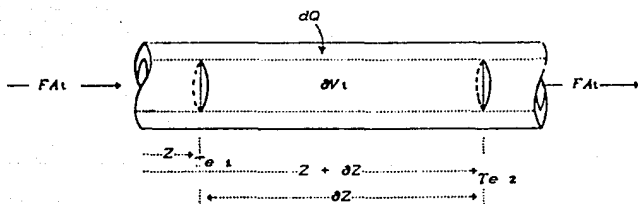


Fig. (3.5). - Elemento diferencial de volumen " $dV_1$ " de un tubo del sistema de enfriamiento.

Al considerar que en cada elemento diferencial de volumen las propiedades y temperatura del fluido son homogéneas en cada punto dentro de ese elemento, se puede escribir matemáticamente la expresión (3-5) como:

$$FA_t = C_{pt} \textcircled{1} \cdot T_e \textcircled{1} \Big|_z + U_o \cdot \partial A_t \cdot (T - T_e \textcircled{2}) = FA_t = C_{pt} \textcircled{2} \cdot T_e \textcircled{2} \Big|_{z+\partial z} + \partial V_t \cdot \rho_t \textcircled{3} \cdot C_{pt} \textcircled{3} \cdot \frac{\partial T_e \textcircled{3}}{\partial t} \quad \dots \text{ec. (3.7)}$$

- Donde:  $C_{pt}$ , capacidad calorífica del fluido de enfriamiento.  
 $FA_t$ , flujo másico del fluido de enfriamiento por cada tubo arreglado en paralelo.  
 $T$ , temperatura del reactor.  
 $T_e$ , temperatura del fluido de enfriamiento.  
 $U_o$ , coeficiente global de transferencia de calor.  
 $z$ , longitud.  
 $\partial A_t$ , área de transferencia de calor del elemento diferencial de volumen.  
 $\partial t$ , diferencial de tiempo.  
 $\partial V_t$ , elemento diferencial de volumen del fluido de enfriamiento.  
 $\partial z$ , diferencial de longitud.  
 $\rho_t$ , densidad del fluido de enfriamiento.

- Subíndices:  $\textcircled{1}$ , propiedad evaluada a las condiciones de entrada al elemento de volumen.  
 $\textcircled{2}$ , propiedad evaluada a las condiciones de salida del elemento de volumen.  
 $\textcircled{3}$ , propiedad evaluada a las condiciones del elemento de volumen.

El área de transferencia de calor del elemento diferencial de volumen está dado por:

$$\partial A_t = 2 \cdot \pi \cdot R_t \cdot \partial z \quad \dots \text{ec. (3.8)}$$

y el volumen del fluido contenido en ese elemento diferencial, es:



$$\delta V_1 = \pi * R_{ti}^2 * \delta Z \quad \dots \text{ec. (3.9)}$$

Donde:  $R_{te}$ , radio externo del tubo.  
 $R_{ti}$ , radio interno del tubo.  
 $\delta Z$ , elemento diferencial de la longitud del tubo.

Sustituyendo las ecuaciones (3.8) y (3.9) en la ecuación (3.7), se obtiene:

$$- F_{At} * \bar{C}_p \textcircled{1} \textcircled{2} * \frac{\partial T_e}{\partial Z} + U_o * 2 * \pi * R_{te} * (T - T_e \textcircled{3}) = \pi * R_{ti}^2 * \rho \textcircled{3} * C_p \textcircled{3} * \frac{\partial T_e \textcircled{3}}{\partial t} \quad \dots \text{ec. (3.10)}$$

Donde:  $\bar{C}_p \textcircled{1} \textcircled{2}$ , capacidad calorífica promedio entre el fluido de entrada y de salida del elemento de volumen.

Cuando no se usa sistema de enfriamiento, no hay término de entrada ni de salida en la expresión (3-5), debido a que no hay flujo del fluido de enfriamiento en los tubos (es decir  $F_{At}=0$ ), simplificandose la ecuación (3.10) a:

$$U_o * 2 * \pi * R_{te} * (T - T_e \textcircled{3}) = \pi * R_{ti}^2 * \rho \textcircled{3} * C_p \textcircled{3} * \frac{\partial T_e \textcircled{3}}{\partial t} \quad \dots \text{ec. (3.11)}$$

Debido a que la ecuación (3.11) constituye un caso particular de la ecuación (3.10) (cuando  $F_{At}=0$ ), su tratamiento de resolución se realizará dentro de esta última.

### III.4 RESOLUCION DEL MODELO. -

El modelo matemático desarrollado está constituido por dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden ( ec.(3.5) y ec.(3.6) ), y una ecuación diferencial parcial lineal de primer orden ( ec.(3.10) ), que para resolverse deben de integrarse simultáneamente. Las ecuaciones (3.5) y (3.6) en función del tiempo "t" (desde  $t=0$  hasta  $t =$  tiempo final de reacción, "TTR") y la ecuación (3.10) en función del tiempo "t" (desde  $t=0$  hasta  $t = TTR$  ) y de la longitud "Z" (desde  $Z=0$  hasta  $Z =$  longitud total del tubo, "LT").

Los resultados que se obtienen al integrar las ecuaciones anteriores, proporcionan los perfiles de temperatura en el reactor y la capacidad para retirar calor del sistema de enfriamiento a lo largo de la reacción.

Para resolver las ecuaciones diferenciales planteadas, se van a emplear los métodos numéricos: "Runge-Kutta de 4<sup>o</sup> orden" (usado en ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden) y "Diferencias Finitas, forma explícita" (usado en ecuaciones diferenciales parciales cuyo cálculo de la variable dependiente en un tiempo "t", solo depende de algunos valores de la variable dependiente en un tiempo anterior a "t").

La solución que se va a obtener al usar los métodos numéricos es aproximada (16) en relación a la solución exacta, debido a que el valor de cada variable dependiente en las ecuaciones diferenciales se va a calcular con una ecuación equivalente de tipo algebraico, sustituyéndose de esta forma funciones que contienen "variables continuas" por otras que contienen "variables discretas".

#### a) Método de Runge-Kutta. -

Aplicando los pasos del algoritmo de Runge-Kutta (16) al sistema de ecuaciones diferenciales definido, se obtiene:

1) Indicar el número de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden a resolver en forma simultánea, NE:

$$NE = 2, \text{ ecuaciones (3.5) y (3.6).}$$

2) Llevar cada ecuación de la forma diferencial "d" a la forma algebraica de incrementos "Δ" (forma aproximada):

ec.	Forma diferencial:	Forma algebraica:
(3.5)	$R_i = C_{i0} * \frac{dX}{dt}$	$R_i = C_{i0} * \frac{\Delta X}{\Delta t}$
(3.6)	$-\Delta H_r * R_i * V_R - U_0 * A * (T - \bar{T}_e) = M_t * C_{pm} * \frac{dT}{dt}$	$-\Delta H_r * R_i * V_R - U_0 * A * (T - \bar{T}_e) = M_t * C_{pm} * \frac{\Delta T}{\Delta t}$

3) Despejar en cada ecuación algebraica el incremento de la variable dependiente, para definir las funciones que se van a evaluar en el método:

$$\text{Función 1: } F[1] = \Delta X = \frac{R_i}{C_{i0}} * \Delta t \quad \dots \text{ec. (3.12)}$$

$$\text{Función 2: } F[2] = \Delta T = - \frac{(\Delta H_r * R_i * V_R + U_0 * A * (T - \bar{T}_e))}{M_t * C_{pm}} * \Delta t \quad \dots \text{ec. (3.13)}$$

En las ecuaciones (3.12) y (3.13) la rapidez de reacción "R<sub>i</sub>", debe de estar en función de la conversión "X" y de la temperatura en el reactor "T".

4) Determinar el valor del incremento de la variable independiente para usar de manera constante a lo largo de todo el método, seleccionando el número de pasos de integración, V:

$$\Delta t = \frac{V}{V} \quad \dots \text{ec. (3.14)}$$

Donde:  $TTR$ , tiempo total de reacción.  
 $V$ , número de incrementos en el tiempo (valor entero).  
 $\Delta t$ , incremento de tiempo.

Es de esperarse que a mayor número de pasos de integración usados en el método ( $\Delta t$  pequeños), mayor es el número de cálculos a realizar; pero los resultados obtenidos de esta manera tienden a ser más precisos y cercanos a los de la solución exacta desconocida (16).

5) Definir las condiciones iniciales de cada ecuación diferencial:

Se tiene que al inicio de la reacción la conversión de los reactivos a productos es "cero" y la temperatura del reactor corresponde a la temperatura en que se inicia la reacción " $T_0$ ", es decir:

ec.	Condiciones iniciales	
	Variable independiente	Variable dependiente
(3.5)	(tiempo) $t = 0$	(conversión) $X = X_0 = 0$
(3.6)	(tiempo) $t = 0$	(temperatura) $T = T_0$

6) Aplicar la fórmula de "Runge-Kutta 4° orden" (16) a las ecuaciones (3.12) y (3.13) en forma simultánea:

Conversión:

$$X_{j+1} = X_j + \frac{\Delta t}{6} * (K_{1,1} + 2 * K_{1,2} + 2 * K_{1,3} + K_{1,4}) \dots \text{ec. (3.15)}$$

Temperatura:

$$T_{j+1} = T_j + \frac{\Delta t}{6} * (K_{2,1} + 2 * K_{2,2} + 2 * K_{2,3} + K_{2,4}) \dots \text{ec. (3.16)}$$

Tiempo:

$$t_{j+1} = t_j + \Delta t$$

... ec. (3.17)

Donde:  $K_{R,s}$ , valor de cada derivada o pendiente de la función en el incremento de tiempo en análisis.

Subíndices:  $j$ , denota la posición en el tiempo al inicio de cada incremento:  $\Delta X$ ,  $\Delta T$  y  $\Delta t$  (toma el valor desde  $j=0$  hasta  $j = TTR / \Delta t$ ).

$j+1$ , denota la posición en el tiempo al final de cada incremento:  $\Delta X$ ,  $\Delta T$  y  $\Delta t$ .

$R$ , identifica a cada una de las funciones definidas.

$s$ , denota el orden o la corrección de la derivada  $K_{R,s}$  en el incremento de tiempo en análisis (toma el valor desde  $s=1$  hasta  $s=4$ ).

El cálculo de las variables " $K_{R,s}$ " en las ecuaciones (3.15) y (3.16) para cada incremento  $j,j+1$ , se realiza de la siguiente manera:

$$K_{1,1} = F[1] (t_j, X_j, T_j)$$

... ec. (3.18a)

$$K_{2,1} = F[2] (t_j, X_j, T_j)$$

... ec. (3.19a)

$$K_{1,2} = F[1] (t_j + 1/2 \Delta t, X_j + 1/2 \Delta t * K_{1,1}, T_j + 1/2 \Delta t * K_{2,1})$$

... ec. (3.18 b)

$$K_{2,2} = F[2] (t_j + 1/2 \Delta t, X_j + 1/2 \Delta t * K_{1,1}, T_j + 1/2 \Delta t * K_{2,1})$$

... ec. (3.19 b)

$$K_{1,3} = F[1] (t_j + 1/2 \Delta t, X_j + 1/2 \Delta t * K_{1,2}, T_j + 1/2 \Delta t * K_{2,2})$$

... ec. (3.18 c)

$$K_{2,3} = F[2] (t_j + 1/2 \Delta t, X_j + 1/2 \Delta t K_{1,2}, T_j + 1/2 \Delta t K_{2,2}) \quad \dots \text{ec. (3.19 c)}$$

$$K_{1,4} = F[1] (t_j + \Delta t, X_j + \Delta t K_{1,3}, T_j + \Delta t K_{2,3}) \quad \dots \text{ec. (3.18 d)}$$

$$K_{2,4} = F[2] (t_j + \Delta t, X_j + \Delta t K_{1,3}, T_j + \Delta t K_{2,3}) \quad \dots \text{ec. (3.19 b)}$$

El diagrama de flujo del método "Runge-Kutta 4° orden" para el caso general de "NE" ecuaciones diferenciales de primer grado se presenta en las páginas A-1 y A-2 del Apéndice A.

b) Método de Diferencias-Finitas forma explícita.-

Usando el método de Diferencias-Finitas forma explícita (17) en la ecuación (3.10), se puede obtener la distribución de temperaturas del fluido de enfriamiento dentro del tubo a lo largo de la reacción,  $T_e f(Z, t)$ .

Aplicando los pasos del método tenemos:

1) Indicar cuales son las variables independientes que están relacionadas en la ecuación diferencial:

Longitud,  $Z$  y tiempo,  $t$ .

2) Indicar cual es la variable dependiente:

Temperatura del fluido de enfriamiento dentro del tubo,  $T_e f(Z, t)$ .

3) Determinar la región de interés donde se va a aproximar la ecuación diferencial, fijando los intervalos de cada una de las variables independientes:

El intervalo de interés de la variable longitud,  $Z$  corresponde a la distancia real promedio de cada tubo conectado en paralelo,  $LT$  que proporciona una área efectiva para la transferencia de calor entre la mezcla de reacción y el fluido de enfriamiento. El

intervalo de la variable tiempo,  $t$  corresponde al tiempo en que se lleva a cabo la reacción,  $TTR$ . Fig. (3.6).

Variable Independiente	Intervalos
Longitud, $Z$	$0 \leq Z \leq LT$ (Longitud del tubo)
Tiempo, $t$	$0 \leq t \leq TTR$ (Tiempo de reacción)

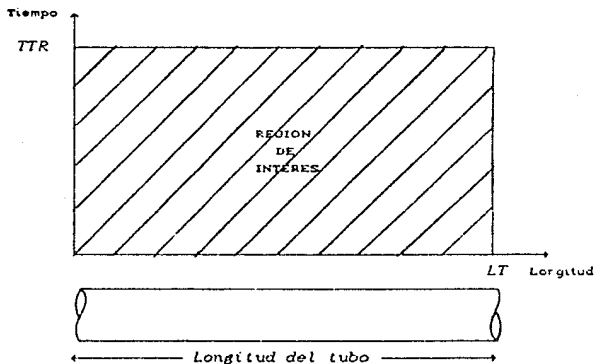


Fig. (3.6).- Región de interés para la aproximación de la ecuación diferencial parcial (ec. (3.10)), limitada por la longitud del tubo y el tiempo de reacción.

- 4) Establecer una red de puntos en la región de interés, fijando el incremento de cada variable independiente ( $\Delta Z$  y  $\Delta t$ ) con los que se define el espaciamiento en el enrejado, donde cada punto de este va a representar la aproximación de la variable dependiente: temperatura del fluido de enfriamiento en cada posición del tubo a lo largo del tiempo  $T_c(Z, t)$ . Fig. (3.7).

Los incrementos  $\Delta Z$  y  $\Delta t$  se consideraran constantes a lo largo

de todo el proceso de cálculo para su simplificación y además se van a relacionar con la velocidad del fluido dentro del tubo (aunque no todo el tiempo de reacción se use el sistema de enfriamiento), de manera que se ajuste el movimiento del fluido contenido en cada elemento de volumen definido con el incremento de tiempo, es decir que cuando se use el sistema de enfriamiento, el fluido va a desplazarse dentro del tubo un elemento de volumen por cada incremento de tiempo.

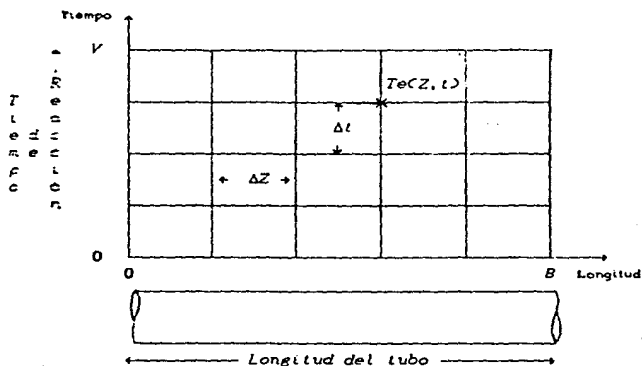


Fig. (3.7).- Red de puntos en la región de interés con incrementos constantes de longitud y tiempo.

Para fijar los incrementos  $\Delta Z$  y  $\Delta t$  se van a seguir los siguientes pasos:

- Seleccionar el número de incrementos en la longitud,  $B$ .
- Calcular el incremento de longitud  $\Delta Z$ :

$$\Delta Z = \frac{LT}{B} \quad \dots ec. (3.20)$$



Donde:  $B$ , número de incrementos en la longitud.  
 $LT$ , longitud promedio de cada tubo conectado en paralelo.  
 $\Delta Z$ , incremento de longitud.

- Con  $\Delta Z$  y la velocidad del fluido en cada tubo, calcular el incremento de tiempo,  $\Delta t$ :

$$\Delta t = \frac{\Delta Z}{Vel} \quad \dots ec.(3.21)$$

Donde:  $Vel$ , velocidad del fluido dentro de cada tubo conectado en paralelo.  
 $\Delta t$ , incremento de tiempo.

- Calcular el número de incrementos en el tiempo,  $V$ :

$$V = \text{Redondeo} \left( \frac{TTR}{\Delta t} \right) \quad \dots ec.(3.22)$$

Donde:  $TTR$ , tiempo total de reacción.  
 $V$ , número de incrementos en el tiempo (valor entero).

En la ecuación anterior se usa la función "redondeo" para forzar a que el valor de  $V$  sea de tipo entero.

Es de esperarse que entre más pequeño sea el valor de  $\Delta Z$  seleccionado para una velocidad dada, más pequeño también tenderá a ser el valor de  $\Delta t$ , implicando que la red en la región de interés sea más cerrada y que la solución obtenida se aproxime más a la solución exacta desconocida, pero con un mayor número de cálculos.

5) Indicar los subíndices que se van a emplear para identificar la ubicación de cada punto en el espacio del enrejado:

Variable Independiente	Subíndice	Rango
Longitud, $Z$	$l$	$0 \leq l \leq B$
Tiempo, $t$	$j$	$0 \leq j \leq V$

De manera que la temperatura del elemento de volumen correspondiente a la longitud  $l$  en el tiempo  $j$  está dado por:  $T_e(l, j)$ . Fig. (3.8).

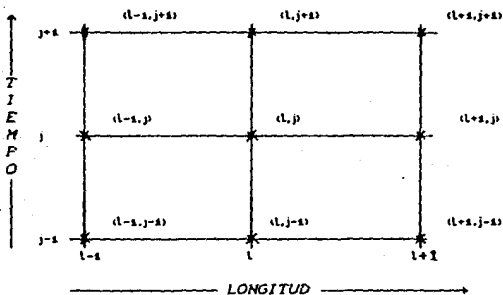


Fig. (3.8).- Punto en el enrejado  $(l, j)$  rodeado por puntos vecinos.

6) Definir las condiciones iniciales y las condiciones límites:

Para definir las condiciones iniciales, se necesita conocer el perfil de temperaturas del fluido de enfriamiento al inicio de la reacción ( $t=0$ ), es decir  $T_e(l, 0)$  para  $1 \leq l \leq B$ , el cual por simplicidad se va a considerar como constante e igual a la temperatura inicial de reacción,  $T_0$ :

$$T_e(l, 0) = T_0, \quad 1 \leq l \leq B \quad \dots \text{ec. (3.23)}$$

Esta consideración se basa en el siguiente fundamento:

Si se tomara en cuenta la dispersión axial de temperatura existente

entre los elementos inmóviles de volumen de fluido dentro del tubo, el calor que se llega a transferir por el área de flujo hacia el fluido frío que se encuentra a la entrada del tubo, es despreciable comparado con el calor que se transfiere hacia la pared del tubo que está en contacto con la mezcla de reacción, debido a que el área externa que proporciona el tubo es mucho mayor que su área de flujo. Por lo tanto el fluido contenido dentro del tubo tenderá a equilibrarse más fácilmente con la temperatura de la mezcla de reacción que con la del fluido a la entrada del tubo.

Las condiciones límites se definen conociendo la temperatura del fluido a la entrada del tubo ( $t=0$ ) del sistema de enfriamiento en todo el intervalo de tiempo ( $0 \leq t \leq V$ ). Fig. (3.9).

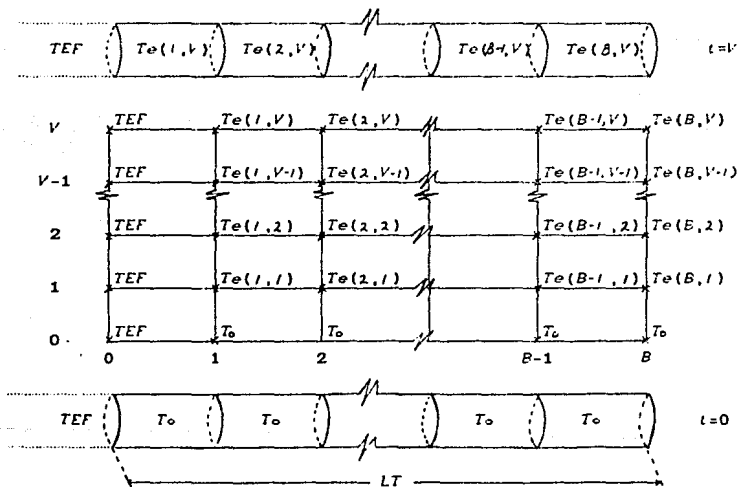


Fig.(3.9).- Condiciones iniciales y límites definidas en la región de interés.

Como se va a considerar que la temperatura de entrada del fluido de enfriamiento, TEF es constante a lo largo de toda la reacción, entonces:

$$T_{e(0,j)} = TEF, \quad 0 \leq j \leq V \dots \text{ec. (3.24)}$$

7) Aplicar la fórmula correspondiente según el método de Diferencias Finitas (17), a cada derivada parcial para obtener sus aproximaciones algebraicas:

Derivada parcial:	aproximación algebraica:	forma:	ec.
$\frac{\partial T_e}{\partial t}$	$\cong \frac{T_e(t,j+1) - T_e(t,j)}{\Delta t}$	hacia adelante	(3.25)
$\frac{\partial T_e}{\partial z}$	$\cong \frac{T_e(t,j) - T_e(t,j-1)}{\Delta z}$	hacia atras	(3.26)

Sustituyendo las ecuaciones (3.25) y (3.26) en la ecuación (3.10) y despejando la temperatura del fluido de enfriamiento correspondiente a la longitud  $l$  al final del incremento de tiempo  $j$ ,  $T_e(t,j+1)$  se obtiene:

$$T_e(t,j+1) = \left[ \frac{-FA_t \cdot \bar{C}_{pA} \cdot \psi \cdot (T_e(t,j) - T_e(t,j-1))}{n \cdot R t_1^2 \cdot \rho l \cdot C_{pI} \cdot \Delta z} + \frac{U_o \cdot 2 \cdot R t_0 \cdot (T - T_e(t,j))}{R t_1^2 \cdot \rho l \cdot C_{pI}} \right] \cdot \Delta t + T_e(t,j) \dots \text{ec. (3.27)}$$

Si el fluido de enfriamiento que se va a usar dentro del tubo no sufre cambios apreciables de volumen con la temperatura como es el caso del agua, entonces se puede considerar que la densidad del fluido va a ser constante e igual a la densidad del fluido de

entrada,  $\rho_{fo}$  de tal manera que:

$$Vel = \frac{FA_0}{\pi * R_{ti}^2 * \rho_{fo}} \quad \dots ec. (3.28)$$

Sustituyendo la ecuación (3.28) en la (3.27) y considerando también que  $\overline{Cp}(1-1,1) \cong Cp_1$ , se obtiene:

$$T_{e(i,j+1)} = \left[ \begin{aligned} & \frac{-Vel}{\Delta Z} * (T_{e(i,j)} - T_{e(i-1,j)}) \\ & + \frac{U_0 * 2 * R_{fo} * (T - T_{e(i,j)})}{R_{ti}^2 * \rho_{fo} * Cp_1} \end{aligned} \right] * \Delta t + T_{e(i,j)} \quad \dots ec. (3.29)$$

Usando la ecuación (3.21) en la (3.29) y simplificando términos se obtiene:

$$T_{e(i,j+1)} = T_{e(i,j)} + \left[ \frac{U_0 * 2 * R_{fo} * (T - T_{e(i,j)})}{R_{ti}^2 * \rho_{fo} * Cp_1} \right] * \Delta t \quad \dots ec. (3.30)$$

La ecuación anterior permitirá calcular la temperatura del fluido dentro de cada tubo del sistema de enfriamiento a lo largo de la reacción para el caso de operación del reactor cuando se usa el sistema de enfriamiento ( $Vel \neq 0$ ).

Si en la ecuación (3.29) la velocidad del fluido dentro de cada tubo es cero ( $Vel = 0$ ), entonces:

$$T_{e(i,j+1)} = T_{e(i,j)} + \left[ \frac{U_0 * 2 * R_{fo} * (T - T_{e(i,j)})}{R_{ti}^2 * \rho_{fo} * Cp_1} \right] * \Delta t \quad \dots ec. (3.31)$$

Correspondiendo esta última ecuación, al caso particular para el momento de operación del reactor cuando no se usa sistema de enfriamiento.

B) Aplicar la ecuación (3.30) o (3.31) según sea el caso de operación del reactor, para evaluar la variable  $T_{eff,j,u}$  en los puntos de cada rejilla en toda la región de interés, de tal forma que se evalúen todas las posiciones en la longitud  $l$  por cada posición en el tiempo  $t$ , empezando con la posición de tiempo  $j = 0$ .

### III.5 COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR. -

La rapidez con la que se transfiere el calor que se genera en el reactor durante la polimerización hacia el sistema de enfriamiento, está dado por el coeficiente global de transferencia de calor (18) cuyo cálculo se realiza con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{U_o} = \frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{io}} + R_d \quad \dots ec. (3.32)$$

Donde:  $h_{io}$ , coeficiente de transferencia de calor del lado del fluido de enfriamiento, referido al área externa del tubo, At.

$h_o$ , coeficiente de transferencia de calor del lado de la mezcla de reacción.

$R_d$ , Factor de obstrucción debido al incrustamiento.

$U_o$ , coeficiente global de transferencia de calor, referido al área externa del tubo, At.

Cada elemento de la ecuación anterior representa una resistencia individual a la transferencia de calor (19), que para el caso de un sistema de polimerización en solución, en donde se llegan a alcanzar altas viscosidades en el medio en algún momento de la reacción, (sobre todo cuando se manejan bajas relaciones de solvente-monomero) el valor de  $1/h_o$  tiende a ser muy grande comparado con los valores de  $1/h_{io}$  y de  $R_d$ , comportandose la mezcla de reacción como fluido controlante para la transferencia de calor. Fig. (3.10).

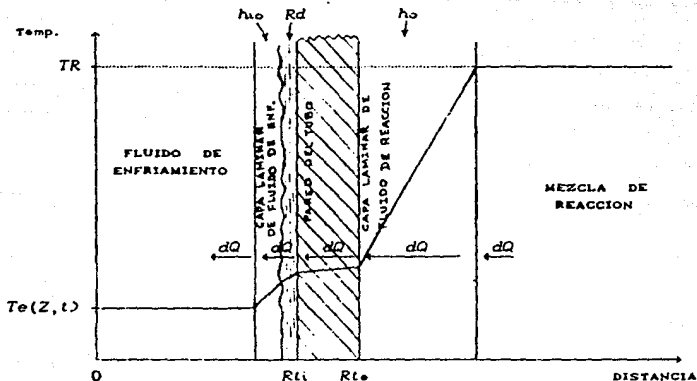


Fig. (3.10).- Perfil de temperatura dentro de un elemento de volumen en un tubo del sistema de enfriamiento, mostrándose la dirección del flujo de calor,  $dQ$  a través de cada una de las resistencias.

Considerando que el fluido usado en el sistema de enfriamiento solo contiene una pequeña cantidad de sustancias incrustantes (minerales y lodos), se puede despreciar el valor de  $R_d$ , simplificándose la ecuación (3.32) a:

$$U_o = \frac{1}{\frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{10}}} \quad \dots ec. (3.33)$$

En la ecuación anterior el cálculo del coeficiente de transferencia de calor del lado del reactor,  $h_o$  se va a referir a un líquido agitado en un tanque, y el coeficiente de transferencia de calor del lado del sistema de enfriamiento,  $h_{10}$  a un líquido contenido dentro



de un tubo.

Debido a que existe una variación en las propiedades tanto del fluido de enfriamiento como de la mezcla a lo largo de la reacción, el coeficiente global de transferencia de calor debe de evaluarse en función del tiempo (  $U_c f(t)$  ) para cada incremento  $\Delta t$ .

a) Coeficiente de transferencia de calor del lado de la mezcla de reacción,  $h_o$  -

El cálculo del coeficiente de transferencia de calor para fluidos de tipo polimérico es muy complejo (5) y está sujeto a grandes errores, porque tales fluidos son muy viscosos y frecuentemente se desvían de los de tipo "Newtoniano" en los que la mayoría de los cálculos y ecuaciones desarrolladas están basados.

Una forma práctica pero poco aproximada de evaluarlo, puede ser mediante el desarrollo de una correlación que prediga el comportamiento de la variación del coeficiente,  $h_o$  con la viscosidad del medio, a partir de valores reportados en la literatura para sistemas de polimerización similares.

Hicks y Gates (20) presentan algunos valores de coeficientes de película,  $h_o$  para un sistema de polimerización en solución llevado a cabo en un reactor batch agitado donde se alcanzan altas viscosidades. Estos valores están dentro del rango de coeficientes normalmente encontrados en estos sistemas de polimerización (5), que van de 5 a 30 BTU/hr ft<sup>2</sup> °F ( 406 a 2441 cal/min m<sup>2</sup> °C ).

En las páginas: B-1, B-2, B-3 y B-4 del Apéndice B se presenta el manejo de estos valores reportados, encontrándose que la tendencia al comportamiento lineal es de la forma:

$$\ln h_o = m \cdot \ln \mu_m + b \quad \dots \text{ec. (3.34)}$$

La correlación anterior se va a considerar que también funciona para bajas viscosidades, siendo  $m$  la pendiente que está dada por :

$$m = \frac{\ln h_{oo} - \ln h_{of}}{\ln \mu_{mo} - \ln \mu_{mf}} \quad \dots \text{ec. (3.35)}$$

y  $b$ , la ordenada al origen que refiriéndose a las condiciones iniciales, se obtiene:

$$b = \ln h_{oo} - m \cdot \ln \mu_{mo} \quad \dots \text{ec. (3.36)}$$

Donde:  $\mu_{mf}$ , viscosidad final de la mezcla de reacción.

$\mu_{mo}$ , viscosidad inicial de la mezcla de reacción.

$h_{of}$ , coeficiente de transferencia de calor de la mezcla al final de la reacción.

$h_{oo}$ , coeficiente de transferencia de calor de la mezcla al inicio de la reacción.

Sustituyendo las ecuaciones (3.35) y (3.36), en la ecuación (3.34) y despejando  $h_o$ , se obtiene:

$$h_o = \text{Exp} \left\{ \left( \frac{\ln h_{oo} - \ln h_{of}}{\ln \mu_{mo} - \ln \mu_{mf}} \right) \cdot (\ln \mu_m - \ln \mu_{mo}) + \ln h_{oo} \right\}$$

...ec. (3.37)

La ecuación anterior constituye la correlación obtenida, que permitirá evaluar el coeficiente  $h_0$  como una función de la viscosidad del medio,  $\mu_m$  siendo necesario conocer con anterioridad sus valores tanto al inicio como final de la reacción.

Para calcular el valor del coeficiente de transferencia de calor al inicio de la reacción,  $h_{00}$  se pueden usar las ecuaciones que se tienen desarrolladas para los fluidos de tipo "Newtoniano", debido a que el fluido inicialmente presenta una baja viscosidad y puede considerarse como tal.

Las ecuaciones desarrolladas están basadas en la forma general del número de Nusselt,  $Nu$  (18):

$$Nu = oc \cdot Re^{bc} \cdot Pr^{cc} \cdot Vis^{dc} \quad \dots ec. (3.38)$$

que aplicada a las condiciones iniciales de reacción para el caso de un recipiente cilíndrico provisto de agitación con sistema de enfriamiento tipo arreglo de tubos, se obtiene:

$$Nu = \frac{h_{00} \cdot 2 \cdot R_{t0}}{K_{tmo}} \quad (\text{Número de Nusselt}) \quad \dots ec. (3.39)$$

$$Re = \frac{\rho_{mo} \cdot V_A \cdot D_A^2}{\mu_{mo}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Número de Reynolds} \\ \text{para agitación} \end{array} \right\} \quad \dots ec. (3.40)$$

$$Pr = \frac{C_{pmo} \cdot \mu_{mo}}{K_{tmo}} \quad (\text{Número de Prandtl}) \quad \dots ec. (3.41)$$

$$Vis = \frac{\mu_{mo}}{\mu_{mvo}} \quad (\text{Relación de viscosidad}) \quad \dots ec. (3.42)$$

Donde:  $C_{pmo}$ , capacidad calorífica de la mezcla al inicio de la reacción.

$D_A$ , diámetro del agitador.

$K_{tmo}$ , conductividad térmica de la mezcla al inicio de la reacción.

$R_{te}$ , radio externo del tubo del sistema de enfriamiento.

$V_A$ , velocidad del agitador.

$\rho_{mo}$ , densidad de la mezcla al inicio de la reacción.

$\mu_{mo}$ , viscosidad de la mezcla al inicio de la reacción en el seno del reactor.

$\mu_{mvo}$ , viscosidad de la mezcla al inicio de la reacción en la pared del tubo.

$a_c$ ,  $b_c$ ,  $c_c$  y  $d_c$ , son constantes características del equipo en particular.

Debido a que al inicio de la reacción la viscosidad de la mezcla es pequeña y además todo el fluido se encuentra perfectamente mezclado (mezclado ideal), se puede considerar que la viscosidad en el seno del reactor es igual a la viscosidad en la pared de los tubos ( $\mu_{mo} = \mu_{mvo}$ ), simplificandose la ecuación (3.38) a:

$$Nu = a_c * Re^{b_c} * Pr^{c_c} \quad \dots ec. (3.43)$$

Olshue y Gretton (21) proponen la siguiente correlación en la forma de la ecuación (3.43), para el caso de sistema de enfriamiento tipo serpentín:

$$h_{oc} = 0.17 * \left( \frac{D_A}{D_R} \right)^{0.1} * \left( \frac{2 * R_{te}}{D_R} \right)^{0.5} * Re^{0.67} * Pr^{0.37} * \frac{K_{tmo}}{2 * R_{te}} \quad \dots ec. (3.44)$$

$$(400 < Re < 1.5 * 10^6)$$

Donde:  $D_R$ , diámetro del reactor.

Dunlap y Rushton (21) proponen la siguiente correlación para el caso de sistema de enfriamiento tipo tubos verticales:

$$h_{co} = 0.09 \left( \frac{D_A}{D_R} \right)^{0.99} \left( \frac{2}{T_b} \right)^{0.2} Re^{0.65} Pr^{0.3} \frac{K_{tmo}}{2 Rt_o} \dots ec. (3.45)$$

$$(1300 < Re < 2.0 \times 10^5)$$

Donde:  $T_b$ , número de tubos que actúan de baffles.

b) Coeficiente de transferencia de calor del lado de los tubos,  $h_{io}$ .

El coeficiente  $h_{io}$ , referido al área externa, debe de calcularse a partir de alguna de las correlaciones que se tienen desarrolladas para evaluar el coeficiente de transferencia de calor,  $h_i$  en fluidos dentro de tubos y después referirlo al área externa, de la siguiente manera:

$$h_{io} = h_i \frac{R_{ti}}{R_{to}} \dots ec. (3.46)$$

Donde:  $h_i$ , coeficiente de transferencia de calor del lado del fluido de enfriamiento referido al área interna del tubo.

$h_{io}$ , coeficiente de transferencia de calor del lado del fluido

de enfriamiento referido al  
 área externa del tubo.  
 $R_{ti}$ , radio interno del tubo.  
 $R_{te}$ , radio externo del tubo.

Sieder y Tate (22) presentan la siguiente correlación en la forma general de la ecuación (3.38) que puede aplicarse para el caso de fluidos tales como: líquidos orgánicos, soluciones acuosas y gases (menos agua), que circulan dentro de un tubo en régimen turbulento y que corresponde al caso cuando se está usando el sistema de enfriamiento:

$$Nu = 0.027 * Re^{0.8} * Pr^{1/3} * Vis^{0.14} \quad \dots ec. (3.47)$$

(  $Re > 10000$  )

siendo:

$$Nu = \frac{h_i * 2 * R_{ti}}{K_{tfp}} \quad (\text{Número de Nusselt}) \quad \dots ec. (3.48)$$

$$Re = \frac{2 * R_{ti} * Vel * \rho_f}{\mu_{fp}} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{Número de Reynolds} \\ \text{en tubos} \end{array} \right] \quad \dots ec. (3.49)$$

$$Pr = \frac{C_{pfp} * \mu_{fp}}{K_{tfp}} \quad (\text{Número de Prandtl}) \quad \dots ec. (3.50)$$

$$Vis = \frac{\mu_{fp}}{\rho_{fp}} \quad (\text{Relación de viscosidad}) \quad \dots ec. (3.51)$$

Donde:  $K_{tfp}$ , conductividad térmica del fluido evaluado a la temperatura promedio del tubo.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

$V_{el}$ , velocidad del fluido de enfriamiento dentro del tubo.

$\rho_e$ , densidad del fluido de enfriamiento evaluado a la temperatura en la entrada del tubo.

$\mu_p$ , viscosidad del fluido de enfriamiento evaluado a la temperatura promedio del tubo.

$\mu_{vp}$ , viscosidad del fluido de enfriamiento evaluado a la temperatura promedio de la pared del tubo.

$C_{p,p}$ , capacidad calorífica del fluido de enfriamiento evaluado a la temperatura promedio del tubo.

Quando la viscosidad del fluido de enfriamiento no tiene una gran variación con la temperatura como es el caso del agua, puede considerarse que la viscosidad del fluido en la pared del tubo es prácticamente igual a la viscosidad en el seno de este, es decir  $\mu_{vp} = \mu_p$  simplificandose la ecuación (3.47) a:

$$h_i = 0.027 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{1/3} \cdot \frac{K_{t,p}}{2 \cdot R_{ti}} \quad \dots ec. (3.52)$$

(  $Re > 10000$  )

Eagle y Ferguson (22) presentan algunos datos graficados del coeficiente de transferencia de calor para agua dentro de tubos a diferentes temperaturas y velocidades. El tratamiento de estos valores para obtener una correlación que prediga el valor del coeficiente de transferencia de calor  $h_i$ , se muestra en las páginas B-5, B-6, B-7 y B-8 del Apéndice B, obteniéndose:

$$h_i = 0.0233 \cdot Re^{0.81} \cdot Pr^{1/3} \cdot \frac{K_{tfp}}{2 \cdot R_{ti}} \cdot C_D \quad \dots ec. (3.53)$$

Donde:  $C_D$ , factor de corrección por diámetro diferente a 0.62".

El factor de corrección por diámetro para la ecuación (3.53) está dada por:

$$C_D = - 0.1442 \cdot \ln (2 \cdot R_{ti}) + 0.4077 \quad \dots ec. (3.54)$$

Donde:  $R_{ti}$ , radio interno del tubo en m.

El coeficiente de transferencia de calor  $h_i$  para fluidos sin movimiento está dado por:

$$h_i = \frac{K_{tfp}}{R_{ti}} \quad \dots ec. (3.55)$$

que corresponde al caso cuando no se hace uso del sistema de enfriamiento.



### III.6 AREA TOTAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR. -

Para realizar el cálculo del área total de transferencia de calor solo se van a considerar los tubos que presenta el sistema de enfriamiento, despreciándose cualquier tipo de conexiones auxiliares como codos y cabezales. Además no se va a considerar el área que proporciona la pared del tanque debido a que este presenta aislamiento externo.

El área total de transferencia de calor puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$A_t = 2 * \pi * R_{t_e} * L_T * NTUB \quad \dots \text{ec. (3.56)}$$

Donde:  $A_t$ , área total de transferencia de calor.

$L_T$ , longitud promedio de cada tubo conectado en paralelo.

$NTUB$ , número de tubos conectados en paralelo.

$R_{t_e}$ , radio externo del tubo.

### III. 7 VELOCIDAD DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO Y FLUJO MÀSICO. -

La velocidad del fluido dentro de cada tubo se va a calcular a partir del flujo volumétrico total alimentado al sistema de enfriamiento, y se va a considerar como constante a lo largo de todo el tiempo de uso del equipo.

El cálculo de la velocidad del fluido se puede realizar con la siguiente ecuación:

$$Vel = \frac{QA}{\pi * R_{ti}^2 * NTUB} \quad \dots ec. (3.57)$$

Donde: NTUB, número de tubos conectados en paralelo.

QA, flujo volumétrico total alimentado al sistema de enfriamiento.

R<sub>ti</sub>, radio interno del tubo.

Vel, velocidad del fluido de enfriamiento en cada tubo conectado en paralelo.

El flujo másico total de fluido alimentado al sistema de enfriamiento está dado por la siguiente ecuación:

$$FA = QA * \rho_e \quad \dots ec. (3.58)$$

Donde: FA, flujo másico total de fluido de enfriamiento.

$\rho_e$ , densidad del fluido de enfriamiento a la entrada del tubo.

El flujo másico de fluido que circula en cada tubo se puede evaluar dividiendo el flujo másico total entre el número de tubos del equipo de enfriamiento conectados en paralelo, de la siguiente manera:

$$FA_t = \frac{FA}{NTUB} \quad \dots ec. (3.59)$$

Donde:  $FA_t$ , flujo másico de fluido en cada tubo del sistema de enfriamiento conectado en paralelo.

### III.8 TEMPERATURA PROMEDIO DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO.

La temperatura representativa del fluido de enfriamiento en toda la longitud de cada tubo conectado en paralelo, para cada incremento de tiempo "j", se puede evaluar como una temperatura promedio, de la siguiente manera:

$$\bar{T}_{e_j} = \frac{\int_0^{LT} T_e(Z) dZ}{\int_0^{LT} dZ} \quad \dots ec. (3.60)$$

Donde:  $dZ$ , diferencial de longitud.  
 $LT$ , longitud total del tubo del sistema de enfriamiento.  
 $\bar{T}_{e_j}$ , temperatura promedio del fluido de enfriamiento en cada tubo, para el incremento de tiempo j.  
 $T_e(Z)$ , temperatura del fluido de enfriamiento como función de la longitud del tubo.  
 $Z$ , longitud del tubo.

La ecuación (3.60) está constituida por dos integrales, una de las cuales se puede integrar en forma directa:

$$\int_0^{LT} dZ = LT \quad \dots ec. (3.61)$$

y la otra integral:

$$\int_0^{LT} T_e(Z) dz$$

cuya función de temperatura con respecto a la longitud  $T_e(Z)$  es desconocida.

Para evaluarse esta última integral puede emplearse una técnica de integración, debido a que los valores de la temperatura en las posiciones del tubo para cada incremento de tiempo se van a conocer con el método de diferencias finitas.

Aplicando la regla de Simpson (23) a la integral en el incremento de tiempo  $j$ , se obtiene:

$$\int_0^{LT} T_e(Z) dz \cong \frac{\Delta Z}{3} * \left[ T_{e(0,j)} + 4 * T_{e(1,j)} + 2 * T_{e(2,j)} \right. \\ \left. + 4 * T_{e(3,j)} + 2 * T_{e(4,j)} + \dots + 2 * T_{e(N-2,j)} \right. \\ \left. + 4 * T_{e(N-1,j)} + T_{e(N,j)} \right] \quad \dots ec. (3.62)$$

Donde:  $T_{e(l,j)}$ , temperatura del fluido de enfriamiento en cada posición de longitud y tiempo.

$l$ , subíndice que denota la longitud del tubo.

$j$ , subíndice que denota tiempo.

Sustituyendo la ecuación (3.62), (3.61) y (3.20) en la (3.60), se

obtiene:

$$\bar{T}_e \cong [T_{e(0,j)} + 2 * T_{e(1,j)} + 4 * T_{e(2,j)} + \dots + 2 * T_{e(B-2,j)} + 4 * T_{e(B-1,j)} + T_{e(B,j)}] * \frac{1}{3 * B} \quad \text{ec. (3.63)}$$

Siendo la única condición necesaria para aplicar la ecuación (3.63), la siguiente:  $B$  debe de ser número par.

### 111.9 CONCENTRACION INICIAL DE MONÓMERO. -

La concentración de monómero para las condiciones iniciales se va a calcular a partir de la relación masa solvente/monómero:  $g_{rs}/g_{rm}$ , considerandose que al inicio de la reacción se encuentran presentes únicamente estos dos compuestos, despreciandose para el cálculo la cantidad de iniciador usada, debido a que esta se encuentra en mucho menor proporción que los otros dos.

El cálculo de la concentración inicial de monómero está dado por la siguiente ecuación:

$$C_{mo} = \frac{g_{rm}}{M_m \cdot [g_{rm}/p_{mo} + g_{rs}/p_{so}]} \quad \dots ec. (3.64)$$

Donde:  $C_{mo}$ , concentración inicial de monómero.  
 $g_{rm}$ , masa relativa de monómero con respecto al solvente en el inicio de la reacción.  
 $g_{rs}$ , masa relativa de solvente con respecto al monómero en el inicio de la reacción.  
 $M_m$ , peso molecular del monómero.  
 $p_{mo}$ , densidad del monómero al inicio de la reacción.  
 $p_{so}$ , densidad del solvente al inicio de la reacción.

La concentración de monómero a lo largo de la reacción  $C_m$ , puede evaluarse usando la ecuación (3.3).

### III.10 MASA TOTAL DE REACCION. -

La masa total de reacción puede evaluarse a partir de las condiciones iniciales, debido a que se trata de un sistema tipo batch en donde la masa de reacción permanece constante a lo largo de esta.

Al inicio de la reacción la mezcla está constituida únicamente por solvente y monómero, pudiéndose evaluar la masa total mediante la siguiente ecuación:

$$M = \frac{[M_m \cdot x_m + M_s \cdot (1 - x_m)] \cdot V_R \cdot C_{m0}}{x_m} \quad \dots \text{ec. (3.65)}$$

Donde:  $C_{m0}$ , concentración inicial de monómero.

$M_m$ , peso molecular del monómero.

$M_s$ , peso molecular del solvente.

$M$ , masa total de reacción.

$V_R$ , volumen de reacción.

$x_m$ , fracción mol de monómero.

La fracción mol de monómero puede evaluarse con la siguiente ecuación, correspondiente a una mezcla binaria:

$$x_m = \frac{g_{rm}}{M_m \cdot (g_{rm}/M_m + g_{rs}/M_s)} \quad \dots \text{ec. (3.66)}$$

Donde:  $g_{rm}$ , masa relativa de monómero respecto al solvente en el inicio de la reacción.



grs. masa relativa de solvente  
respecto al monómero en el  
inicio de la reacción.

La masa total de monómero al inicio de la reacción puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$g_{m0} = \frac{M_1 \cdot g_{rm}}{(g_{rm} + g_{rs})} \quad \dots \text{ec. (3.67)}$$

Donde:  $g_{m0}$ , masa inicial de monómero.

### III.11 CONCENTRACION Y VOLUMEN DE INICIADOR. -

La concentración de iniciador que se necesita usar en la reacción para la obtención del polímero, puede evaluarse indirectamente en base al peso molecular o tamaño de la molécula que se desea obtener.

El peso molecular promedio en número del polímero al final de la reacción está dado por la siguiente ecuación:

$$\bar{M}_{nt} = \frac{g_{mo} \cdot M_{in}}{g_{in}} \quad \dots ec. (3.68)$$

Donde:  $\bar{M}_{nt}$ , peso molecular promedio en número del polímero al final de la reacción.  
 $g_{in}$ , masa activa de iniciador.  
 $g_{mo}$ , masa inicial de monómero.  
 $M_{in}$ , peso molecular del iniciador

La concentración de iniciador puede evaluarse a partir de la ecuación (3.68) y el volumen de reacción, de la siguiente forma:

$$C_{in} = \frac{g_{mo}}{\bar{M}_{nt} \cdot V_R} \quad \dots ec. (3.69)$$

Donde:  $C_{in}$ , concentración de iniciador.  
 $V_R$ , volumen de reacción.

En la ecuación (3.69) la relación  $g_{mo}/\bar{M}_n$ , corresponde al número de moles de iniciador.

El volumen teórico de la solución de iniciador a usar en la reacción, puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$V_{in} = \frac{C_{in} \cdot M_{im} \cdot V_R}{\rho_{in} \cdot \%P_{in}} \cdot 100 \quad \dots ec. (3.70)$$

Donde:  $V_{in}$ , volumen teórico de la solución de iniciador.

$\%P_{in}$ , porcentaje en peso de la solución de iniciador.

$\rho_{in}$ , densidad de la solución de iniciador.

### 111.12 PESO MOLECULAR DEL POLIMERO. -

Para realizar el cálculo del peso molecular del polímero a lo largo de la reacción, se va a considerar que este varía linealmente con la conversión, teniendo como casos límites los siguientes: al inicio de la reacción el peso molecular del polímero es cero, y al final de la reacción el peso molecular corresponde al del polímero deseado.

El peso molecular promedio en número del polímero se va a calcular con la siguiente ecuación (4):

$$\bar{M}_n = \bar{M}_{nf} * X_j \quad \dots \text{ec. (3.71)}$$

Donde:  $\bar{M}_n$ , peso molecular promedio en número del polímero en cualquier instante de la reacción.

$\bar{M}_{nf}$ , peso molecular promedio en número del polímero al final de la reacción.

$X_j$ , conversión fraccional en el incremento de tiempo  $j$ .

El peso molecular promedio en peso del polímero puede calcularse a partir del índice de polidispersidad y el peso molecular promedio en número, empleando la ecuación (2.10).

### III.13 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y TERMODINÁMICAS DE LA MEZCLA DE REACCIÓN. -

Las propiedades de la mezcla de reacción: densidad, viscosidad, capacidad calorífica y conductividad térmica, se van a evaluar considerando a esta como una "mezcla ideal", suposición que aunque no se cumple en fluidos de tipo polimérico, puede justificarse por el hecho de no haber ecuaciones simples que puedan emplearse para probar el método de cálculo desarrollado.

Para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de la mezcla requeridas al inicio de la reacción, se va a tomar en cuenta únicamente la presencia de monómero y solvente (ver consideración realizada en la sección 9 de este mismo capítulo), de la siguiente forma

a) Densidad:

$$\rho_{m0} = \frac{H_i}{\left[ \frac{C_{m0} \cdot H_m \cdot V_R}{\rho_{mi}} + \frac{H_i - C_{m0} \cdot V_R \cdot H_m}{\rho_{si}} \right]} \quad \dots \text{ec. (3.72)}$$

b) Viscosidad:

$$\mu_{m0} = \mu_{mi} \cdot X_m + \mu_{si} \cdot (1 - X_m) \quad \dots \text{ec. (3.73)}$$

c) Capacidad calorífica:

$$C_{p_{m0}} = C_{p_{mi}} \cdot X_m + C_{p_{si}} \cdot (1 - X_m) \quad \dots \text{ec. (3.74)}$$

d) Conductividad térmica:

$$K_{Tm0} = K_{Tm1} \cdot x_m + K_{Ts1} \cdot (1 - x_m) \quad \dots \text{ec. (3.75)}$$

Donde:  $C_{m0}$ , concentración inicial de monómero.

$C_{pm1}$ , capacidad calorífica del monómero al inicio de la reacción.

$C_{p0}$ , capacidad calorífica de la mezcla al inicio de la reacción.

$C_{ps1}$ , capacidad calorífica del solvente al inicio de la reacción.

$K_{Tm1}$ , conductividad térmica del monómero al inicio de la reacción.

$K_{Tm0}$ , conductividad térmica de la mezcla al inicio de la reacción.

$K_{Ts1}$ , conductividad térmica del solvente al inicio de la reacción.

$M_m$ , peso molecular del monómero.

$M_t$ , masa total de reacción.

$V_R$ , volumen de reacción.

$x_m$ , fracción mol de monómero.

$X_m$ , fracción masa de monómero.

$\mu_{m1}$ , viscosidad del monómero al inicio de la reacción.

$\mu_{m0}$ , viscosidad de la mezcla al inicio de la reacción.

$\mu_{s1}$ , viscosidad del solvente al inicio de la reacción.

$\rho_{m1}$ , densidad del monómero al inicio de la reacción.

$\rho_{m0}$ , densidad de la mezcla al inicio de la reacción.

$\rho_{s1}$ , densidad del solvente al inicio de la reacción.

Para realizar el cálculo de las propiedades de la mezcla a lo largo de la reacción se va a considerar que la mezcla, está

constituída por solvente, monómero y polímero.

Las propiedades de la mezcla que se necesitan evaluar en estas condiciones, son las siguientes:

a) Capacidad calorífica:

$$C_{pm} = C_{pmr} \cdot X_m + C_{psr} \cdot (1 - X_m - X_p) - C_{pp} \cdot X_p \quad \dots ec. (3.76)$$

b) Viscosidad:

Para la polimerización en solución, se puede considerar una aproximación al comportamiento lineal de la viscosidad con la conversión, de la siguiente forma (24):

$$\ln \mu_m = \ln \left[ \frac{\mu_m t}{\mu_{mo}} \right] \cdot X_j + \ln \mu_{mo} \quad \dots ec. (3.77)$$

Donde:  $C_{pm}$ , capacidad calorífica de la mezcla en cualquier instante de la reacción.

$C_{pmr}$ , capacidad calorífica del monómero en cualquier instante de la reacción.

$C_{pp}$ , capacidad calorífica del polímero

$X_j$ , conversión fraccional en el incremento de tiempo  $j$ .

$X_p$ , fracción masa del polímero.

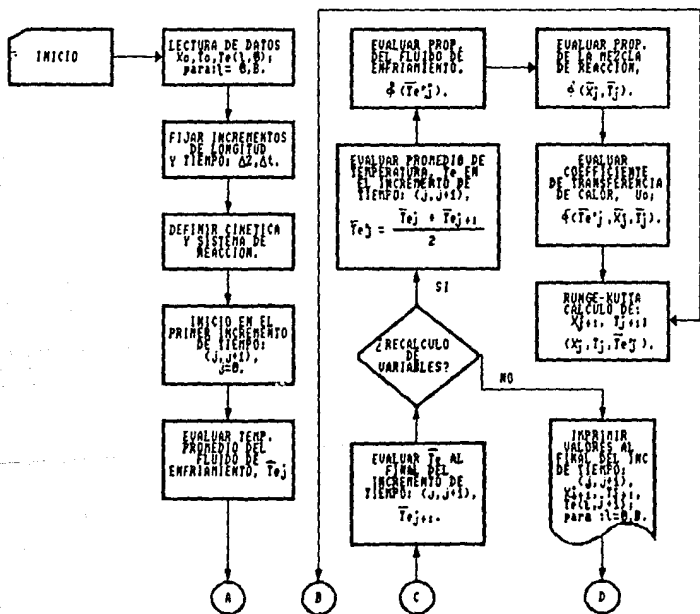
$\mu_m$ , viscosidad de la mezcla en cualquier instante de la reacción.

$\mu_{mo}$ , viscosidad de la mezcla al final de la reacción.

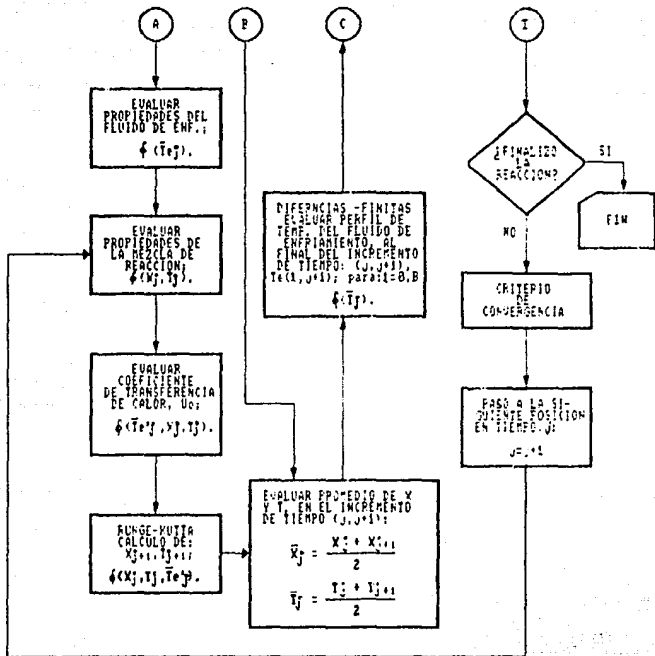
CAPITULO IV. - PROGRAMA DE SIMULACION.

IV.1 ALGORITMO DE CALCULO. -

A continuación se presenta la secuencia de cálculo a seguir en forma de bloques, para resolver el modelo anteriormente planteado con cualquier sistema particular de reacción:







#### IV.2 CRITERIO DE CONVERGENCIA. -

Debido a que no se dispone de la solución analítica de las ecuaciones diferenciales anteriormente planteadas, existe la desventaja de no poder evaluar un error absoluto que permita cuantificar la desviación que pudiera existir entre los resultados que se van a obtener con el método de cálculo propuesto, y los resultados correspondientes a dicha solución analítica.

La evaluación de un error relativo y la tendencia de éste a ser mínimo, es la única manera de la cual se dispone para determinar que tan adecuados serán los resultados que se van a obtener, con los valores de los incrementos de longitud y tiempo que se usen al resolver el método de cálculo.

El error relativo se va a evaluar con los resultados que se obtengan de conversión y temperatura tanto del reactor como del fluido de enfriamiento, al final de cada incremento de tiempo:  $(j, j+1)$ ; usando las ecuaciones de balances integrales de calor en el sistema de reacción, de la siguiente forma:

$$\%E_{r,j+1} = \left[ 1 - \frac{QAR_{j+1} + OR_{j+1}}{Qo_{j+1}} \right] \cdot 100 \quad \dots \text{ec. (4.1)}$$

Donde:  $\%E_{r,j+1}$ , porcentaje de error relativo hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .

$QAR_{j+1}$ , calor global acumulado en la mezcla de reacción, hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .

$Qo_{j+1}$ , calor global generado por la reacción, hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .

$OR_{j+1}$ , calor global retirado por el sistema de enfriamiento, hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .

Como criterio de convergencia para la resolución del modelo matemático con el algoritmo de cálculo propuesto en esta obra, se va a requerir que el porcentaje del error relativo en cada incremento de tiempo, no sea mayor al valor absoluto de  $\pm 5.0\%$ , pues de lo contrario se deben de repetir los cálculos desde el inicio, usando incrementos de longitud y tiempo menores que los seleccionados inicialmente.

#### IV.3 BALANCES INTEGRALES DE CALOR. -

El calor que se genera durante la reacción se va a evaluar a partir de la cantidad de monómero convertido en polímero y del calor de reacción, usando la siguiente ecuación (25):

$$Q_{aj+1} = -\Delta H_r \cdot C_{mo} \cdot V_R \cdot X_{j+1} \quad \dots \text{ec. (4.2)}$$

Donde:  $C_{mo}$ , concentración inicial de monómero.

$Q_{aj+1}$ , calor global generado por la reacción hasta el tiempo  $j+1$ .

$V_R$ , volumen de reacción.

$X_{j+1}$ , conversión fraccional al final del incremento de tiempo:  $(j, j+1)$ .

$\Delta H_r$ , calor de reacción.

Para calcular el calor global que se acumula en el reactor, se va a emplear la siguiente ecuación:

$$Q_{ARj+1} = \int_{T_R}^{T_{j+1}} H_t \cdot C_{pm} \cdot dT - \int_{T_R}^{T_0} H_t \cdot C_{pmo} \cdot dT \quad \dots \text{ec. (4.3)}$$

Donde:  $C_{pmo}$ , capacidad calorífica de la mezcla al inicio de la reacción,  $f(T, X_0)$ .

$C_{pm}$ , capacidad calorífica de la mezcla de reacción hasta la posición en el tiempo  $j+1$ ,  $f(T, X_{j+1})$ .

$dT$ , diferencial de temperatura en la mezcla de reacción.

$H_t$ , masa total de reacción.

$T_0$ , temperatura inicial de la mezcla de reacción.

$T_{j+1}$ , temperatura del reactor al final del incremento de tiempo:  $(j, j+1)$ .  
 $T_R$ , temperatura de referencia.

El calor global retirado por el sistema de enfriamiento está dado por la suma del calor global que se acumula en los tubos y del calor global que se retira del reactor, como se indica en la siguiente ecuación:

$$Q_{Rj+1} = Q_{Tj+1} + Q_{Sj+1} \quad \dots \text{ec. (4.4)}$$

Donde:  $Q_{Rj+1}$ , calor global retirado por el sistema de enfriamiento, hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .

$Q_{Sj+1}$ , calor global retirado del reactor, hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .

$Q_{Tj+1}$ , calor global acumulado en los tubos del sistema de enfriamiento, hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .

Cuando no se use el sistema de enfriamiento, habrá únicamente transferencia de calor hacia los tubos del sistema de enfriamiento, y no fuera del reactor, es decir:  $Q_{Sj+1} = 0$ .

Para calcular el calor global que se acumula en los tubos del sistema de enfriamiento hasta la posición en el tiempo  $j+1$ , se va a emplear la siguiente ecuación:

$$Q_{Tj+1} = \sum_{l=1}^{l=B} \left[ \begin{array}{l} (T_{e(l, j+1)} + T_{e(l-1, j+1)})/2 \\ \int_{T_R}^{T_o} M_{l0} \cdot C_{p_{l0}} \cdot dT_e - \int_{T_R}^{T_o} M_{l0} \cdot C_{p_{l0}} \cdot dT_e \end{array} \right]$$

• NTLB ec. (4.5)

- Donde:  $B$ , número de incrementos en la longitud del tubo.  
 $C_{pt}$ , capacidad calorífica del fluido de enfriamiento,  $f(T_e(t, i))$ .  
 $dT_e$ , diferencial de temperatura en el fluido de enfriamiento.  
 $i$ , subíndice que denota la posición en el tiempo.  
 $l$ , subíndice que denota la posición en la longitud.  
 $M_{te}$ , masa del fluido de enfriamiento en el elemento de volumen.  
 $NTUB$ , número de tubos del sistema de enfriamiento conectados en paralelo.  
 $T_e$ , temperatura del fluido de enfriamiento  $f(t, i)$ .  
 $T_o$ , temperatura inicial de reacción.  
 $T_r$ , temperatura de referencia.

Puesto que la densidad del fluido de enfriamiento se va a considerar como constante a lo largo de la reacción, su masa dentro de cada elemento de volumen también permanecerá invariable, de manera que ésta última se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$M_{te} = \pi \cdot R_{ti}^2 \cdot \Delta Z \cdot \rho_{te} \quad \dots \text{ec. (4.6)}$$

- Donde:  $R_{ti}$ , radio interno del tubo.  
 $\Delta Z$ , incremento de longitud en el tubo del sistema de enfriamiento.  
 $\rho_{te}$ , densidad del fluido de enfriamiento,  $f(TEF)$ .

El calor global que se retira del reactor desde el inicio de la reacción hasta la posición en el tiempo  $i+1$ , se va a calcular en forma aditiva del calor que se retira en cada incremento de tiempo, de la siguiente forma:

$$Q_{Sj+1} = \sum_{k=1}^{K=j+1} Q_{S(k,k+1)} \quad \dots \text{ec. (4.7)}$$

(para  $j=0 \dots V-1$ )

Donde:  $Q_{Sj+1}$ , calor global que se retira del reactor hasta la posición en el tiempo  $j+1$ .  
 $Q_{S(k,k+1)}$ , calor retirado del reactor en el incremento de tiempo:  $(k,k+1)$ .

El cálculo del calor retirado en el incremento de tiempo:  $(k,k+1)$ , está dado por:

$$Q_{S(k,k+1)} = \left[ \begin{array}{c} (T_{e(B,k)} + T_{e(B,k-1)})/2 \\ \int_{T_R}^{T_{EF}} C_{pT} \cdot dT_e \end{array} - \begin{array}{c} T_{EF} \\ \int_{T_R} C_{pT} \cdot dT_e \end{array} \right] \cdot FA \cdot \Delta t \quad \dots \text{ec. (4.8)}$$

Donde:  $C_{pT}$ , capacidad calorífica del fluido de enfriamiento,  $f(T_{e(B,p)})$ .

$dT_e$ , diferencial de temperatura en el fluido de enfriamiento.

$FA$ , flujo másico global del fluido de enfriamiento.

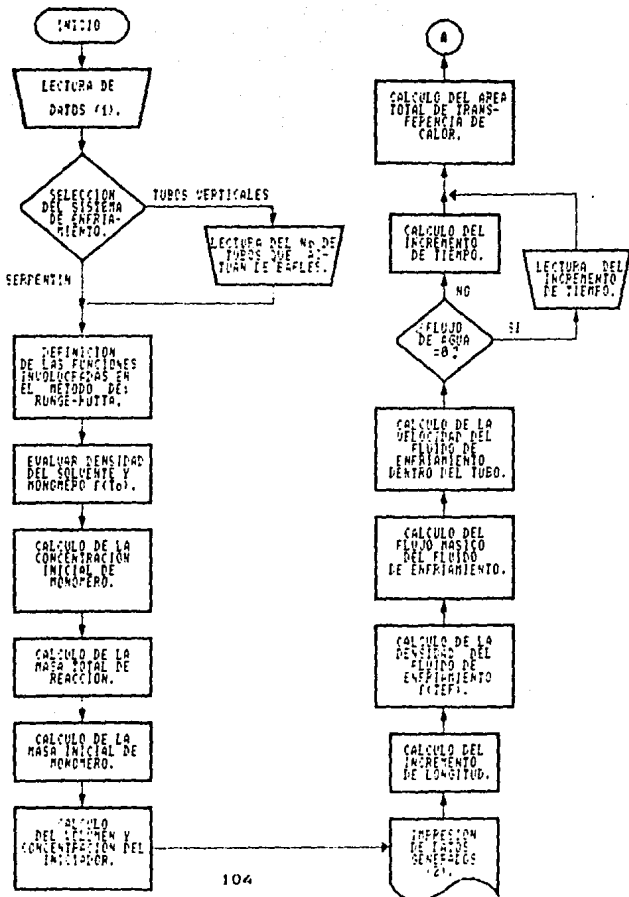
$T_{e(B,k)}$ , temperatura del fluido de enfriamiento a la salida de cada tubo del sistema de enfriamiento conectado en paralelo, en la posición del tiempo  $k$ .

$T_{e(B,k-1)}$ , temperatura del fluido de enfriamiento a la salida de cada tubo del sistema de enfriamiento conectado en paralelo, en la posición del tiempo  $k-1$ .

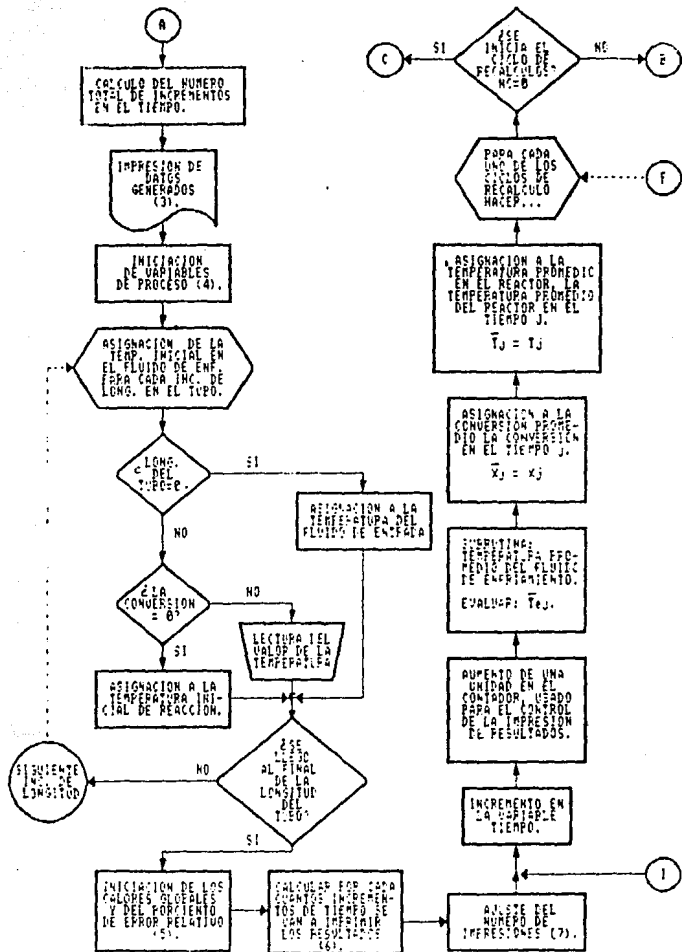
$\Delta t$ , incremento de tiempo.

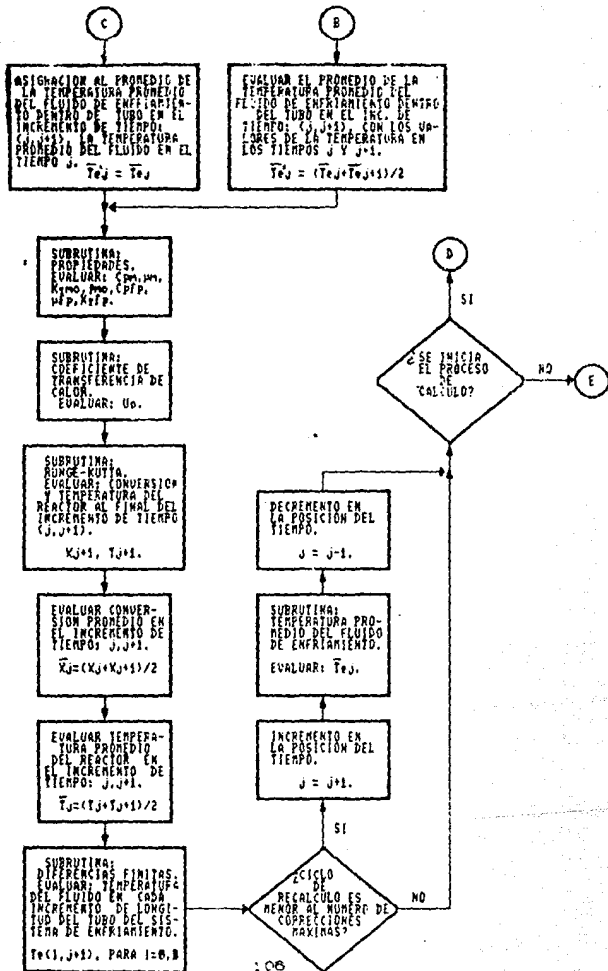
IV.4 DIAGRAMA DE FLUJO.-

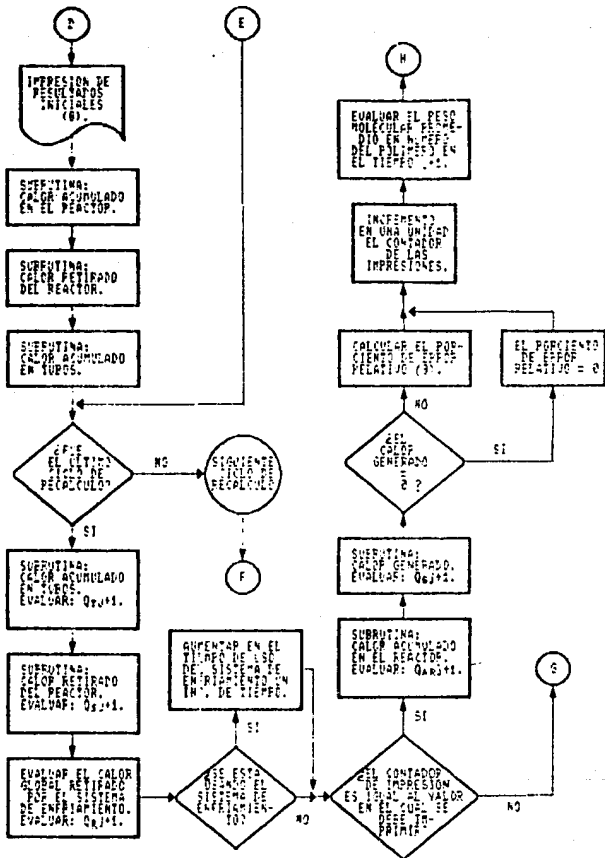
IV.4.1 PROGRAMA PRINCIPAL.













- (4) LAS VARIABLES A INICIALIZAR SON LAS SIGUIENTES: TIEMPO ( $t=0$ ), SUBÍNDICE  $i$  QUE DENOTA LA POSICIÓN EN EL TIEMPO ( $i=0$ ), PESO MOLECULAR PROMEDIO EN MOMENTO DEL POLÍMERO AL INICIO DE LA REACCIÓN ( $M_w(\text{CONVERSION INICIAL})$ ), CONTADOR DE IMPRESIONES ( $IMP=0$ ), NÚMERO DE IMPRESIONES ( $IMP=0$ ), TIEMPO DE USO DEL SISTEMA DE ENFRÍAMIENTO ( $TUSE=0$ ).
- (5) LOS VALORES GLOBALES Y EL PORCIENTO DE ERROR RELATIVO, SE VAN A INICIALIZAR CON EL VALOR DE CERO: CALOR ACUMULADO EN EL REACTOR ( $Q_r=0$ ), CALOR GENERADO ( $Q_g=0$ ), CALOR RETIRADO POR EL SISTEMA DE ENFRÍAMIENTO ( $Q_c=0$ ), CALOR RETIRADO DEL REACTOR ( $Q_s=0$ ), CALOR ACUMULADO EN TUBOS ( $Q_t=0$ ), PORCIENTO DE ERROR RELATIVO ( $\%ER=0$ ).
- (6) LA FRECUENCIA CON LA CUAL SE VAN A ESTAR IMPRIMIENDO LOS RESULTADOS GENERADOS A LO LARGO DEL PROCESO DE CÁLCULO SE VA A DETERMINAR CON LOS SIGUIENTES DATOS: TIEMPO TOTAL DE REACCIÓN,  $TTR$ ; NÚMERO DE IMPRESIONES DESEADAS,  $NI$  Y EL INCREMENTO DE TIEMPO,  $\Delta t$ .

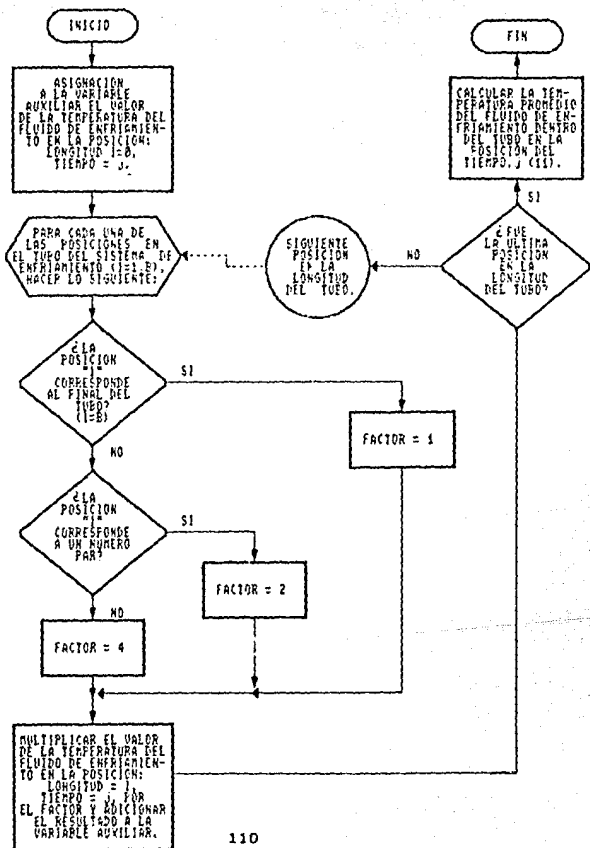
$$FRECUENCIA DE IMPRESION = TRUNCACION(TTR/(NI*\Delta t))$$

- (7) EL NÚMERO DE IMPRESIONES REALES A EFECTUAR DURANTE EL PROCESO DE CÁLCULO " $NI$ ", SE AJUSTA DE LA SIGUIENTE MANERA:

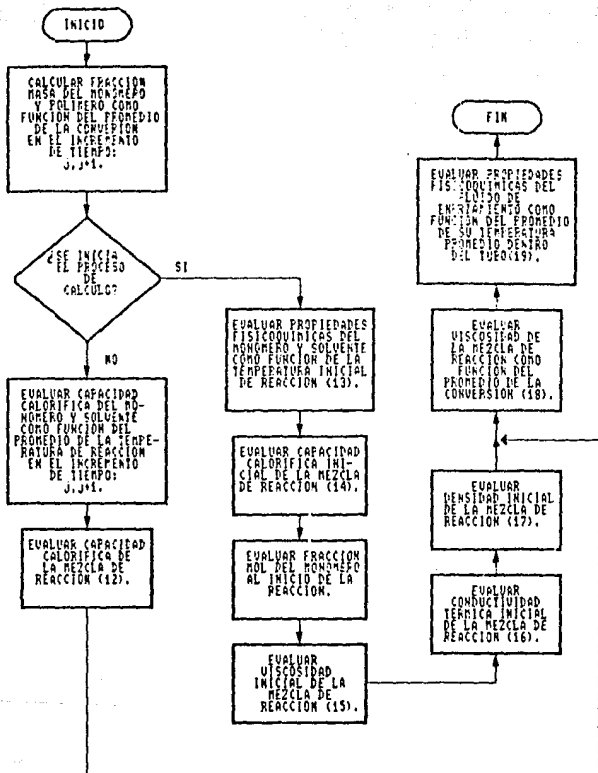
$$NI = TRUNCACION(TTR/(FRECUENCIA DE IMPRESION*\Delta t))$$

- (8) LOS RESULTADOS INICIALES A IMPRIMIR SON LOS SIGUIENTES: CONVERSION, TEMPERATURA DE REACCIÓN, COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR, COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE CALOR DEL LADO DEL FLUIDO DE ENFRÍAMIENTO Y DEL LADO DEL FLUIDO DE LA MEZCLA DE REACCIÓN, VISCOSIDAD DE LA MEZCLA DE REACCIÓN, CALOR ACUMULADO EN EL REACTOR, CALOR GENERADO POR LA REACCIÓN, CALOR RETIRADO POR EL SISTEMA DE ENFRÍAMIENTO, CALOR RETIRADO DEL REACTOR, CALOR ACUMULADO EN TUBOS Y PORCIENTO DE ERROR RELATIVO.
- (9) EL PORCIENTO DE ERROR RELATIVO SE CALCULA CON LA ECUACION (4.1).
- (10) LOS RESULTADOS A IMPRIMIR CORRESPONDEN A LA POSICIÓN EN EL TIEMPO " $i$ ", Y SON LOS SIGUIENTES: TIEMPO, CONVERSION, TEMPERATURA DE REACCIÓN, PESO MOLECULAR PROMEDIO Y NÚMERO DEL POLÍMERO, VISCOSIDAD DE LA MEZCLA DE REACCIÓN, COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR, COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR DEL LADO DEL FLUIDO DE ENFRÍAMIENTO Y DEL LADO DE LA MEZCLA DE REACCIÓN, CALOR ACUMULADO EN EL REACTOR, CALOR GLOBAL GENERADO, CALOR GLOBAL RETIRADO POR EL SISTEMA DE ENFRÍAMIENTO, CALOR GLOBAL RETIRADO DEL REACTOR, CALOR ACUMULADO EN TUBOS, PORCIENTO DE ERROR RELATIVO Y EL NÚMERO DE IMPRESIÓN.

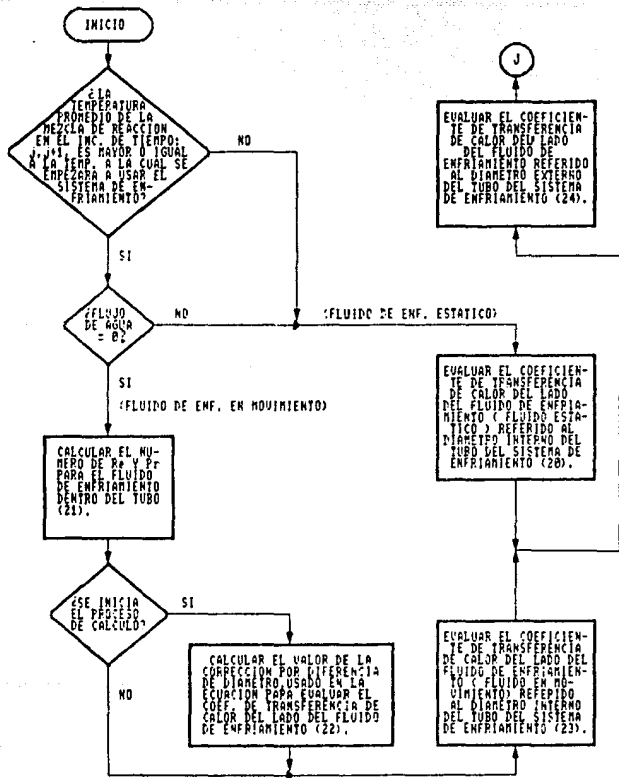
IV.4.2 SUBROUTINA: TEMPERATURA PROMEDIO DEL FLUIDO DE ENFRIAMIENTO.



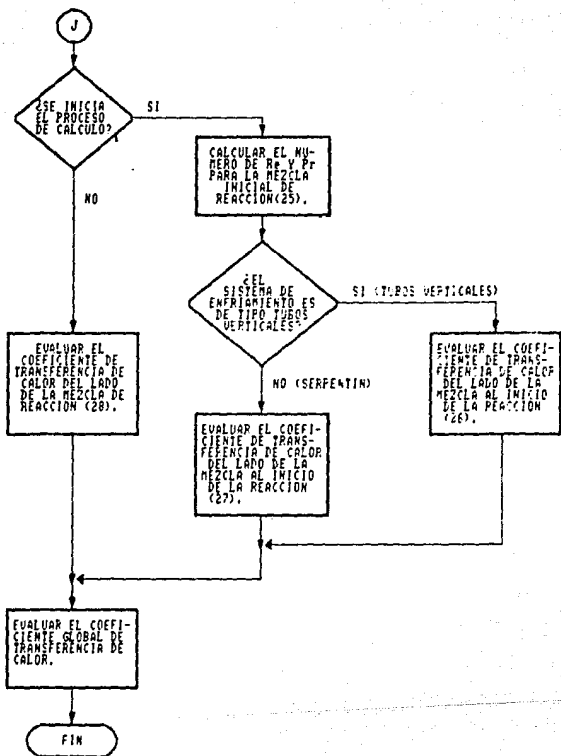
IV.4.3 SUBROUTINA: PROPIEDADES.



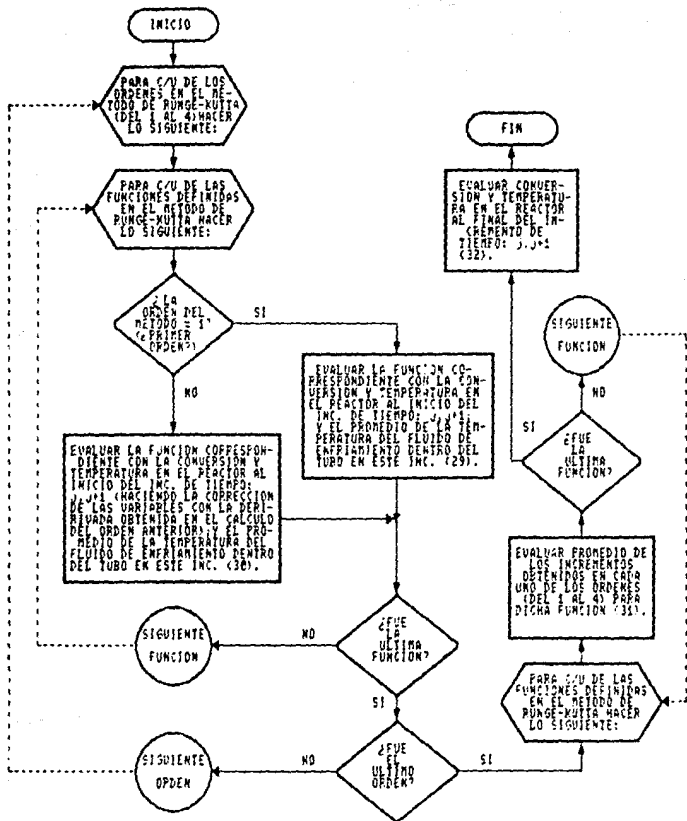
IV.4.4 SUBROUTINA: COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR.



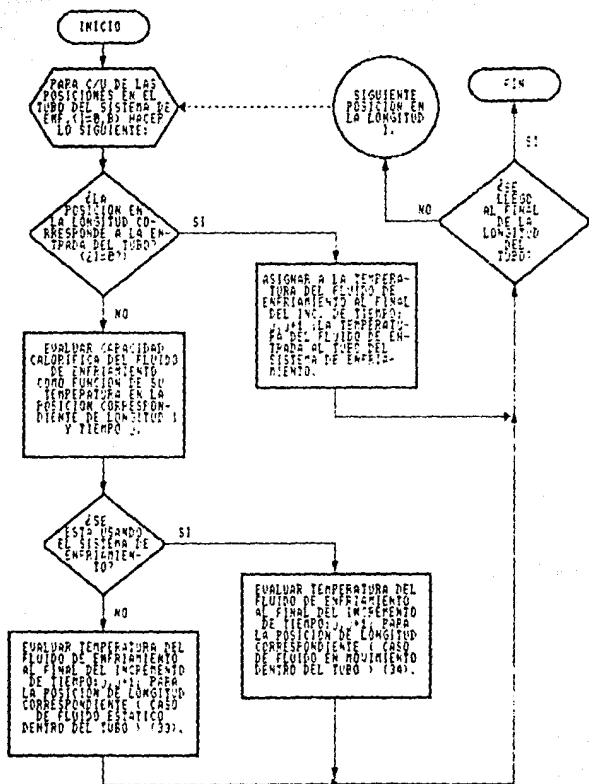




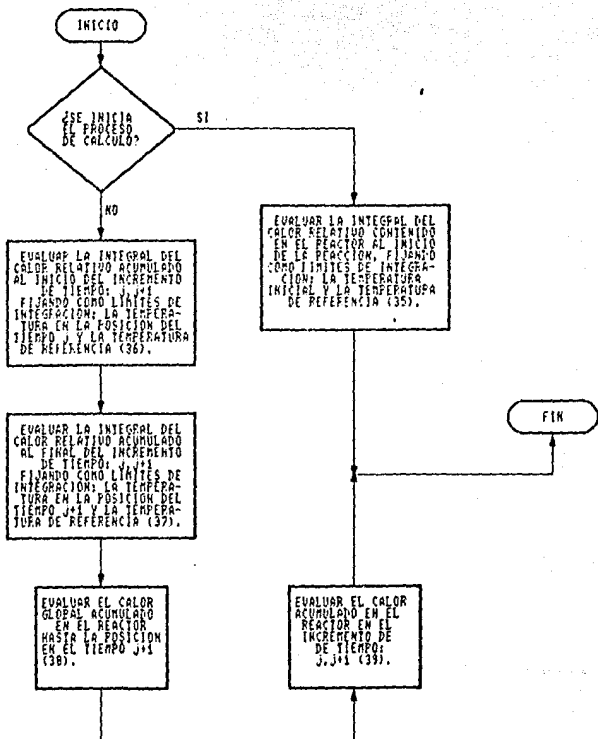
IV.4.5 SUBROUTINA: PUNGE-KUITA.



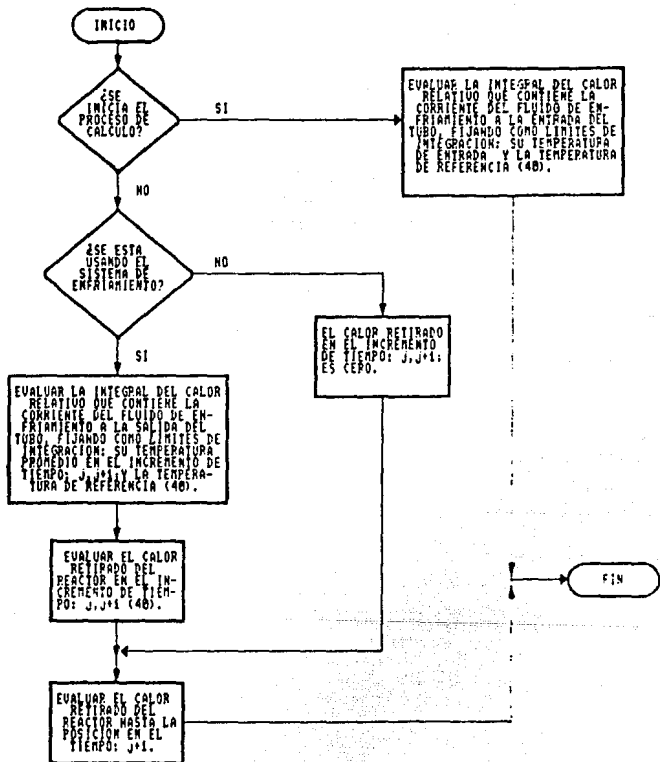
IV.4.6 SUBROUTINA: DIFERENCIAS FINITAS.



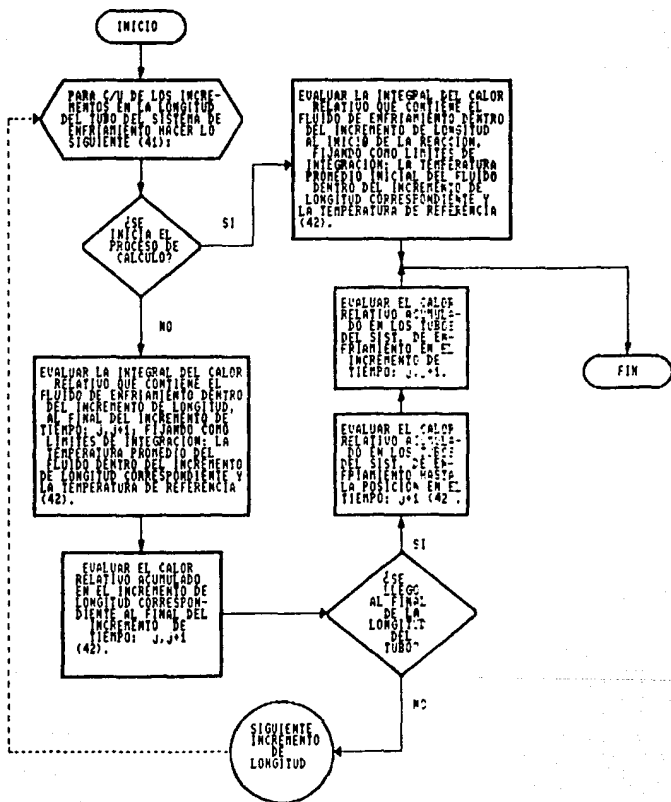
IV.4.7 SUBROUTINA: CALOR ACUMULADO EN EL REACTOR.



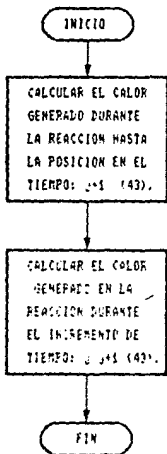
IV.4.8 SUBROUTINA: CALOR RETIRADO DEL REACTOR.



IV.4.9 SUBROUTINA: CALOR ACUMULADO EN TUBOS.



IV.4.10 SUBROUTINA: CALOR GENERADO.



**REFERENCIAS EN EL DIAGRAMA DE FLUJO DE LAS SUBRUTINAS.-**

- (11) VER ECUACION: (3.63) PARA EL METODO DE CALCULO.
- (12) USAR ECUACION: (3.76).
- (13) VER APENDICE C PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES.
- (14) USAR ECUACION: (3.74).
- (15) USAR ECUACION: (3.73).
- (16) USAR ECUACION: (3.75).
- (17) USAR ECUACION: (3.72).
- (18) USAR ECUACION: (3.77).
- (19) VER APENDICE C PARA EL CALCULO DE PROPIEDADES.
- (20) USAR ECUACION: (3.55).
- (21) USAR ECUACIONES: (3.49) Y (3.50).
- (22) USAR ECUACION: (3.54).
- (23) USAR ECUACION: (3.53).
- (24) USAR ECUACION: (3.46).
- (25) USAR ECUACION: (3.40) Y (3.41).
- (26) USAR ECUACION: (3.45).
- (27) USAR ECUACION: (3.44).
- (28) USAR ECUACION: (3.37).
- (29) USAR ECUACIONES: (3.18a) Y (3.19a).
- (30) USAR ECUACIONES: (3.18b), (3.19b), (3.18c), (3.19c), (3.18d) Y (3.19d).
- (31) USAR ECUACION: (3.15) Y (3.16).
- (32) USAR ECUACIONES: (3.15) Y (3.16).
- (33) USAR ECUACION: (3.31).
- (34) USAR ECUACION: (3.30).
- (35) VER ECUACION: (4.3).
- (36) VER SEGUNDA PARTE DE LA ECUACION: (4.3).
- (37) VER ECUACION: (4.3).
- (38) USAR ECUACION: (4.3).
- (39) SE EVALUA COMO LA DIFERENCIA ENTRE LOS CALORES ACUMULADOS, CALCULADOS AL FINAL Y AL INICIO DEL INCREMENTO DE TIEMPO: (4.3).
- (40) USAR ECUACIONES: (4.7) Y (4.8).
- (41) DESDE LA POSICION 1 HASTA EL NUMERO DE INCREMENTOS EN LA LONGITUD DEL TUBO, "B".
- (42) USAR ECUACION: (4.5).
- (43) USAR ECUACION: (4.21).



## CAPITULO V.- DEFINICION DEL SISTEMA DE REACCION Y SIMULACION DEL PROCESO.

### V.1 GENERALIDADES. -

En este capítulo se va a definir un sistema particular de reacción, con el cual se pueda probar el algoritmo de cálculo propuesto para la resolución del modelo matemático desarrollado. Esto se va a realizar mediante la simulación de algunas condiciones de operación que permitan hacer el estudio sobre la capacidad para retirar calor de un equipo de enfriamiento de tipo "tubos verticales" que usa agua y está acoplado a un reactor batch donde se requiere aumentar la producción de polibutadieno, llevada a cabo mediante la técnica de polimerización en solución.

## V.2 PROCESO DE POLIMERIZACION DEL BUTADIENO. -

El proceso de reacción para la obtención del 1,4-polibutadieno (26), se lleva a cabo a partir del 1,3-butadieno (monómero) en solución con ciclohexano (solvente) puros y en ausencia de humedad, además de una solución de *n*-butillítico (iniciador); los cuales se cargan al reactor bajo condiciones de atmósfera inerte de nitrógeno.

La reacción es llevada a cabo en un recipiente equipado con agitación eficiente y sistema de enfriamiento, cuya finalidad de este último es el de controlar la temperatura en la mezcla de reacción.

Cuando se alcanza la conversión adecuada, se adiciona un agente inhibidor que interviene en la etapa de terminación conocida como "short stop". El polímero es obtenido en esta etapa, en la forma de cemento el que es concentrado y separado del solvente y del butadieno que no reaccionó.

En la siguiente etapa el hule concentrado, se lava con vapor de agua para remover los residuos de iniciador, pasando por último a secado y empaclado.

Las condiciones de operación y dimensiones del equipo usadas en la simulación, son del orden de magnitud de los que se emplean en la industria. Por razones de confidencialidad, los datos que aquí se manejan son hipotéticos.

### V.3 CONDICIONES DE OPERACION. -

- Hule: 1,4-polibutadieno.
- Técnica: polimerización aniónica en solución.
- Monómero: 1,3-butadieno.
- Solvente: ciclohexano.
- Iniciador: sol. de *n*-butillitio al 15 % en peso.  
( $\bar{M}_n = 0.780 \text{ g/cm}^3$ ,  $\bar{M}_n = 64 \text{ g/gmol}$ ).
- Precaución: Evitar operar el reactor a temperaturas mayores o cercanas a 115°C en el proceso, para que el producto no se obtenga fuera de especificaciones.

#### a) Condiciones normales (std) de operación:

- Producción : 4,274 ton./año.  
Horas laborales por día: 20.  
Producción promedio por lote: 1.37 ton.  
Número de lotes promedio producidos por día: 12.  
Días laborales al año: 260.
- Ciclo de operación del reactor:

Operación	Tiempo (min)	Frecuencia
Carga	15	C/reacción
Polimerización	20 - 25	"
Descarga	40	"
Limpieza	45	C/3 reacciones

- Relación masa solvente/monómero: 7/1.
- Masa de 1,3-butadieno: 1,370 Kg.
- Masa de ciclohexano: 9,594 Kg.
- Volumen de solución de iniciador: 3.0 lts.  
(equivalente a una concentración de iniciador de:  $0.3622 \text{ gmol/m}^3$ ).
- Peso molecular promedio en número del hule,  $\bar{M}_n$ : 250,000 g/gmol.
- Temperatura inicial de la mezcla de reacción: 50.0 °C.

- Temp. pico promedio alcanzada en el reactor: 113.0 °C.
- Temp. del reactor a la que se usa sistema de enfriamiento: 64.0 °C.
- Flujo volumétrico total de agua: 232 GPM ( 75% del flujo máximo de diseño ).
- Temperatura del agua de entrada: 28.0 °C.
- Velocidad del agitador: 45 RPM.
- Presión inicial: 1.2 Kg/cm<sup>2</sup>.
- Presión final: 4.0 Kg/cm<sup>2</sup>.

Observaciones: Se ha encontrado que para este sistema la viscosidad promedio en la mezcla al final de la reacción (24), es de:  $\mu_m = 10,000$  cp, y el coeficiente de transferencia de calor promedio (20), es de:  $h_{ol} = 247.0$  cal/m<sup>2</sup> min °C ( 3.0 BTU/ft<sup>2</sup> hr °F ).

b) Condiciones para la demanda:

Determinar si es posible las condiciones de operación del reactor para incrementar en un 31.8% la producción normal de polibutadieno con peso molecular promedio de:  $\bar{M}_n = 250,000$  g/gmol. (es decir de 4,274 a 5,634 ton/año), usando una relación solvente/monómero más baja que la empleada en las condiciones normales. Considerar que el ciclo de operación del reactor y la jornada laboral no está en disposición de modificarse.

- Relación masa solvente/monómero: 5/1.
- Masa de 1,3-butadieno: 1,806 Kg.
- Masa de ciclohexano: 9,032 Kg.
- Volumen de solución de iniciador: 4.0 lts.  
(equivalente a una concentración de iniciador de: 0.3622 gmol/m<sup>3</sup>).
- Peso molecular promedio en número del hule,  $\bar{M}_n$ : 250,000 g/gmol.

Observaciones: Se ha encontrado que para este sistema la viscosidad promedio en la mezcla al final de la reacción (24), es de:  $\mu_m = 20,000$  cp, y el coeficiente de transferencia de calor promedio (20), es de:  $h_{ol} = 162.8$  cal/m<sup>2</sup> min °C ( 2.0 BTU/ft<sup>2</sup> hr °F ).

#### V. 4 DIMENSIONES Y CARACTERISTICAS DEL EQUIPO. -

##### a) Reactor (RBP-1).

- Diámetro interno: 2.430 m.
- Capacidad máxima: 18.922 m<sup>3</sup> (18,922 lt.).
- Fracción de llenado: 0.800 .
- Sistema de agitación tipo: turbinas.
- Número de agitadores: 2.
- Diámetro de cada agitador: 1.32 m.

##### b) Datos del sistema de enfriamiento.

- Tipo: tubos verticales.
- Tubo: 1 " IPS Cod. 40  $\left\{ \begin{array}{l} \phi_e = 0.034 \text{ m.} \\ \phi_i = 0.027 \text{ m.} \end{array} \right.$
- Número de tubos conectados en paralelo: 12 .
- Longitud promedio de cada tubo en paralelo: 48.1 m.
- Número de tubos que actúan como baffles: 60 .

Nota.- La información técnica del reactor hipotético a usar en la simulación se encuentra en las páginas: D-1, D-2, D-3 y D-4 del apéndice D.

## V.5 CINÉTICA DE REACCIÓN.-

Hsieh (27) propone una cinética de polimerización en solución para el butadieno, del siguiente tipo:

$$R_p = C_m^2 * k_o' * \text{Exp} \left[ \frac{-E_a}{R_g * T} \right] \quad \dots \text{ec. (5.1)}$$

Donde:  $R_p$ , rapidez de polimerización.  
 $C_m$ , concentración de butadieno en cada instante de tiempo.  
 $k_o'$ , constante que involucra al factor preexponencial y la concentración de iniciador.  
 $E_a$ , energía de activación.  
 $R_g$ , constante universal de los gases.  
 $T$ , temperatura en el reactor.

La constante  $k_o'$ , está dada por la siguiente ecuación:

$$k_o' = k_o * C_{in} \quad \dots \text{ec. (5.2)}$$

Donde:  $k_o$ , factor preexponencial.  
 $C_{in}$ , concentración de iniciador.

Los valores de  $k_o'$  y  $E_a$  obtenidos mediante el tratamiento cinético de los datos reportados para concentraciones de iniciador " $C_{in}$ " mayores a 0.004 gmol/lit (pag. B-9 del Apéndice B), son los siguientes:

$$k_o' = \frac{1.645 * 10^9 \text{ m}^3 / (\text{gmol butadieno min})}{\text{gmol iniciador} / \text{m}^3} * C_{in}$$

$$E_a = 21821 \quad \text{cal/gmol.}$$

Con estos valores, debe usarse:  $C_m$  y  $C_{in}$  en gmol/m<sup>3</sup>,  $T$  en °K, y  $R_g$  como: 1.987 cal/(gmol °K), dando  $R_p$  en gmol/(m<sup>3</sup> min).

La ecuación (5.1) y los valores anteriores a pesar de que solo pueden usarse bajo ciertas condiciones de reacción, se va a

considerar que:

- Funcionan a lo largo de todo el proceso de polimerización.
- Son aplicables para cualquier concentración de iniciador, ( $C_{in} > 0$  g/mol/lit).
- La rapidez de iniciación es mucho mayor que la rapidez de propagación, por lo que la primera se puede despreciar.
- No se presenta la reacción de terminación en el proceso de polimerización.
- La mezcla de reacción es homogénea en relación a su composición y temperatura.
- No hay venenos presentes en el medio que inhiban la reacción.

Expresando la ecuación (5.1) en términos de la conversión,  $X$  (ec.(3.3)) y sustituyéndola en las ecuaciones: (3.12) y (3.13), se obtienen las funciones que se necesitan resolver en el método de Runge-Kutta:

$$F[1] = \Delta X = C_{mo} * (1 - X)^2 * k_o' * \text{Exp} - \left[ \frac{E_a}{R_g * T} \right] * \Delta t \quad \dots \text{ec. (5.3)}$$

$$F[2] = \Delta T = - \left[ \Delta H_r * C C_{mo} * (1 - X)^2 * V_R * k_o' * \text{Exp} - \left[ \frac{E_a}{R_g * T} \right] + U_o * A_t * (T - \bar{T}_e) \right] * \left[ \frac{\Delta t}{M_t * C_{pm}} \right] \quad \dots \text{ec. (5.4)}$$

Las ecuaciones empleadas (28) para resolver las propiedades: viscosidad, densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica; de las sustancias: butadieno, ciclohexano y agua en función de la temperatura, se encuentran en las páginas C-1 y C-2 del Apéndice C.

La capacidad calorífica del polibutadieno,  $C_{pp}$  (29) reportada en la literatura, es de 0.574 cal/(g °C).

El calor de reacción,  $\Delta H_r$  (30) para la polimerización del butadieno es de -18,700 cal/gmol.

## V.6 CORRIDAS. -

Las corridas a realizar en este trabajo se van a dividir para su estudio en dos partes:

I) La correspondiente al método numérico.- Para encontrar los valores óptimos de las variables involucradas en el método numérico, como: número de correcciones en cada paso de integración, "Nc" y número de incrementos en la longitud del tubo, "B" ( que es inversamente proporcional al incremento de tiempo " $\Delta t$ " ); usando las condiciones normales de operación del reactor.

II) La correspondiente a la simulación del sistema de reacción. -

Para obtener principalmente los perfiles térmicos del sistema de reacción con las condiciones normales y de demanda, modificando las variables de proceso y diseño que pudieran ayudar a controlar la temperatura en el reactor para este último caso, como: temperatura del agua de entrada, "TEF"; temperatura en el reactor a la que se usa el sistema de enfriamiento, "TISE"; flujo volumétrico de agua, "QA"; velocidad de agitación, "VA"; temperatura inicial de reacción, "To"; y área total de transferencia de calor "At".

Como caso especial, se va a incluir dentro de esta parte una corrida correspondiente a la situación en la que se requiere obtener un hule con peso molecular de:  $\bar{M}_{nt}$ : 125,000 g/gmol, para las condiciones normales de operación (  $\bar{M}_{nt} = 1/2 * \bar{M}_{nt} \text{ std}$  ); modificando la concentración de iniciador al doble respecto a la usada en las condiciones std (  $C_{in} = 2 * C_{in} \text{ std}$  ).

En todos estos casos se van a usar los valores de las variables óptimas encontradas en la parte I.

Ambas partes se van a resolver basandose con el criterio de convergencia establecido en la sección IV.2.



A continuación se presenta en forma tabular las corridas que se van a realizar:

Parte I Método numérico.-

# corrida	Nc	B	observaciones.-
1	0	4	condiciones normales de proceso.
2	0	8	" " " "
3	0	12	" " " "
4	1	4	" " " "
5	1	8	" " " "
6	1	12	" " " "
7	2	4	" " " "
8	2	8	" " " "
9	2	12	" " " "

Parte II Simulación del sistema de reacción.-

a) Para las condiciones normales o std de operación:

# corrida	Nc	B	observaciones.-
10	óptimo	óptimo	condiciones normales de proceso.
11	"	"	condic. adiabáticas del proceso.
12	"	"	condiciones de demanda.
13	"	"	condic. adiabáticas de demanda.

b) Para las condiciones de demanda:

# corrida	Nc	B	Variable	observaciones.-
14	ópt.	ópt.	TEF= 18°C	
15	ópt.	ópt.	TEF= 10°C	
16	ópt.	ópt.	TEF= 2°C	
17	ópt.	ópt.	TISE= 60°C	
18	ópt.	ópt.	TISE= 55°C	
19	ópt.	ópt.	TISE= 50°C	
20	ópt.	ópt.	QA=250 GPM	
21	ópt.	ópt.	QA=280 GPM	
22	ópt.	ópt.	QA=309 GPM	Flujo máximo de operación.
23	ópt.	ópt.	VA= 50 RPM	
24	ópt.	ópt.	VA= 60 RPM	
25	ópt.	ópt.	VA= 80 RPM	Vel. máxima de operación.
26	ópt.	ópt.	To = 48°C	
27	ópt.	ópt.	To = 45°C	
28	ópt.	ópt.	To = 40°C	

# corrida	Nc	B	Variable	observaciones.-
29	ópt.	ópt.	$\theta_e=0.042m$ .	Incremento del área total de transferencia de calor en un 23.5% respecto a la de diseño con el uso de tubos de mayor diámetro: 1 1/4" IPS Ced. 40 $\theta_i=0.035$ .
30	ópt.	ópt.	$\theta_e=0.048m$ .	Incremento del área total de transferencia de calor en un 41.2% respecto a la de diseño con el uso de tubos de mayor diámetro: 1 1/2" IPS Ced. 40 $\theta_i=0.041$ .
31	ópt.	ópt.	$\theta_e=0.060m$ .	Incremento del área total de transferencia de calor en un 76.5% respecto a la de diseño con el uso de tubos de mayor diámetro: 2 " IPS Ced. 40 $\theta_i=0.052$ .
32	ópt	ópt	$C_{in}=0.7244$ gmol/m	Incremento en un 50% la concentración de iniciador respecto a la usada normalmente para obtener un hule con peso molecular menor que el obtenido con las condiciones sin de reacción ( $M_{in}=0.5 \cdot M_{in}/sto$ )

Todas las corridas se van a realizar en una computadora personal con un microprocesador tipo 8088-1 de 10 MHz de velocidad y una precisión en los cálculos de 10 cifras después del punto decimal.

## CAPITULO VI.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS

### VI.1 PARTE 1) METODO NUMERICO.-

Las corridas correspondientes a la parte del método numérico, se llevaron a cabo simulando la polimerización del butadieno en ciclohexano con las condiciones normales (STD) de operación, usando distintos números de correcciones en cada paso de integración:  $N_c = 0, 1$  y  $2$ ; en combinación con los números de incrementos en la longitud del tubo:  $B = 4, 8$  y  $12$  de la Tabla (6.1); que se calculó en base a un tiempo de reacción de 25 minutos, una longitud promedio del tubo de 48.1 m y una velocidad del agua dentro del tubo de 127.8 m/min.

Tabla (6.1)

B	$\Delta Z$ (m)	V	$\Delta t$ (min)
4	12.025	265	0.0941
8	6.012	532	0.0470
12	4.007	799	0.0313

Donde: B, número de incrementos en la longitud del tubo.

$\Delta Z$ , incremento en la longitud del tubo.

V, número de incrementos en el tiempo o pasos de integración.

$\Delta t$ , incremento de tiempo.

t, tiempo.

Los resultados obtenidos en esta parte del estudio se presentan en las gráficas de la 1 a la 32, distribuidas de la siguiente manera:

- (Gráfica 1 a la 15) .-

Muestran el efecto que tiene el número de incrementos en la longitud del tubo "B", sobre las variables de proceso: conversión,

temperatura del reactor, temperatura del agua de enfriamiento, calores y porciento de error relativo a lo largo del tiempo para cada una de las correcciones en cada paso de integración " $N_c$ " ( $N_c = 0, 1$  y  $2$ ).

- (Gráfica 16 a la 30) .-

Muestran el efecto que tiene el número de correcciones en cada paso de integración " $N_c$ ", sobre las variables de proceso : conversión, temperatura del reactor, temperatura del agua de enfriamiento, calores y porciento de error relativo a lo largo del tiempo para cada uno de los incrementos de la longitud del tubo " $B$ " ( $B = 4, 8$  y  $12$ ).

- (Gráfica 31 y 32) .-

Muestran el efecto que tienen las variables del método numérico: número de correcciones en cada paso de integración " $N_c$ ", y número de incrementos en la longitud del tubo " $B$ ", sobre el tiempo de cada corrida y el porciento de error relativo máximo presentado en cada una de estas.

Estas gráficas son auxiliares para seleccionar los valores óptimos de las variables del método numérico, que se necesitan en la segunda parte correspondiente a la simulación del sistema de reacción.

Para el caso en el que se modificó el número de incrementos en la longitud del tubo " $B$ " ( $B = 4, 8$  y  $12$ ), sin haber realizado correcciones de las variables de proceso en cada paso de integración ( $N_c = 0$ ), las curvas obtenidas con los resultados de conversión y temperatura del reactor a lo largo del tiempo muestran que no hay alguna variación apreciable entre estas curvas del mismo tipo (Gráfica 1 y 2); sin embargo en las gráficas de temperatura del agua de salida y porciento de error relativo contra tiempo (Gráfica 3 y 4), puede observarse que existe una diferencia notable entre la curva correspondiente a  $B = 4$  y las curvas correspondientes a los valores de  $B = 8$  y  $12$ , habiendo una pequeña diferencia

entre estas dos últimas curvas solo en la gráfica del porcentaje de error relativo (Gráfica 4).

El punto que se dispara en la curva obtenida con  $B = 4$  incrementos en la longitud del tubo de la gráfica 3, corresponde al momento en el que se empieza a usar el sistema de enfriamiento, que también lo es para las otras dos curvas (aprox.  $t = 5.0$  min), y esta variación es bastante apreciable debido a que se están usando para el cálculo incrementos de longitud y tiempo ( $\Delta Z$  y  $\Delta t$ ) muy grandes para un cambio abrupto de la variable dependiente. Al usar incrementos de longitud más pequeños que el anterior (casos  $B = 8$  y  $B = 12$  incrementos) la variación disminuye obteniéndose una curva más suavizada respecto a la primera.

De la misma manera que en el caso de las curvas de conversión y temperatura del reactor, las curvas de cada uno de los calores: generado (A), acumulado en el reactor (B), retirado del reactor (C) y acumulado en los tubos (D) a lo largo del tiempo, no presentan una variación apreciable con respecto al número de incrementos en la longitud del tubo (Gráfica 5). La pequeña variación existente entre los resultados puede apreciarse indirectamente con la gráfica de porcentaje de error relativo contra tiempo (Gráfica 4).

Para el caso en el que se realizó una corrección en cada paso de integración, las curvas obtenidas con los resultados de conversión y temperatura del reactor a lo largo del tiempo presentan ya una variación apreciable con respecto al número de incrementos en la longitud del tubo (Gráfica 6 y 7).

En la gráfica de temperatura del agua de salida contra tiempo (Gráfica 8), la curva correspondiente al caso en el que se usaron  $B = 4$  incrementos en la longitud del tubo, nuevamente presenta una variación apreciable con respecto a las curvas obtenidas con los resultados correspondientes a los casos de  $B = 8$  y  $B = 12$  incrementos.

En la gráfica de porcentaje de error relativo contra tiempo (Gráfica 9), se presenta la misma tendencia del error relativo a la observada en la Gráfica 4, de disminuir este a medida que se aumenta

el número de incrementos en la longitud del tubo, "B".

En la gráfica de calores contra tiempo (Gráfica 10), las curvas correspondientes al calor generado (A) y calor acumulado en el reactor (B), presentan ya una variación apreciable entre los resultados del mismo tipo con respecto al número de incrementos en la longitud del tubo; mientras que las curvas obtenidas con los resultados del calor retirado del reactor (C) y del calor acumulado en tubos (D), no presentan variaciones apreciables entre estas respecto al número de incrementos en la longitud del tubo.

Para el caso en el que se realizaron dos correcciones de las variables de proceso en cada paso de integración ( $N_c = 2$ ), los resultados obtenidos de conversión, temperatura del reactor, temperatura del agua de salida, por ciento de error relativo y calores contra tiempo se muestran en las gráficas 11, 12, 13, 14 y 15 respectivamente. La tendencia de estos resultados, fué similar a la encontrada para el caso en el que se realizó una corrección de las variables en cada paso de integración ( $N_c = 1$ ), pero con una variación ligeramente mayor que la observada en los resultados obtenidos de este último caso.

Puede observarse en las gráficas 4, 9 y 14 de error relativo contra tiempo la siguiente tendencia: a medida que se aumenta el número de incrementos en la longitud del tubo "B", el error relativo en los resultados obtenidos tiende a disminuir.

Para el caso en el que se modificó el número de correcciones de las variables de proceso en cada paso de integración " $N_c$ " ( $N_c = 0, 1$  y  $2$ ) y se usó un número de  $B = 4$  incrementos en la longitud del tubo, las curvas obtenidas con los resultados de conversión, temperatura del reactor y temperatura del agua de salida, muestran en cada gráfica que existe una variación apreciable entre la curva correspondiente a  $N_c = 0$  y las curvas correspondientes a  $N_c = 1$  y  $N_c = 2$  correcciones, no existiendo variaciones notables entre estas dos últimas curvas del mismo tipo (Gráfica 16, 17 y 18); sin embargo

en la gráfica de error relativo contra tiempo (Gráfica 19) todas las curvas presentan variación con respecto al número de correcciones " $N_c$ ", a partir del momento en el que se usa el sistema de enfriamiento (aprox.  $t = 5.0$  min).

En la gráfica de calores contra tiempo (Gráfica 20), se observan variaciones apreciables entre las curvas correspondientes a  $N_c = 0$  y las correspondientes a  $N_c = 1$  y  $N_c = 2$  correcciones, solo para el calor generado (A) y para el calor acumulado en el reactor (B). Para los otros calores: retirado del reactor (C) y acumulado en tubos (D), se observa que los resultados obtenidos no presentan alguna variación significativa entre los del mismo tipo con respecto al número de correcciones en cada paso de integración.

Para el caso en el que se usó un número de  $B = 8$  incrementos en la longitud del tubo, las curvas obtenidas con los resultados de conversión y temperatura del reactor presentan solo una pequeña variación entre los resultados del mismo tipo que corresponden a  $N_c = 0$  y los que corresponden a  $N_c = 1$  y  $N_c = 2$  correcciones (Gráfica 21 y 22), siendo menor a la observada en la gráfica 16 y 17 donde se usaron  $B = 4$  incrementos.

En las curvas obtenidas con los resultados de temperatura del agua de salida a lo largo del tiempo (Gráfica 23), puede observarse que ya no existe alguna influencia significativa del número de correcciones " $N_c$ ", sobre esta variable dependiente, debido a que las variaciones encontradas entre los resultados son mínimas.

En la gráfica de error relativo contra tiempo (Gráfica 24), se presentan variaciones apreciables entre la curva correspondiente a  $N_c = 0$  y las correspondientes a  $N_c = 1$  y  $N_c = 2$  correcciones, siendo mínima la variación encontrada entre estas dos últimas.

En la gráfica de calores contra tiempo (Gráfica 25), las curvas correspondientes al calor generado (A) y acumulado en el reactor (B), presentan pequeñas variaciones entre las del mismo tipo con respecto al número de correcciones " $N_c$ ", siendo mínimas entre los resultados de las curvas correspondientes a  $N_c = 1$  y  $N_c = 2$  correcciones. Las curvas de calor retirado del reactor (C) y

acumulado en tubos (D) no presentan una variación apreciable con respecto al número de correcciones, "Nc".

Las variaciones encontradas en esta gráfica son menores que las observadas en la gráfica 20 donde se usaron B = 4 incrementos en la longitud del tubo.

Para el caso en el que se usaron B = 12 incrementos en la longitud del tubo los resultados de conversión, temperatura del agua de salida, porcentaje de error relativo y calores contra tiempo se muestran en las gráficas: 26, 27, 28, 29 y 30 respectivamente. La tendencia de estos resultados, fué similar a la encontrada para el caso en el que se usaron B = 8 incrementos en la longitud del tubo, pero con una variación ligeramente menor que la observada en los resultados obtenidos de este último caso.

Puede observarse en las gráficas: 19, 24 y 29 de error relativo contra tiempo una tendencia opuesta a la esperada con los resultados obtenidos, correspondiente al aumento que presenta el error relativo cuando se incrementa el número de correcciones en cada paso de integración, "Nc".

Para que se pueda entender esta tendencia, se debe hacer referencia a la ecuación (4.1), con la que se definió el error relativo:

$$\%Er_{j+1} = \left[ \frac{Q_{0j+1} - Q_{ANj+1} - Q_{Rj+1}}{Q_{0j+1}} \right] * 100 \quad \dots ec. (4.1)$$

En esta ecuación puede observarse que la base de cálculo o referencia para evaluar dicho error relativo está dada por el calor generado "Q0", que depende de la conversión "X" (Q0 = f(X)), y como la conversión depende del método numérico (X = f(Nc, B)), entonces el calor generado o la base de cálculo también depende del método numérico (Q0 = f(X, f(Nc, B))) y por lo tanto esta no permanece constante respecto al número de correcciones, "Nc".



Por otro lado el calor generado " $Q_0$ ", está en el denominador de un cociente; si este valor disminuye permaneciendo casi invariante el numerador, el cual está constituido por la diferencia del calor generado y los otros calores (acumulado en el reactor, retirado y acumulado en tubos), el valor de este cociente tiende a aumentar al igual que el error relativo.

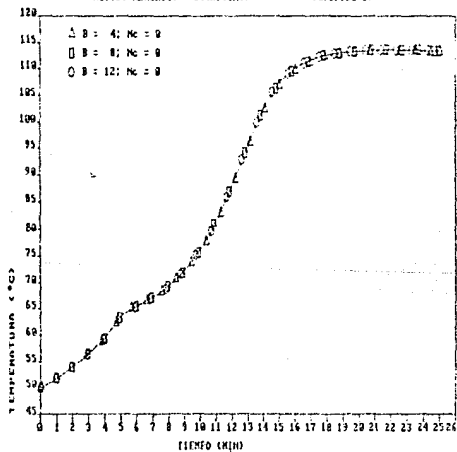
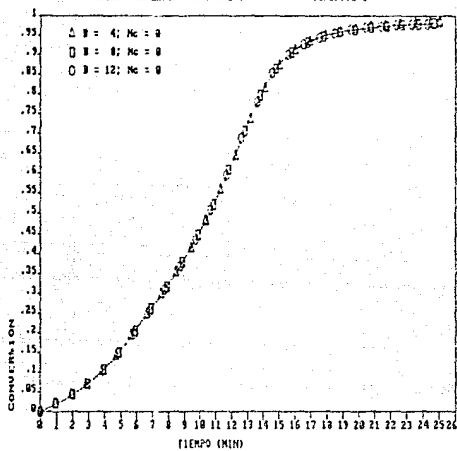
La explicación mencionada anteriormente puede apreciarse con las curvas de las gráficas: 20, 25 y 30 de calores contra tiempo. En estas gráficas puede observarse la tendencia que tienen los valores de calor generado " $Q_0$ " (A), y de calor acumulado en el reactor " $Q_{AR}$ " (B) de disminuir, a medida que se incrementa el número de correcciones de las variables en cada paso de integración, " $N_c$ ".

Debido a lo expuesto anteriormente, no se puede recomendar un valor adecuado de número de correcciones " $N_c$ " para realizar las corridas, por lo que se deja abierto el uso de su valor.

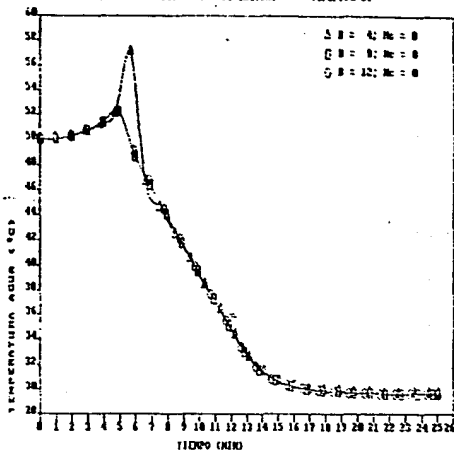
En las gráficas 31 y 32, se presentan las gráficas de tiempo de cada corrida y máximo error relativo encontrada en esta, como función del número de incrementos en la longitud del tubo " $B$ " y del número de correcciones en cada paso de integración " $N_c$ ".

La zona correspondiente a los valores óptimos de las variables del método numérico: " $N_c$ " y " $B$ " para usar en las corridas, corresponden a los valores de dichas variables sobre las curvas en donde el error relativo máximo y el tiempo de cada corrida se vuelven mínimos.

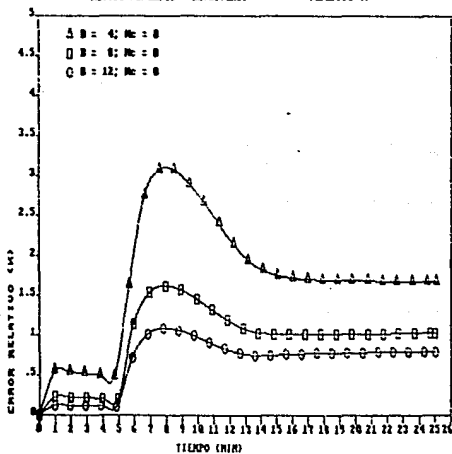
Todos los valores obtenidos en estas gráficas se realizaron en una computadora personal con microprocesador tipo 8088-1 de 10 MHz de velocidad y una precisión de 10 cifras después del punto decimal. El programa se codificó en lenguaje pascal ("TurboPascal" versión 3.02A).

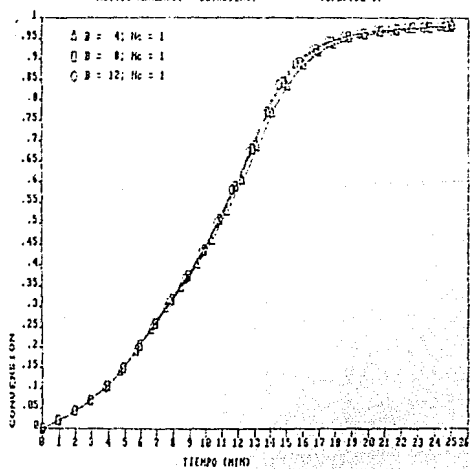
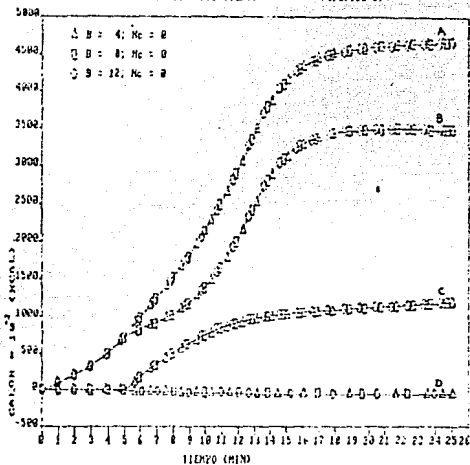


METODO NUMERICO - AGUA DE SALINA. (Grafica 3)



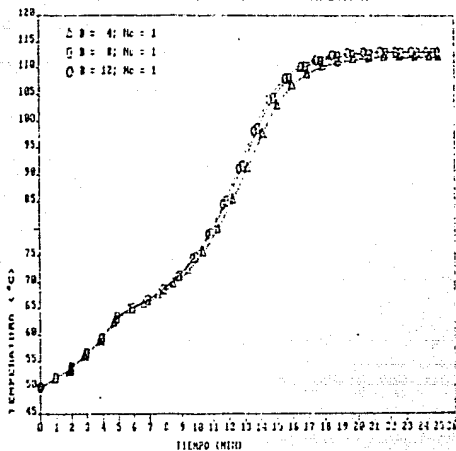
METODO NUMERICO - METADENO. (Grafica 4)





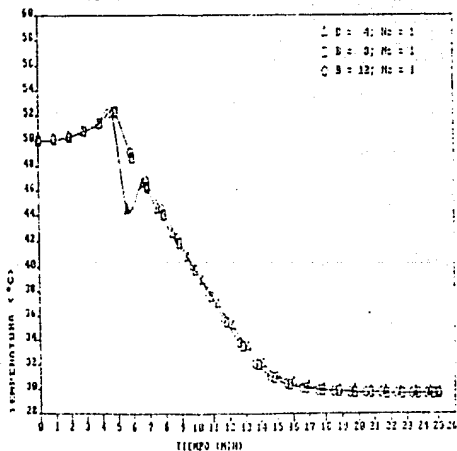
MÉTODO NUMÉRICO - ETANOLINO.

(Gráfica 7)



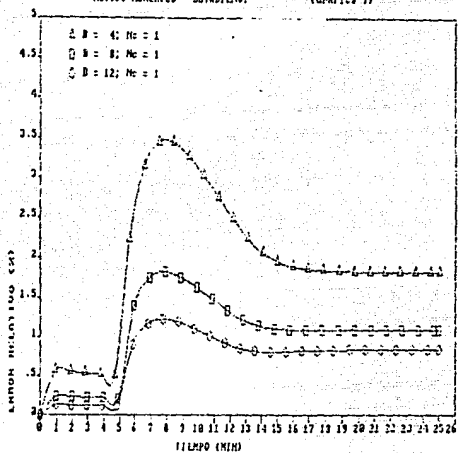
MÉTODO NUMÉRICO - AGUA DE SALINA.

(Gráfica 8)



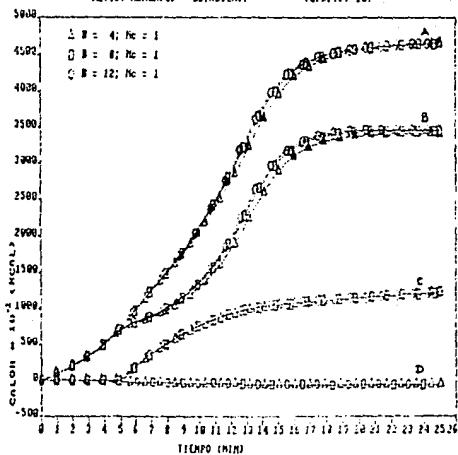
MÉTODO NUMÉRICO - BUTADIENO.

(Gráfico 9)



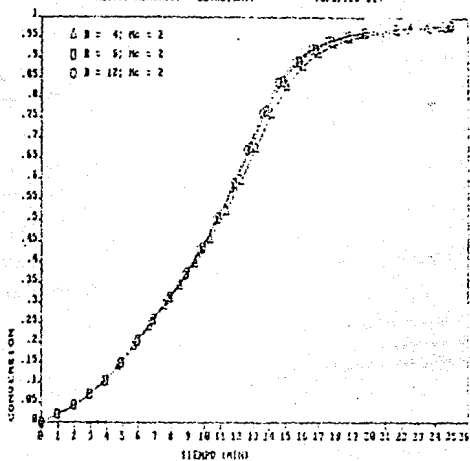
MÉTODO NUMÉRICO - BUTADIENO.

(Gráfico 10)



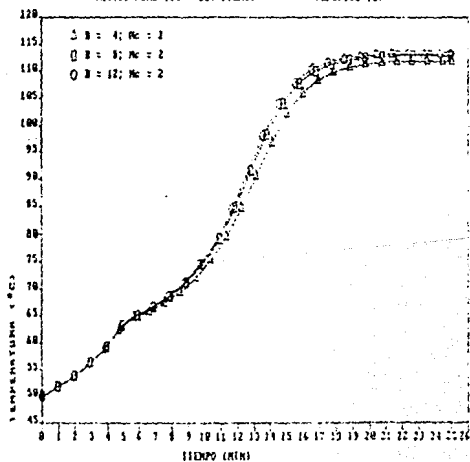
MÉTODO NUMÉRICO - BUTADIENO.

(Gráfica 11)

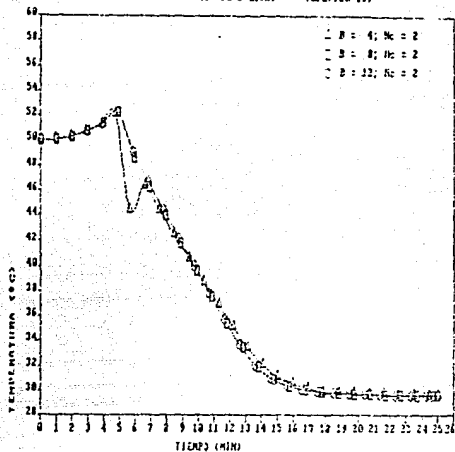


MÉTODO NUMÉRICO - BUTADIENO.

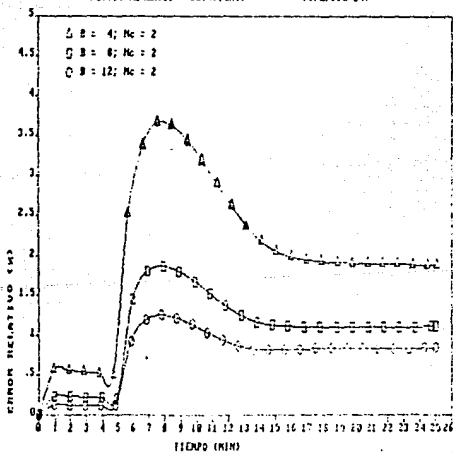
(Gráfica 12)



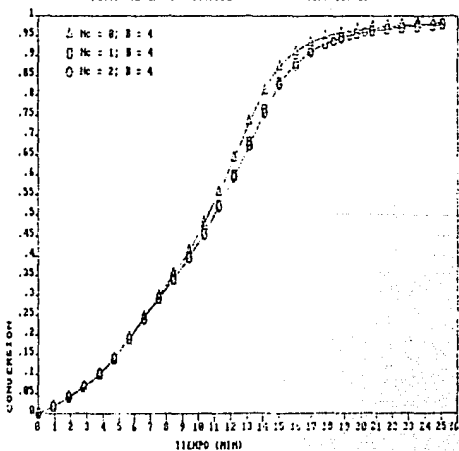
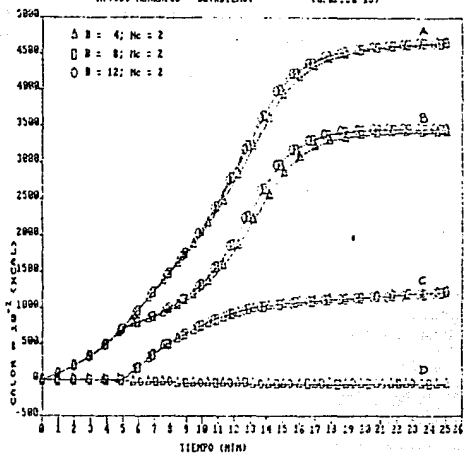
METODO NUMERICO - AGUA DE SALINA. (Grafica 13)

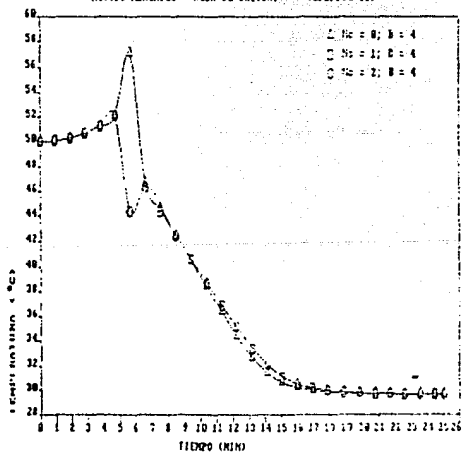
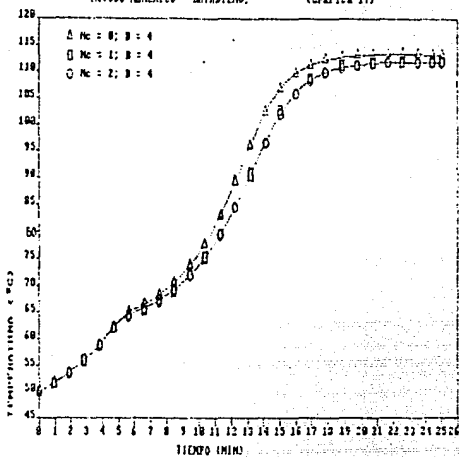


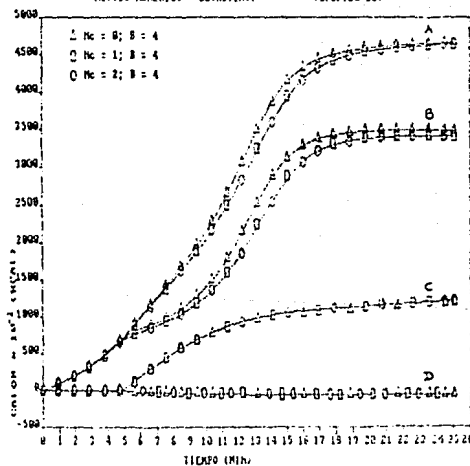
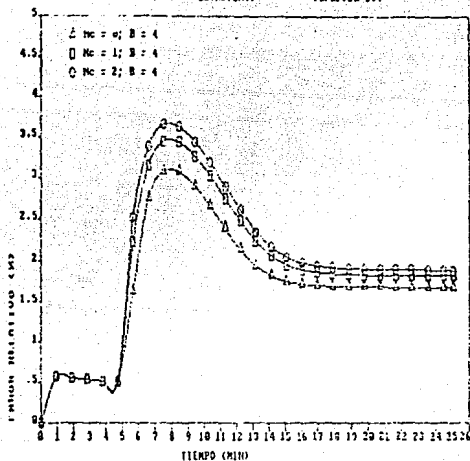
METODO NUMERICO - BISTADIOS. (Grafica 14)

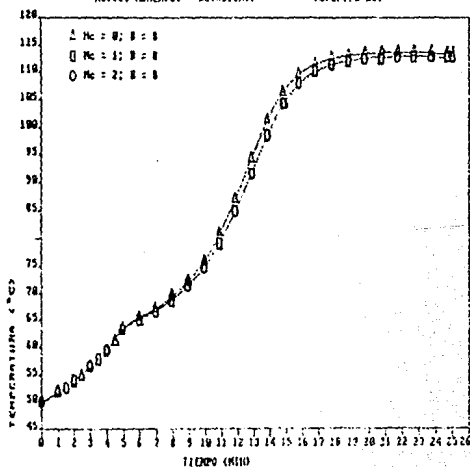
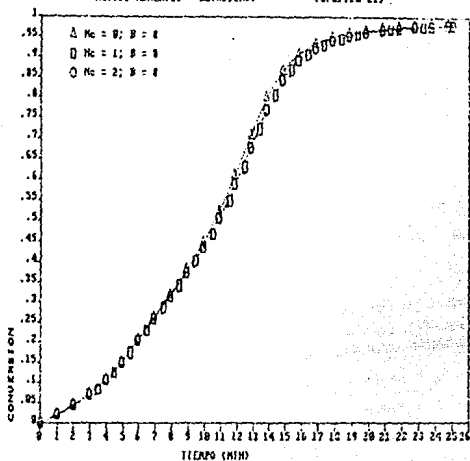




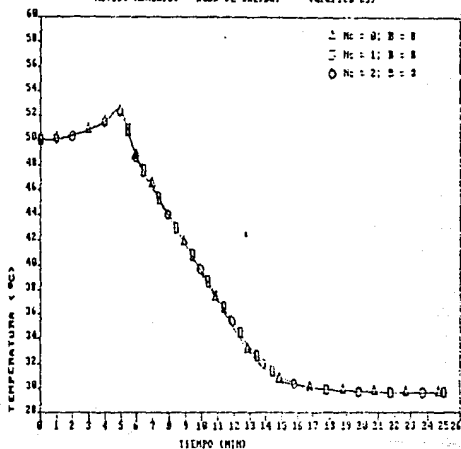




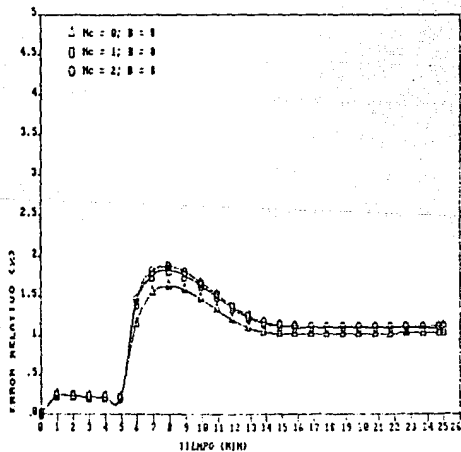


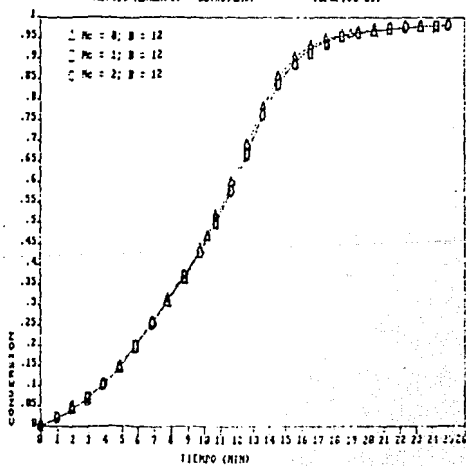
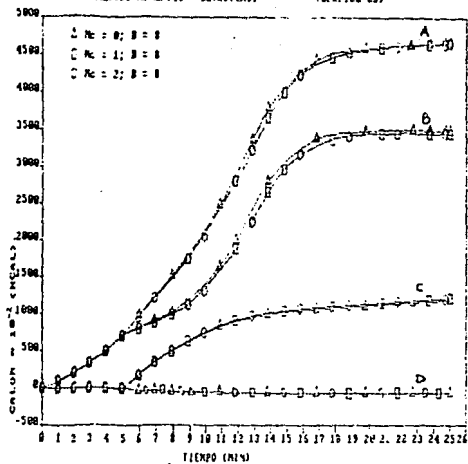


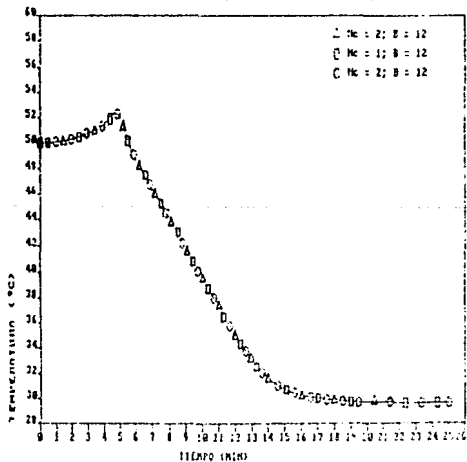
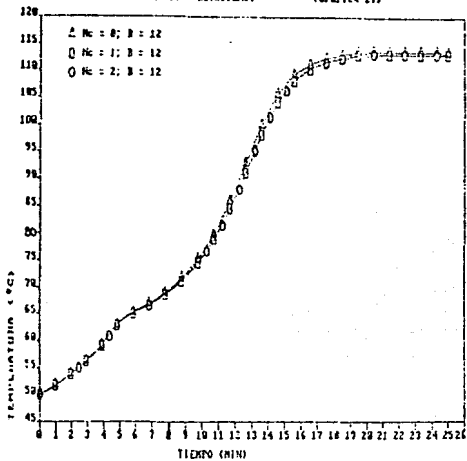
METODO NUMERICO - AGUA DE SALINA. (Grafica 23)

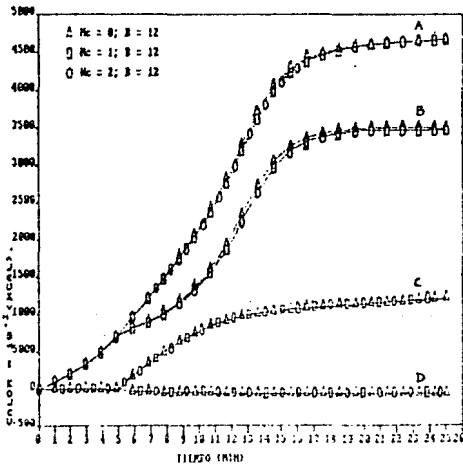
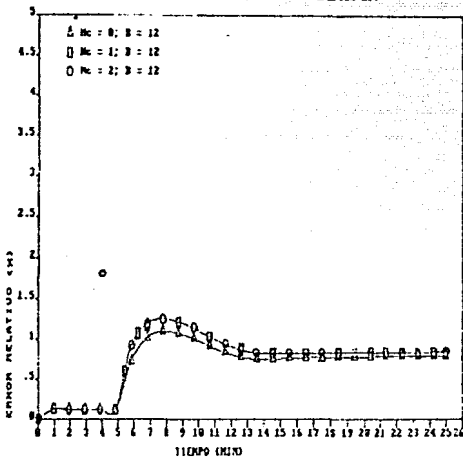


METODO NUMERICO - BUTADIENO. (Grafica 24)

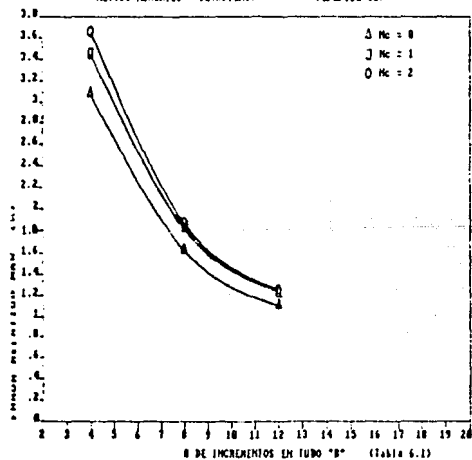
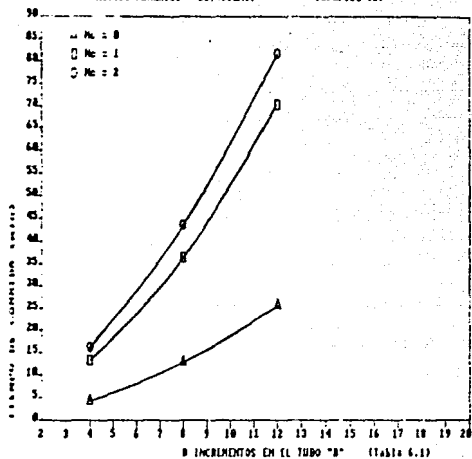












## VI.2 PARTE 11) SIMULACION DEL SISTEMA DE REACCION.

Las corridas correspondientes a esta parte, se llevaron a cabo simulando la polimerización del butadieno en ciclohexano con las condiciones normales (std) de operación y con las condiciones de demanda.

Los resultados obtenidos en esta parte del estudio se presentan en las gráficas de la 33 a la 55, distribuidas de la siguiente manera:

### - (Gráfica 33 a la 40) .-

Se presentan los resultados de: conversión, temperatura del reactor, peso molecular del polímero, viscosidad, coeficientes de transferencia de calor ( $U$ ,  $h_{10}$  y  $h_0$ ), calor generado y retirado del sistema a lo largo del tiempo; y temperatura del fluido de enfriamiento en cada posición del tubo a lo largo del tiempo, para ambos casos de operación: normal (relación de solvente-monomero de 7/1) y de demanda (relación de solvente-monomero de 5/1).

### - (Gráfica 41 y 42) .-

Muestran el efecto que tiene la temperatura del agua de entrada al sistema de enfriamiento sobre el perfil térmico del reactor y la rapidez de reacción.

### - (Gráfica 43 y 44) .-

Muestran el efecto que tiene la temperatura del reactor a la que se empieza a usar el sistema de enfriamiento sobre el perfil térmico del reactor y la rapidez de reacción.

### - (Gráfica 45 y 46) .-

Muestran el efecto que tiene el flujo de agua usado en el sistema de enfriamiento sobre el perfil térmico del reactor y la rapidez de reacción.

- (Gráfica 47 y 48) .-

Muestran el efecto que tiene la velocidad de agitación en la mezcla de reacción sobre el perfil térmico del reactor y la rapidez de reacción.

- (Gráfica 49 y 50) .-

Muestran el efecto que tiene la temperatura a la que se inicia la reacción, sobre el perfil térmico del reactor y la rapidez de reacción.

- (Gráfica 51 y 52) .-

Muestran el efecto que tiene el área de transferencia de calor sobre el perfil térmico del reactor y la rapidez de reacción.

- (Gráfica 53 y 55) .-

Muestran el efecto que tiene la concentración del iniciador usada en el proceso, sobre el perfil térmico del reactor, la rapidez de reacción y el peso molecular del polímero.

El hecho de disminuir la relación solvente-monomero de: 7/1 a 5/1 (incremento en la concentración de butadieno) provoca que la reacción desde el inicio sea muy rápida (Gráfica 33), generandose grandes cantidades de calor que difícilmente pueden retirarse del sistema de reacción (Gráfica 38), debido al rápido incremento del peso molecular del polímero (Gráfica 35) y su viscosidad (Gráfica 36), que ocasionan una rápida disminución en la capacidad para retirar calor del sistema de enfriamiento (Gráfica 37) y en consecuencia se sobrecaliente el reactor hasta los 150 °C (Gráfica 34); temperatura a la cual el producto queda fuera de especificaciones.

La tendencia que tiene el perfil térmico "no adiabático" (desde el momento en el que se empieza a usar el sistema de enfriamiento correspondiente a la temperatura del reactor de  $T = 64$  °C) al

reducirse la relación de ciclohexano-butadieno de 7/1 a 5/1, es de acercarse a su perfil térmico "adiabático" (Gráfica 34) por todo lo expuesto anteriormente.

En las gráficas tridimensionales 39 y 40 se presentan los perfiles térmicos del agua de enfriamiento dentro del tubo a lo largo del tiempo, para las condiciones normales de operación y de demanda respectivamente. Puede observarse en estas gráficas que momentos después de haber usado el sistema de enfriamiento, la pendiente del perfil térmico tiende a disminuir debido a la baja capacidad para retirar calor que proporciona el sistema de enfriamiento en ese instante de la reacción, permaneciendo la temperatura del agua de entrada casi invariante a lo largo del tubo. Este efecto puede observarse mejor en el caso en donde se usa una relación de solvente-monomero baja de 5/1 (Gráfica 40).

El hecho de usar agua de enfriamiento con una temperatura más baja que la empleada para las condiciones normales de operación de 28 °C, no proporciona una gran ayuda sobre el control de la temperatura en el reactor (Gráfica 41).

El efecto que tiene la temperatura del agua de enfriamiento sobre el perfil térmico del reactor y el de la conversión es mínimo, debido a que al bajar grandemente la temperatura del agua de enfriamiento, de 28 °C a 2 °C ( $\Delta T = 26$  °C), ocasiona que solo se alcance una temperatura pico en el reactor 9 °C más abajo con respecto a la temperatura pico alcanzada para el primer caso (de 153 °C a 144 °C). Además ocasiona un atraso en la rapidez de reacción aproximadamente de 1.0 minuto, con respecto a la correspondiente para el caso en el que se usa una temperatura de 28 °C (Gráfica 42).

Puede observarse en la gráfica 41 la siguiente relación aproximada: por cada 10 °C que se baja la temperatura en el agua de enfriamiento sin modificar las otras variables de proceso, ocasiona que la temperatura pico en el reactor baje aproximadamente en 2 °C.

El hecho de implementar el sistema de enfriamiento a una temperatura alcanzada en el reactor más abajo que la usada para las condiciones normales de operación (std) de 64 °C con el cambio en la relación de solvente-monomero de 7/1 a 5/1, tiene un gran efecto sobre el perfil térmico del reactor y la velocidad de reacción (Gráfica 43 y 44). El llevar a cabo la reacción "no adiabática" desde el inicio de la reacción (usando el sistema de enfriamiento a los 50 °C), provoca que el reactor se enfríe y la reacción se apague; por el contrario al implementarse el sistema de enfriamiento a los 64 °C (14 °C arriba de la temperatura a la que se inicia la reacción), ocasiona que el reactor se caliente y la reacción se torne violenta, debido a la gran inercia térmica que provoca el sistema.

Entre los casos intermedios de temperatura para los límites fijados ( $T = 64$  y  $50$  °C), se tiene que al implementarse el sistema de enfriamiento a los 60 °C (4 °C más abajo que la temperatura usada en las condiciones normales (std) de operación), provoca que la temperatura pico alcanzada en el reactor baje 2 °C y la reacción se atrase por 1.0 minuto con respecto a los valores obtenidos con las condiciones normales; y al implementarlo a los 55 °C (9 °C más abajo que la temperatura usada en las condiciones normales (std) de operación), ocasiona que la temperatura pico en el reactor baje 13 °C y se atrase la reacción aproximadamente en 5.0 minutos con respecto a los valores que se obtienen con las condiciones normales de operación ( $T = 64$  °C).

Al aumentar el flujo volumétrico de agua en el sistema de enfriamiento (hasta un incremento del 30% con respecto al usado para las condiciones normales de proceso), provoca un cambio muy insignificante sobre el perfil térmico del reactor y la velocidad de reacción (Gráfica 45 y 46), debido a que el fluido controlante para la transferencia de calor lo constituye la mezcla de reacción y no el agua de enfriamiento.

Al aumentar la velocidad de agitación que se aplica a la mezcla de reacción ocasiona un ligero efecto únicamente sobre el perfil térmico del reactor y ningún cambio significativo sobre la velocidad de reacción (Gráfica 47 y 48). Puede observarse en estas gráficas la siguiente relación aproximada: por cada vez que se incrementa la velocidad de agitación en 10 rpm sin modificar las otras condiciones de operación, la temperatura pico alcanzada en el reactor baja aproximadamente en 1.5 °C con respecto a la temperatura pico observada para las condiciones normales.

El hecho de modificar la temperatura a la cual se inicia la reacción, ocasiona cambios bastantes significativos sobre el perfil térmico del reactor y la velocidad de reacción (Gráfica 49 y 50).

Al iniciar la reacción a los 48 °C, ocasiona que la temperatura pico alcanzada en el reactor baje en 1 °C (de 151 a 150 °C) y se atrase la reacción aproximadamente en 1.0 minuto con respecto a la temperatura pico y rapidez de reacción obtenidos con las condiciones normales de operación de  $T = 50$  °C.

Para ambos casos en el que se inicia la reacción a los 45 °C y a los 40 °C, la temperatura pico que se alcanza en el reactor baja en 3 °C (de 151 a 148 °C) y en 6 °C (de 151 a 145 °C), además de que la reacción se atrasa aproximadamente en 2.0 y 7.5 minutos respectivamente comparados con los valores que se obtuvieron con las condiciones normales de operación de  $T = 50$  °C.

El incremento en el Área de transferencia de calor provoca un ligero efecto sobre el perfil térmico del reactor y un pequeño atraso en la rapidez de reacción (Gráfica 51 y 52). Al incrementar el área en un 23.5% ( $\Delta t = 76.160 \text{ m}^2$ ), 41.2% ( $\Delta t = 87.040 \text{ m}^2$ ) y 76.4% ( $\Delta t = 108.800 \text{ m}^2$ ) con relación al área de diseño de  $\Delta t = 61.653 \text{ m}^2$  (ver Apéndice D), ocasiona que se alcance una temperatura pico en el reactor de 149.0 °C, 147.5 °C y 146.0 °C respectivamente.

Los pequeños cambios observados en ambos perfiles de

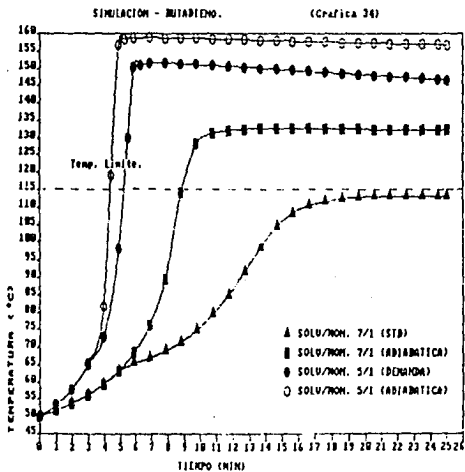
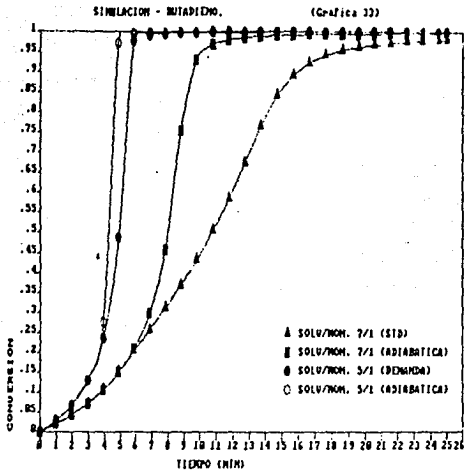
temperatura y conversión al modificar grandemente el área de transferencia de calor, es debido a que la mezcla de reacción se comporta como un fluido controlante para la transferencia de calor, sobre todo a altas viscosidades del fluido; y aun cuando se disponga de un buen sistema de enfriamiento la transferencia de calor hacia este tiende a ser mínima.

En la gráfica 51 puede observarse la siguiente relación aproximada: por cada vez que se incrementa el área de transferencia de calor en un 23.5%, la temperatura pico alcanzada en el reactor baja en 3.5 °C.

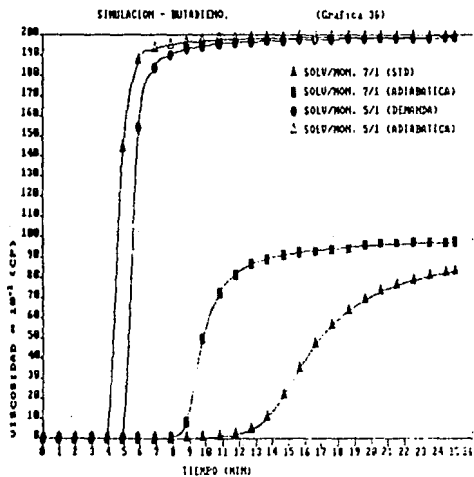
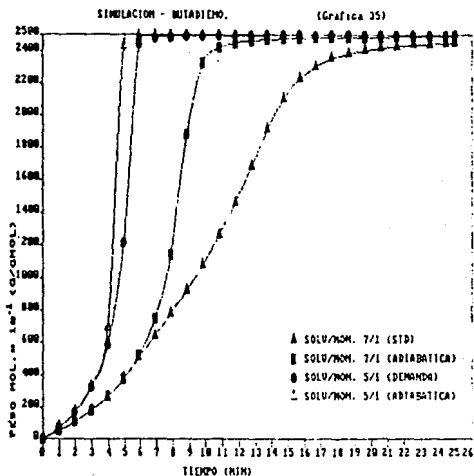
Es de esperarse que con el aumento en la concentración de iniciador usado para el cambio en el peso molecular del polímero (de 250,000 a 125,000) con la misma relación de solvente-monomero de 7/1, provoque un incremento en la temperatura pico alcanzada en el reactor (Gráfica 53) y la rapidez de reacción (Gráfica 54), debido a que esta última es directamente proporcional a la concentración de los reactivos (ec.(5.1)).

La temperatura pico alcanzada con este incremento es de 125 °C, siendo mayor que la temperatura límite fijada para el control de las especificaciones del producto (Gráfica 53). El incremento de temperatura ocasionado por el cambio en la concentración de iniciador es de aproximadamente 9 °C (de 114 °C a 125 °C) con respecto al perfil térmico obtenido con las condiciones normales de operación (STD).

Por último, puede observarse en las gráficas 54 y 55 que la conversión y peso molecular máximos se alcanzan aproximadamente a los 6.0 y 23.0 minutos después de haberse iniciado la reacción, para los casos en los que se usaron una concentración de iniciador de 0.724 y 0.362 g/mol/m<sup>3</sup> respectivamente.

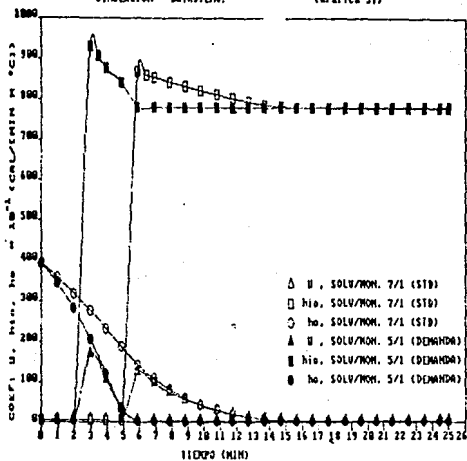






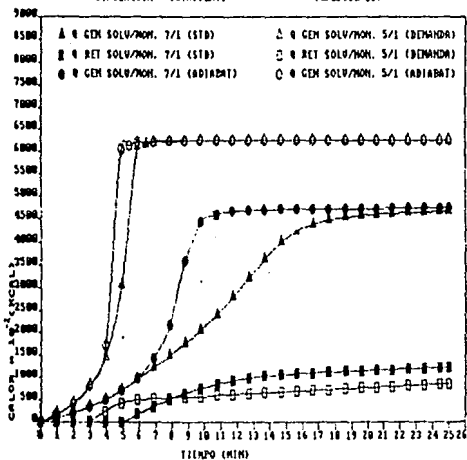
SIMULACION - BUTADIENO.

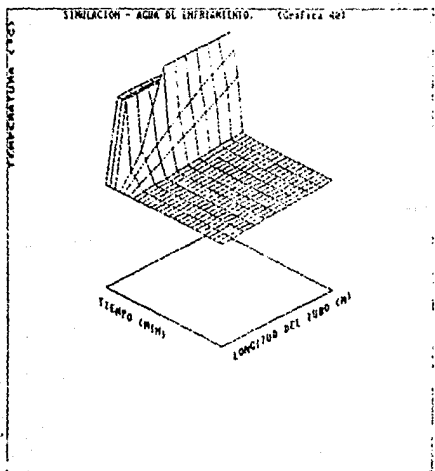
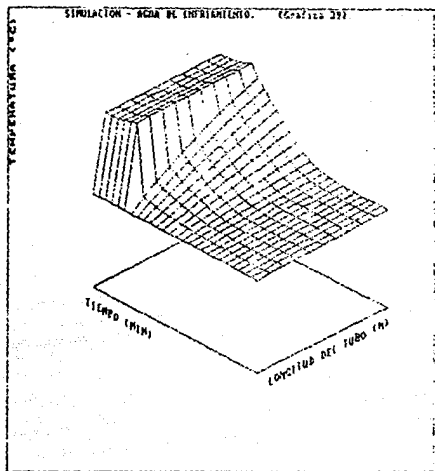
(Grafica 27)

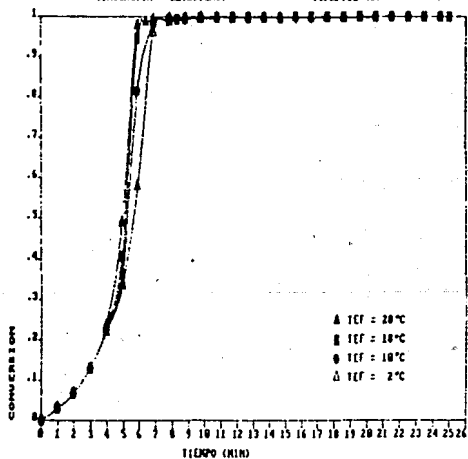
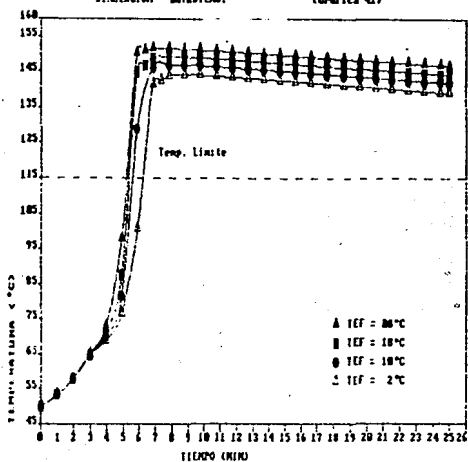


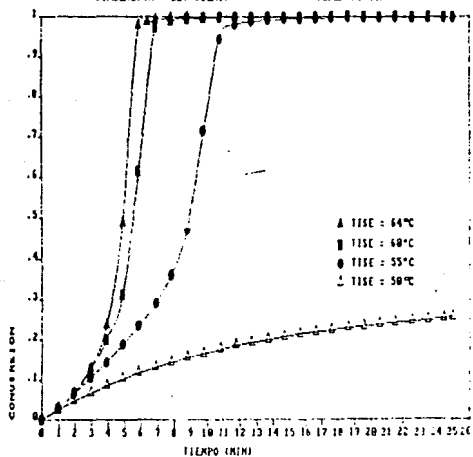
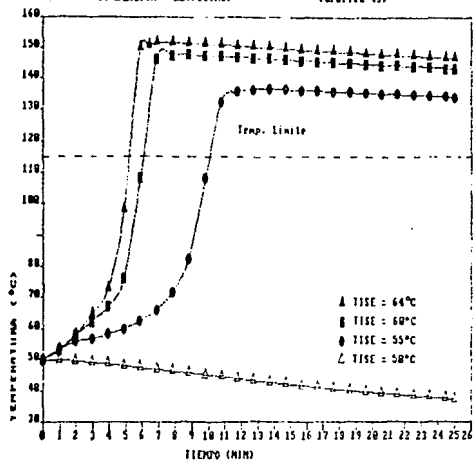
SIMULACION - BUTADIENO.

(Grafica 28)



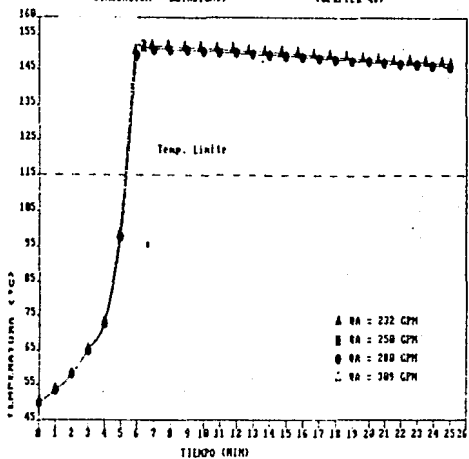






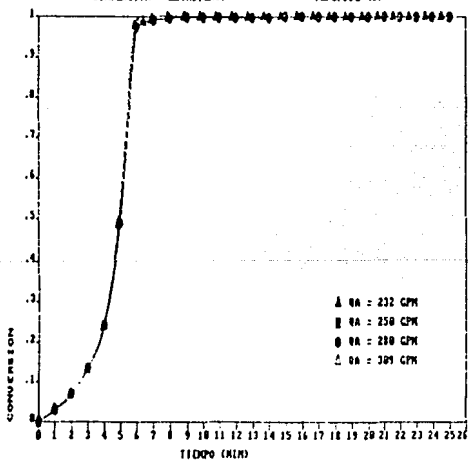
SIMULACION - MITADIENO.

(Grafica 45)



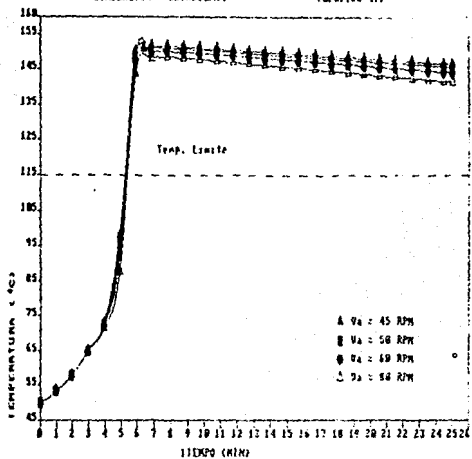
SIMULACION - MITADIENO.

(Grafica 46)



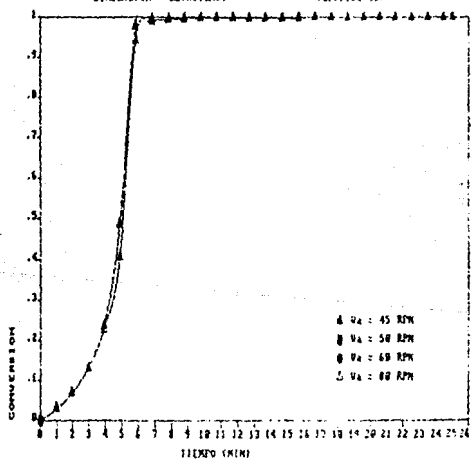
SIMULACION - BUTADIENO.

(Gráfica 47)



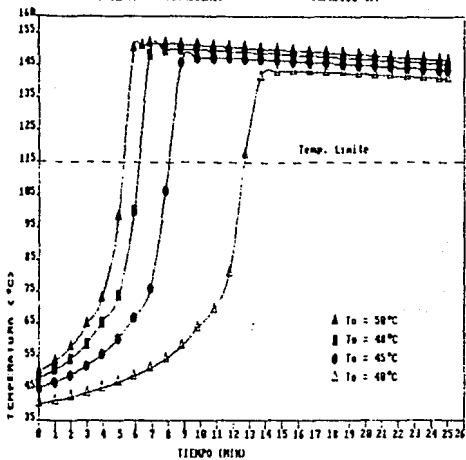
SIMULACION - BUTADIENO.

(Gráfica 48)



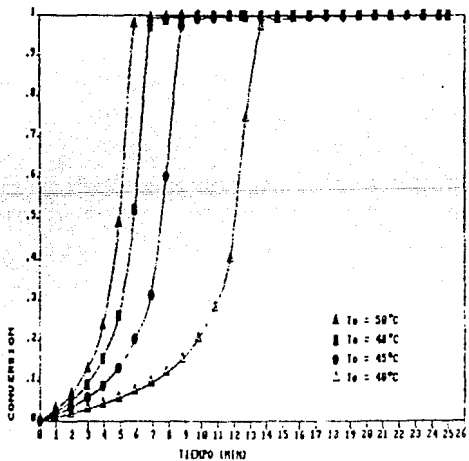
## SIMULACION - BUTADIENO.

(Grafica 49)

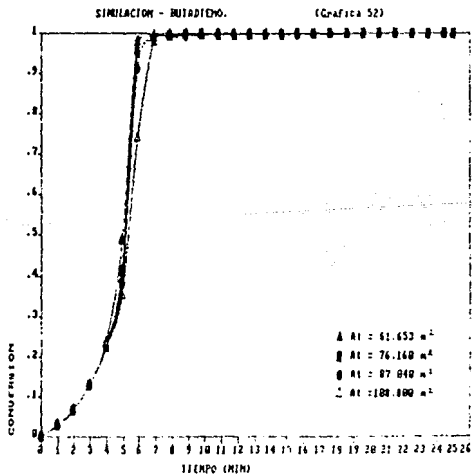
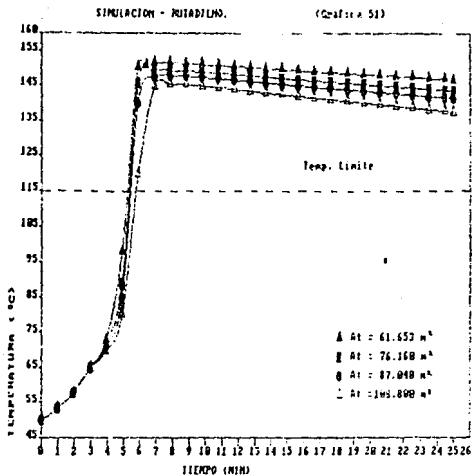


## SIMULACION - BUTADIENO.

(Grafica 50)

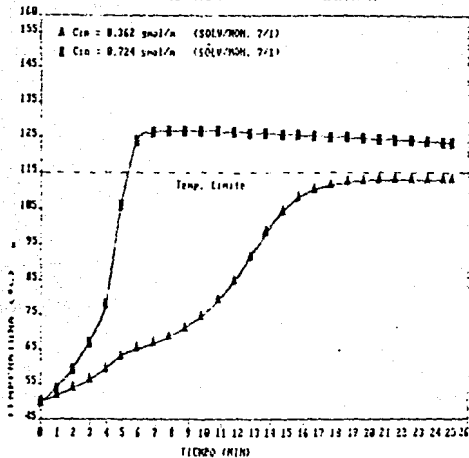






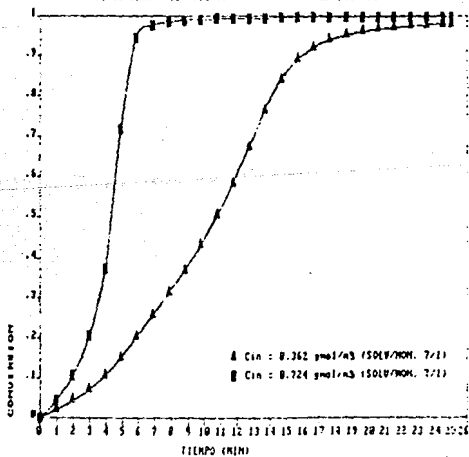
## SIMULACION - BUTADIENO.

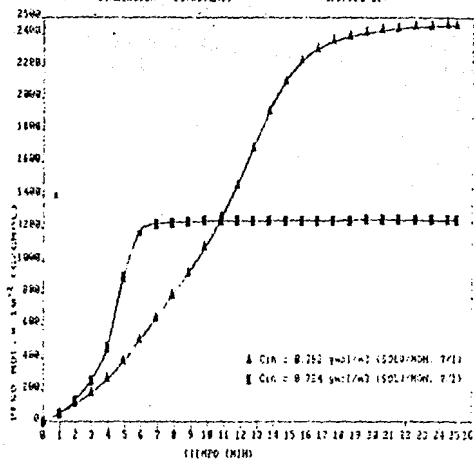
(Gráfica 53)



## SIMULACION - BUTADIENO.

(Gráfica 54)





## CAPITULO VII.- CONCLUSIONES.

### VII.1 METODO NUMERICO.-

En relación al método numérico, puede concluirse lo siguiente:

- a) A medida que se aumenta el número de incrementos en la longitud del tubo, "B" para el cálculo de una corrida, se tienen los siguientes efectos:
- Disminuye el valor del incremento de longitud, " $\Delta Z$ ".
  - Disminuye el valor del incremento de tiempo, " $\Delta t$ ".
  - Disminuye también el error relativo de los resultados que se obtienen con el método numérico debido a que se aumenta la precisión de estos, llegando a un valor de "B" en el que el efecto sobre los resultados llega a ser mínimo.
  - Aumenta el tiempo de la corrida, porque se incrementa el número de cálculos a realizar.
- b) En el método numérico, el número de correcciones de las variables en cada paso de integración, "Nc" tiende a no tener algún efecto significativo sobre los resultados obtenidos cuando se usan incrementos pequeños en la longitud del tubo ( $\Delta Z$ ) y el tiempo ( $\Delta t$ ).
- c) El modelo matemático y el algoritmo de cálculo propuesto para resolver el sistema, proporciona con bastante claridad los efectos que ocasionan las condiciones de operación sobre el comportamiento térmico del reactor y las propiedades fisicoquímicas de la mezcla de reacción para la polimerización del butadieno en solución.

## VII.2 SIMULACION DEL SISTEMA DE REACCION. -

En relación a la simulación realizada para la reacción de polimerización en solución con el método numérico propuesto, se tiene lo siguiente:

- a) La polimerización en solución de monómeros con un alto calor de reacción debe de llevarse a cabo con relaciones solvente-monomero altas, para que la reacción no se torne incontrolable por las altas viscosidades y temperaturas que se alcanzan en el medio de reacción y el producto no se obtenga fuera de especificaciones.
- b) Debido a que el fluido controlante para la transferencia de calor lo constituye la mezcla de reacción a partir del momento en el que se empieza a incrementar su viscosidad, el uso de un buen sistema de enfriamiento (con gran área de transferencia de calor, un fluido de enfriamiento muy frío, gran flujo y turbulencia del fluido de enfriamiento dentro del tubo, etc.) tiene muy poco efecto sobre el perfil térmico del reactor cuando se alcanzan altas viscosidades en el medio. De aquí que tiene una gran importancia el usar el sistema de enfriamiento en el momento adecuado para que la reacción no se apague o de lo contrario para que no se vuelva incontrolable.
- c) No es posible incrementar la producción hipotética demandada para polibutadieno reduciendo la relación de solvente-monomero, por los efectos de la alta viscosidad alcanzada en el medio que provocan que el producto este fuera de especificaciones.
- d) La modificación por separado de las variables de proceso: concentración de iniciador,  $C_{in}$ ; temperatura inicial de reacción,  $T_0$  y temperatura del reactor a la que se aplica el sistema de enfriamiento,  $T_{ISE}$ ; tienen un importante efecto sobre el perfil

térmico del reactor y la cinética de reacción.

- e) La modificación por separado de la variable de proceso *temperatura del agua de entrada, TEF* y la variable de diseño *area de transferencia de calor, A<sub>t</sub>* tienen un *pequeño efecto* sobre el perfil térmico del reactor y la cinética de reacción.
- f) La modificación de la variable de proceso *velocidad de agitación en la mezcla de reacción, V<sub>A</sub>* provoca un *efecto nulo* sobre el perfil térmico del reactor y la cinética de reacción.
- g) La modificación de la variable de proceso *flujo volumétrico de agua, Q<sub>A</sub>* no presenta *efecto alguno* sobre el perfil térmico del reactor y la cinética de reacción.

### VII.3 RECOMENDACIONES. -

El modelo desarrollado puede aplicarse a sistemas de reacción similares al expuesto para el polibutadieno como: poliisopreno y poliestireno, modificando la cinética de la reacción y los datos que particularizan al sistema.

El modelo se usó para el caso de un reactor industrial, y puede aplicarse también a reactores de tipo piloto, solo que deben de implementarse las ecuaciones correspondientes de transferencia de calor y masa por el escalamiento del equipo.

El modelo tiene las siguientes aplicaciones adicionales:

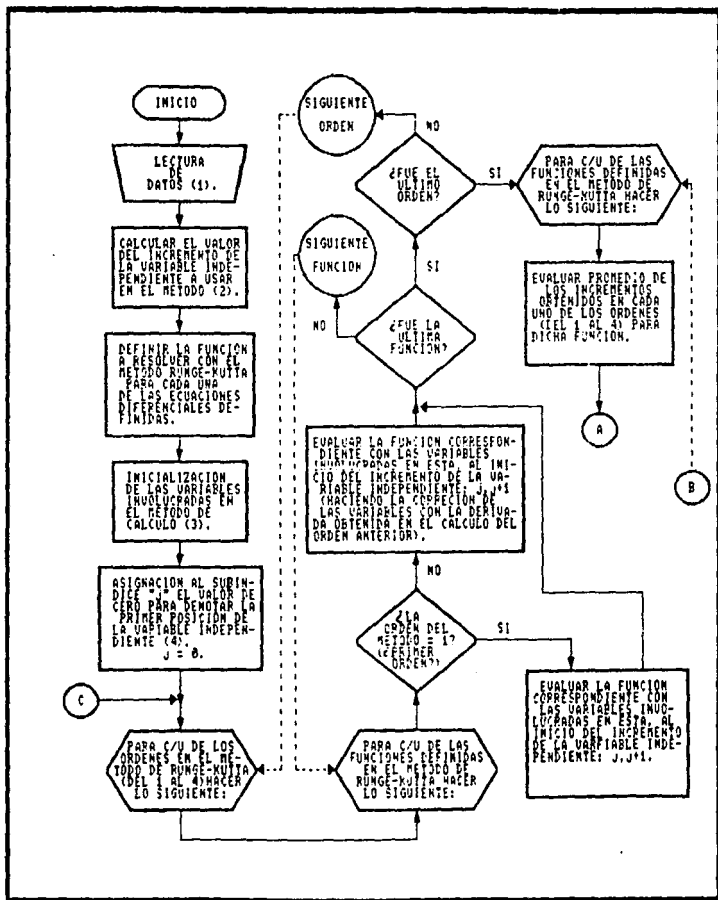
- a) Para el diseño de equipo.
- b) Para optimizar el proceso y obtener un producto de mejor calidad con rutas económicas (alta productividad en el proceso).
- c) Ofrece flexibilidad para hacer un cambio en el proceso que posiblemente en la realidad sea muy difícil o no inmediato.
- d) Para simular condiciones fuera de control y poder conocer las posibles alternativas con que se pudieran contar para tomar decisiones sobre el producto que se vaya a obtener o sobre alguna modificación de alguna variable que pueda corregir el curso de la reacción en el instante que suceda.

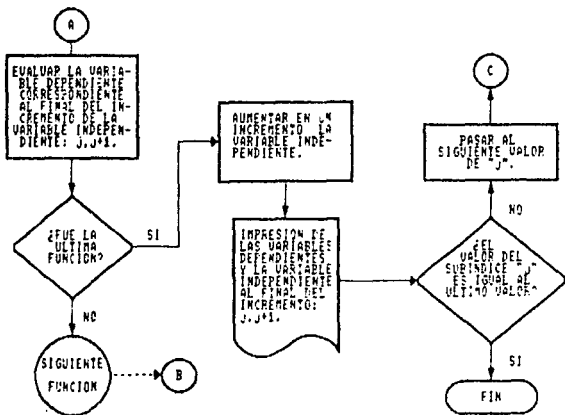
## CAPITULO VIII.-BIBLIOGRAFIA.

- 1 .- Flory, Paul J., "Principles of polymer chemistry", 4th. ed., George Banta, U.S.A., 1964.
- 2 .- Billmeyer, Fred W., "Ciencia de los polímeros", Reverte, España, 1978.
- 3 .- Uribe Velasco, Miguel, "Los polímeros síntesis y caracterización", Limusa, México, 1980.
- 4 .- Odian, George, "Principles of polymerization", 2th. ed., Wiley-Interscience, U.S.A., 1981.
- 5 .- Mark, Herman F. & Gaylord, Norman G., "Encyclopedia of polymer science and technology", Board, U.S.A., vol. 11, 1965.
- 6 .- Mark, Herman F. & Gaylord, Norman G., "Encyclopedia of polymer science and technology", Board, U.S.A., vol. 9, 1965.
- 7 .- Morrison, Robert T. & Boyd, Robert N., "Química orgánica", Fondo Educativo Interamericano, México, 1976.
- 8 .- Billmeyer, Fred M., "Textbook of polymer chemistry", 2th. ed., Wiley-Interscience, U.S.A., 1959.
- 9 .- Ander, Paul & Sonnessa, Anthony J., "Principios de química", 6a. ed., Limusa, México, 1981.
- 10.- Mc. Murry, John, "Organic chemistry", Brooks/cole, U.S.A., 1984.
- 11.- Maron, Samuel H. & Prutton, Carl F., "Fundamentos de fisicoquímica", 13a. ed., Limusa, México, 1982.
- 12.- Mark, Herman F. & Gaylord, Norman G., "Encyclopedia of polymer science and technology", Board, U.S.A., vol. 3, 1965.
- 13.- Considine, Douglas M., "Chemical and process technology encyclopedia", Mc Graw Hill, U.S.A., 1974.
- 14.- Mark, Herman F. & Gaylord, Norman G., "Encyclopedia of polymer science and technology", Board, U.S.A., vol. 2, 1965.
- 15.- Mark, Herman F., "Encyclopedia of polymer science and engineering", Board, U.S.A., vol. 2, 1985.
- 16.- Boyce William E. & DiPrima, Richard C., "Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera", 3a. ed., Limusa, Mexico, 1983.



- 17.- Carnahan, Brice & Luther, H. A., "Applied numerical methods", Wiley, U.S.A., 1969.
- 18.- Holland, F. A. & Chapman F. S., "Liquid Mixing and processing in stirred tanks", Reinhold, U.S.A., 1966.
- 19.- Oldshue, James Y., "Fluid Mixing technology", Mc Graw Hill, U.S.A., 1983.
- 20.- Hicks, R. W. & Gates, L. E., Chemical engineering progress, Aug. 71, No. 8, 1975, p. 74-79.
- 21.- Ackley, Edward J., Chemical engineering, Aug. 22, 1960, p. 133-140.
- 22.- Kern, Donald Q., "Procesos de transferencia de calor", Cecsa, México, 1984.
- 23.- Leithold, Louis, "El cálculo con geometría analítica", 2a. ed., Harla, México, 1973.
- 24.- Guzmán de las Casas, C., Laboratorio Central de Instrumentación Analítica Novum corporativo S.A. de C.V.
- 25.- Smith, J. M., "Ingeniería de la cinética química", 3a. ed., Cecsa, México, 1986.





**REFERENCIAS EN EL DIAGRAMA DE FLUJO DEL METODO DE RUNGE-KUTTA 4o ORDEN CON N ECUACIONES DIFERENCIALES.-**

- (1) LOS DATOS QUE GENERALMENTE SE REQUIEREN PARA EL METODO SON LOS SIGUIENTES: NÚMERO DE ECUACIONES DIFERENCIALES, N.E.; VALOR MAXIMO DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE, COMO: TIEMPO, LONGITUD, ETC.; VALORES INICIALES DE LAS VARIABLES DEPENDIENTES INVOLUCRADAS EN LAS ECUACIONES DIFERENCIALES, COMO: TEMPERATURA, CONDUCCION, PRESION, ETC.; NÚMERO DE INCREMENTOS EN LA VARIABLE INDEPENDIENTE, VALOR INICIAL DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE.
- (2) EL VALOR DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE VA A SER CONSTANTE A LO LARGO DEL MÉTODO DE CÁLCULO Y SE EVALUA COMO: LA DIFERENCIA DEL VALOR MÁXIMO E INICIAL DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE, ENTRE EL NÚMERO DE INCREMENTOS.

$$INC. = (\text{VALOR MAXIMO} - \text{VALOR INICIAL}) / \text{NUM. DE INC.}$$

- (3) LA INICIALIZACION CONSISTE EN ASIGNAR A CADA UNA DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS EN EL METODO, LOS VALORES INICIALES CORRESPONDIENTES.
- (4) LA VARIABLE "J" SOLO TOMA VALORES ENTEROS QUE VAN DESDE 0 HASTA EL NUMERO MÁXIMO DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE.

Tratamiento de los valores de  $h_o$  como función de la viscosidad para un sistema de polimerización en solución.

Los datos se presentan a diferentes velocidades de agitación:

Vel. agitador (RPM) →		68		84	
$\mu_m$ (cp)	$\ln \mu_m$	$h_o^*$	$\ln h_o^*$	$h_o^*$	$\ln h_o^*$
500	6.21	14-12	2.63-2.48	15-13	2.71-2.56
1000	6.90	9	2.20	10.0	2.30
5000	8.52	6	1.79	7.6	2.03
10000	9.21	6-4	1.79-1.39	5.0	1.61
25000	10.13	4	1.39	-	-
50000	10.82	3	1.10	-	-
75000	11.22	3	1.10	4.0	1.39

( \* Los valores de  $h_o$  están reportados en  $BTU/(hr ft^2 \text{ } ^\circ F)$  )

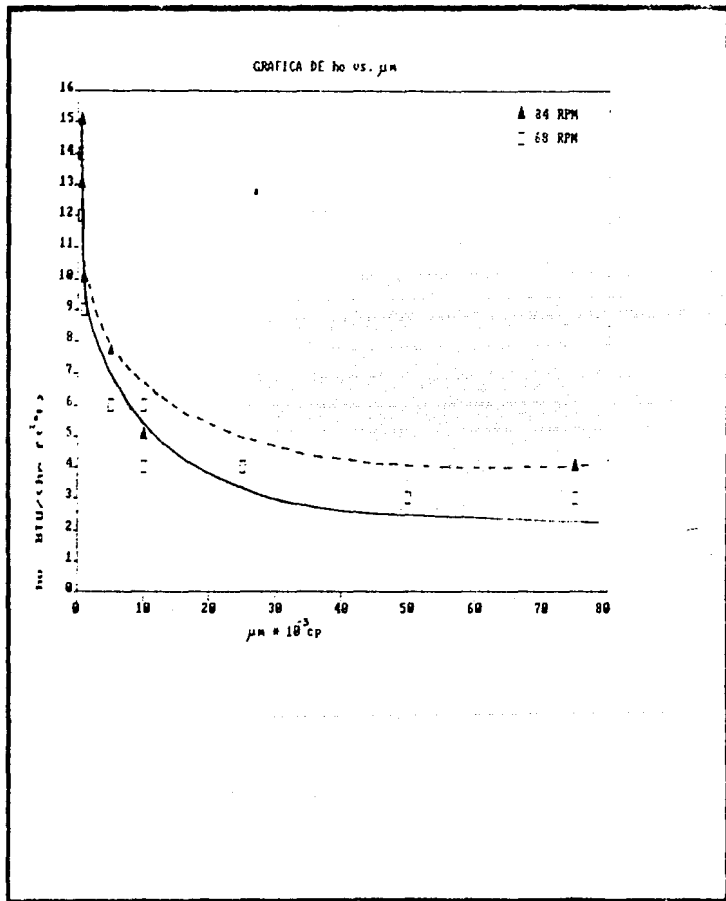
El tratamiento de los valores consiste en encontrar cual de las siguientes ecuaciones ajusta mejor los datos a un comportamiento lineal:

$$h_o = a \mu_m + b$$

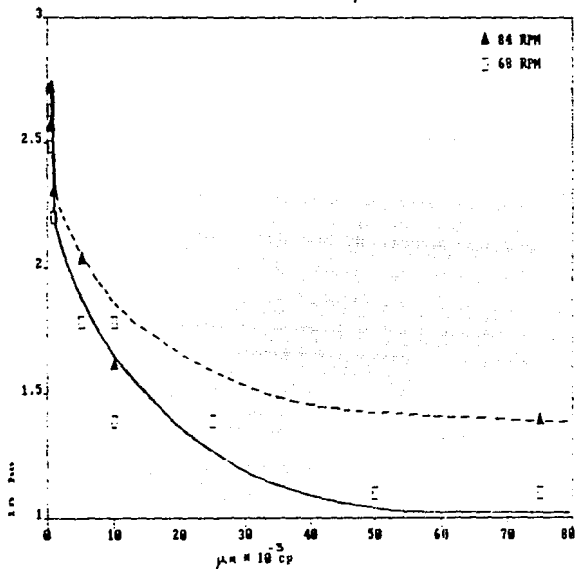
$$\ln h_o = a \mu_m + b$$

$$\ln h_o = a \ln \mu_m + b$$

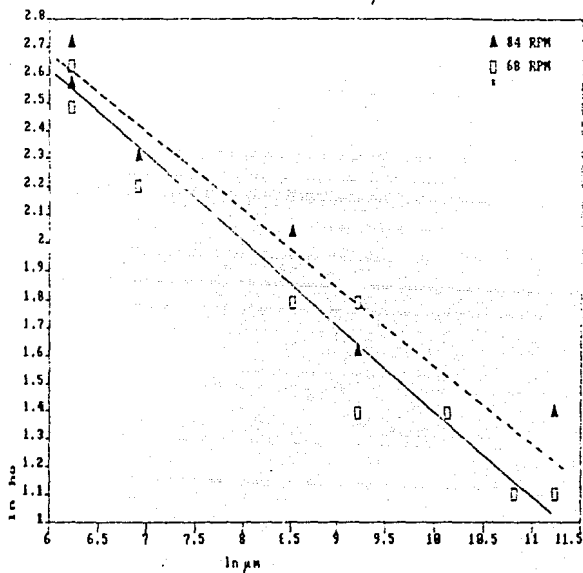
Las gráficas obtenidas de cada una de las ecuaciones se presentan en las páginas B-2, B-3 y B-4 del Apéndice B.



GRAFICA DE  $I_{ho}$  vs.  $\mu_m$



GRAFICA DE  $\ln I_0$  vs.  $\ln \mu_m$



Tratamiento de los valores de  $h_i$  para agua dentro de tubos como función de la velocidad, temperatura y sus propiedades.

El tratamiento de los datos consiste en encontrar una correlación que permita evaluar el valor del coeficiente  $h_i$  para agua en régimen turbulento dentro de un tubo, de la forma general:

$$Nu = ac * Re^{bc} * Pr^{cc} \quad \dots ec. (B.1)$$

Donde:  $Nu = \frac{h_i * 2 * R_{ti}}{K_T}$  (Nusselt)

$$Re = \frac{2 * R_{ti} * Vel * \rho}{\mu}$$
 (Reynolds)

$$Pr = \frac{C_p * \mu}{K_T}$$
 (Prandtl)

La ecuación (B.1) está en función de la velocidad y de la temperatura del fluido dentro del tubo, es decir:

$$\frac{h_i \phi(T, Vel) * 2 * R_{ti}}{K_T \phi(T)} = ac * Re^{bc} \phi(T, Vel) * Pr^{cc} \phi(T) \quad \dots ec. (B-2)$$

La ecuación (B-2) no puede linearizarse a velocidad constante pero sí a temperatura constante al aplicar la función logaritmo natural, de la siguiente forma:

$$\underbrace{\ln h_i \phi(Vel)}_y = \underbrace{bc}_m * \underbrace{\ln Re \phi(Vel)}_x + \underbrace{cc * \ln Pr + \ln ac}_b$$

... ec. (B-3)

Usando los valores de  $h_i$  a diferentes velocidades para las temperaturas límites reportadas de 40 y 200 °F, se va a evaluar una pendiente promedio representativa  $bc$  (TABLAS 1 .2 y 3; y pág. B-7 del Apéndice B).



Tratamiento de los valores de  $h_i$  para agua dentro de tubos como función de la velocidad, temperatura y sus propiedades. (continuación).

Tabla de algunos datos representativos de  $h_i$  en función de la velocidad para los valores límites de temperatura reportados: 40°F y 200°F.

TABLA 1

Vel (ft/hr)	T = 40°F	T = 200°F
	$h_i$ *	$h_i$ *
3600	230	515
14400	710	1540
36000	1500	3200

\* en BTU/Chr ft<sup>2</sup> °F

(Los valores están reportados para un tubo de 0.62" Ø D.)

(Ref.- Kern O. Donald, "Procesos de transferencia de calor" CECSA, México, 1984, pag. 191 y 949).

Tabla de las propiedades físicas y físicoquímicas del agua a la temperatura de 40°F y 200°F:

TABLA 2

T (°F)	$\mu$ (lb/hr ft)	$\rho$ (lb/ft <sup>3</sup> )	$C_p$ (BTU/lb°F)	$K_f$ *
40	3.710	65.250	0.997	0.327
200	0.756	60.030	1.008	0.395

\* en BTU/Chr ft<sup>2</sup> °F / ft

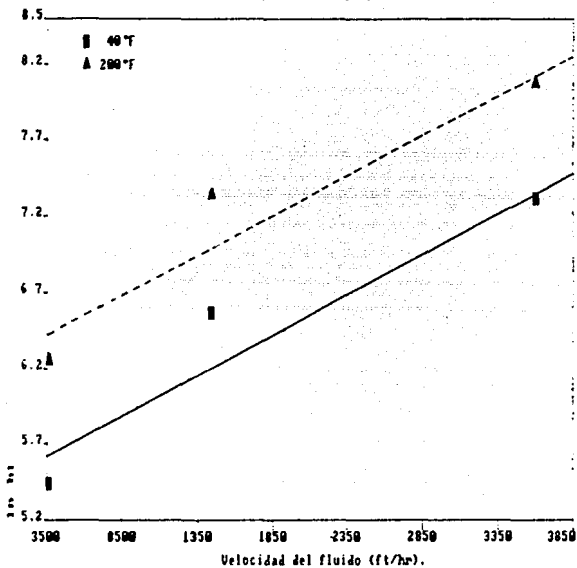
TABLA 3

Vel (ft/hr)	T (°F)	Re	ln $h_i$	ln Re	$bc = \frac{\Delta \ln h_i}{\Delta \ln Re}$
3600	40.0	6547	5.4381	8.7867	
14400	40.0	26187	6.5653	10.1730	0.8121
36000	40.0	65468	7.3130	11.0890	0.8163
3600	200.0	29557	6.2440	10.2941	
14400	200.0	118230	7.3395	11.6804	0.7902
36000	200.0	295576	8.0709	12.5967	0.7982

$bc$  promedio = 0.8050

(Los valores están reportados para un tubo de 0.62" Ø D.)

GRAFICA DE In hi vs. velocidad.



Tratamiento de los valores de  $h_f$  para agua dentro de tubos como función de la velocidad, temperatura y sus propiedades. (continuación).

Fijando el valor de  $\alpha = 1/3$  y aplicando la ecuación (B.3) a cada velocidad y temperatura de la TABLA (3), se obtiene un valor promedio de  $\alpha \cong 0.0233 * C_D$ ; siendo  $C_D$  el factor de corrección por diámetro interno del tubo, con respecto al empleado de 0.62"  $\cong 0.0158$  m para hacer este análisis.

Haciendo un tratamiento de los valores del diámetro interno y del factor de corrección  $C_D$  (TABLA 4), se obtiene la siguiente correlación:

$$C_D = -0.1442 * \ln(2 * R_{ti}) + 0.4077 \quad \dots ec. (4)$$

Donde:  $R_{ti}$ , radio interno del tubo en m.

TABLA 4

$2 * R_{ti}$	$\ln(2 * R_{ti})$	$C_D$
0.01016	-4.5893	1.07
0.01270	-4.3662	1.04
0.01524	-4.1838	1.01
0.01780	-4.0286	0.99
0.02032	-3.8961	0.97
0.02286	-3.7784	0.95
0.02540	-3.6730	0.94
0.03810	-3.2675	0.88
0.05080	-2.9799	0.84

Tratamiento de datos cinéticos  
para polibutadieno.

Datos del sistema: butadieno (monómero), ciclohexano (solvente) y n-butillitio (iniciador) para una cinética de segundo orden con respecto al monómero.

$$R_p' = k_p' * C_m^2 \quad \dots ec. (B-5)$$

$$k_p' = k_o' * \text{Exp} \left[ \frac{-E_a}{R_g * T} \right] \quad \dots ec. (B-6)$$

$$k_o' = k_o * C_{in} \quad \dots ec. (B-7)$$

T °C	k <sub>o</sub> ' (lt/(gmol min))	T °K	ln k <sub>o</sub> '	1/T °K <sup>-1</sup>
30	0.0012	303	-6.7254	3.300*10 <sup>-3</sup>
50	0.0114	323	-4.4741	3.095*10 <sup>-3</sup>

(Datos para C<sub>in</sub> > 0.004 gmol/lit)

Usando la forma linealizada de la expresión de Arrhenius en la ec. (B-6), se obtiene:

$$\ln k_p' = \ln k_o' - \frac{E_a}{R_g} * \frac{1}{T} \quad \dots ec. (B-8)$$

Planteando un sistema de dos ecuaciones a partir de la ec. (B-8) y resolviendolo con los datos reportados a las diferentes temperaturas, se obtiene:

$$E_a \cong 21,821 \text{ cal/gmol.}$$

$$C_{in} > 0.004 \text{ gmol/lit} \begin{cases} k_o' \cong 6.58 * 10^{12} \text{ lt/(gmol min).} \\ k_o' \cong 6.58 * 10^0 \text{ m}^3\text{/(gmol min).} \end{cases}$$

Ecuaciones y datos para el cálculo de propiedades físicas y termodinámicas de algunas sustancias líquidas.

a) Viscosidad:

$$\log \mu = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot T^2$$

Compuesto	A	B	C * 10 <sup>2</sup>	D * 10 <sup>6</sup>
1,3-butadieno	- 2.637	434.5	0.19370	- 2.9070
ciclohexano	- 1.910	599.2	-0.06749	0.5026
agua	-10.730	1828.0	1.96600	-14.6600

Donde:  $\mu$ , viscosidad de la sustancia en cp.  
 T, temperatura en °K.

Para convertir  $\mu$ , de cp a g/m<sup>3</sup>min multiplicar por: 60.

b) Densidad:

$$\rho = A \cdot B^{-1} \left( 1 - [ T / T_c ] \right)^{2.7}$$

Compuesto	A	B	Tc °K
1,3-butadieno	0.2444	0.2710	425.0
ciclohexano	0.2729	0.2727	553.3
agua	0.3471	0.2740	647.2

Donde:  $\rho$ , densidad de la sustancia en g/cm<sup>3</sup>.  
 T, temperatura en °K.  
 Tc, temperatura crítica en °K

Para convertir  $\rho$ , de g/cm<sup>3</sup> a g/m<sup>3</sup> multiplicar por: 1 \* 10<sup>6</sup>.

Ecuaciones y datos para el cálculo de propiedades físicas y termodinámicas de algunas sustancias líquidas.

c) Capacidad calorífica:

$$C_p = A + B * T + C * T^2 + D * T^3$$

Compuesto	A	B * 10 <sup>3</sup>	C * 10 <sup>6</sup>	D * 10 <sup>9</sup>
1,3-butadieno	0.3785	1.049	- 5.761	13.740
ciclohexano	-1.2840	13.390	-35.100	32.270
agua	0.6741	2.825	- 8.371	8.601

Donde:  $C_p$ , capacidad calorífica de la sustancia en cal/g<sup>o</sup>K.  
T, temperatura en <sup>o</sup>K.

Para convertir  $C_p$ , de cal/g<sup>o</sup>K a cal/g<sup>o</sup>C multiplicar por: 1.

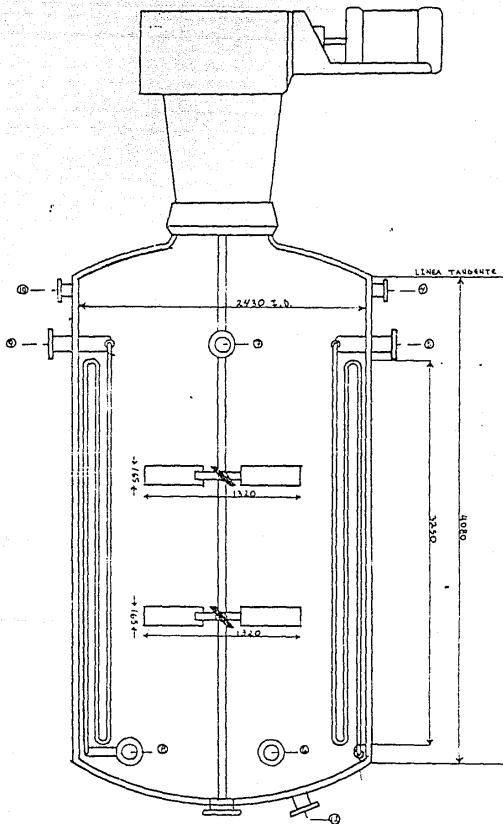
d) Conductividad térmica:

$$K_T = A + B * T + C * T^2$$

Compuesto	A	B * 10 <sup>2</sup>	C * 10 <sup>4</sup>	Peso mol. g/gmol
1,3-butadieno	718.26	- 187.18	11.74	54
ciclohexano	388.26	- 22.72	- 3.30	84
agua	-916.62	1254.73	-152.12	18

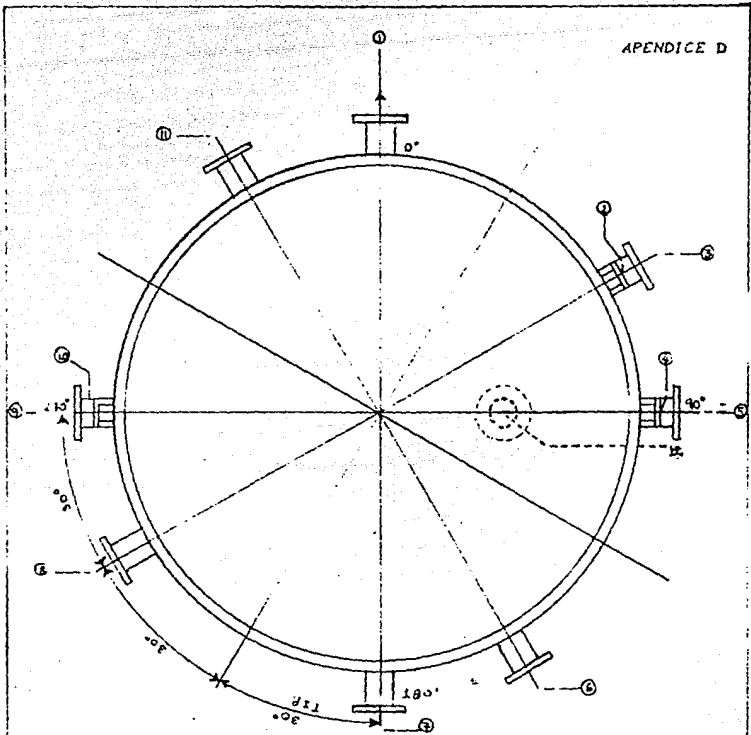
Donde:  $K_T$ , conductividad térmica de la sustancia en microcal/(s cm<sup>o</sup>K)  
T, temperatura en <sup>o</sup>K.

Para convertir  $K_T$ , de microcal/(s cm<sup>o</sup>K) a cal/(min \* <sup>o</sup>C) multiplicar por: 6 \* 10<sup>-3</sup>.



D-1

TITULO:			
REACTOR POLIMERIZACION			
CLAVE:			
RBP-1			
DID	PROY	CALC.	REV.
OPD	OPD	OPD	ERN
ESC	ACOT.	Nº DIB.	
1:26	mm	1	



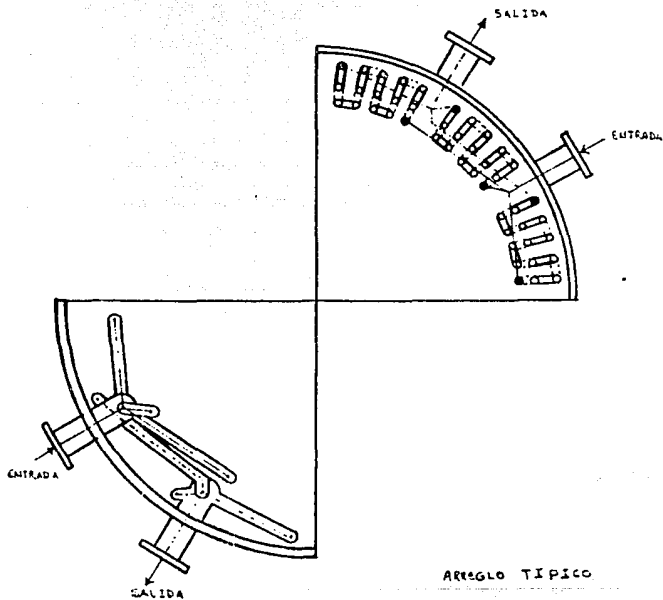
LISTA DE BOQUILLAS

COMEN. No.	TAMANO	SERVICIO:
1	125 I.D.	ENTRADA AGUA ENFRIAMIENTO.
2	75	ENTRADA SOLVENTE.
3	125	SAIDA AGUA ENFRIAMIENTO.
4	75	ENTRADA MONOHEHO.
5	125	ENTRADA AGUA ENFRIAMIENTO.
6	125	SAIDA AGUA ENFRIAMIENTO.
7	75	ENTRADA AGUA ENFRIAMIENTO.
8	125	SAIDA AGUA ENFRIAMIENTO.
9	125	ENTRADA AGUA ENFRIAMIENTO.
10	75	ENTRADA DE INYECTOR E INYECTOR
11	125	SAIDA AGUA ENFRIAMIENTO.
12	125	SAIDA NULA.

VISTA SUPERIOR			
ORIENTACION DE BOQUILLAS			
CLAVE:			
RBP-1			
DEB.	PROY.	CALC.	REV.
OPD	OPD	OPD	ERM
FSC	ACOT	NS DB.	
1:20	MM	2	



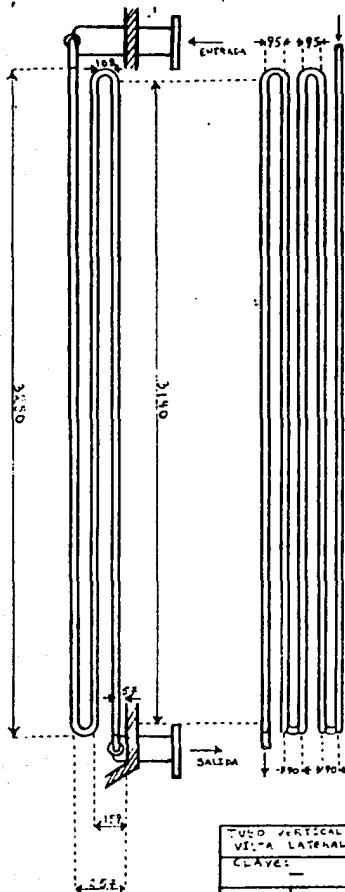
APENDICE D



ARREGLO TIPICO

ARREGLO TIPO'S VERTICALES			
CLAVE:			
RtO-1			
DIB	PROY.	CALC.	REV.
OPD	OPD	OPD	ERN
ESC.	ACOT		Nº DE DIB.
1:20			3

ARREGLO TIPICO



TUBO VERTICAL			
VISTA LATERAL Y FRONTAL			
CLAVES		TAMAYO NOMINAL:	
-		1" IPS CD 90	
DIB.	P. DIB.	CALC.	REV.
OPO	OPO	OPO	ERK
ESC.	ACOT.	Nº DIB.	
1:20	mm	4	