

**MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE UNA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN  
POR ETAPAS EN UN REACTOR DISCONTINUO**

**OSCAR EDUARDO REY TRIANA  
MABEL REY ACUÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

**MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE UNA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN  
POR ETAPAS EN UN REACTOR DISCONTINUO**

**OSCAR EDUARDO REY TRIANA  
MABEL REY ACUÑA**

**Trabajo de investigación para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director  
ALVARO RAMIREZ GARCIA  
Ingeniero Químico. PhD.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

## DEDICATORIA

¶ **Dios** la fuente de mi sustancia.  
¶ mis **padres** por su constancia.  
¶ mis **hermanos y amigos** por su aguda oportuna.

OSCAR REY

¡A DIOS y a la SANTÍSIMA VIRGEN MARÍA por permitirme llegar hasta este momento en mi vida y darme las fuerzas necesarias para seguir perseverando hasta el fin. Gracias madre mía.

¡A mi PADRE que desde el cielo me observa y es mi ejemplo de vida y superación. Papá lo logré esto es para ti. Te amo mucho.

¡A FABIO GALVIS por ser mi mano, pierna y lado derecho del cuerpo, mi apoyo constante, mi ilusión. Gracias mi amor lindo por enseñarme lo que es el amor puro y verdadero. Te amo con todo mi corazón.

¡A DOÑA ESPERANZA, gracias por todo, no tengo palabras para agradecerle lo que ha hecho por mí. Este triunfo también es suyo, porque sin su ayuda no hubiera sido posible llegar a este momento. La quiero mucho.

MABEL REY

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan su agradecimiento:

Al Doctor ÁLVARO RAMIREZ GARCÍA, por su acertada y valiosa dirección.

A la Escuela de Ingeniería Química. A todos y cada uno de los miembros de esta gran familia promotora de conocimiento.

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. Madre de generaciones emprendedoras y visionarias.

## CONTENIDO

	<b>PÁG.</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. GENERALIDADES	2
1.1 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS	2
1.2 FACTORES QUE AFECTAN EL TAMAÑO MOLECULAR	2
1.3 TIPOS DE PRODUCTOS	2
1.4 GRADO DE FUNCIONALIDAD DE UN MONÓMERO	3
1.5 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS	3
2. MODELAMIENTO MATEMÁTICO	4
2.1 SOLUCIÓN ANALÍTICA	8
2.2 SOLUCIÓN NUMÉRICA	16
3. RESULTADOS Y ANALISIS	17
3.1 MÉTODO ANALÍTICO	17
3.2 MÉTODO NUMÉRICO	19
4. CONCLUSIONES	27
5. RECOMENDACIONES	28
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
ANEXOS	30
ANEXO 1. MANUAL DE USUARIO	30

## LISTA DE TABLAS

	PAG
Tabla 1. Constantes cinéticas de polimerización del nylon 6:	16
Tabla 2. Parámetros de la distribución fracción molar vs. Grado de polimerización.	17
Tabla 3. Parámetros de la distribución fracción másica vs. Grado de polimerización.	18
Tabla 4. Pendientes de las rectas grado de polimerización vs. Tiempo	20
Tabla 5. Parámetros correspondientes a la distribución de tamaños moleculares para una temperatura de 240°C.	21
Tabla 6. Parámetros correspondientes a la distribución de tamaños moleculares para una temperatura de 250°C.	22
Tabla 7. Parámetros correspondientes a la distribución de tamaños moleculares para una temperatura de 260°C.	23

## LISTA DE FIGURAS

	PAG
Figura 1. Esquema del sistema en el reactor batch para dos tiempos de reacción.	5
Figura 2. Esquema del conjunto de reacciones de la polimerización.	5
Figura 3. Esquema de las reacciones de formación de las macromoléculas.	6
Figura 4. Esquema de la relación entre el número de tipos de cadenas crecientes y el número de reacciones.	7
Figura 5. Reacción del nylon 6	16
Figura 6. Distribuciones generalizadas en Fracción Molar.	17
Figura 7. Distribuciones generalizadas en Fracción Másica.	18
Figura 8. Grafica de Conversión vs. Tiempo para el nylon 6 a diferentes temperaturas. $T_1= 240^{\circ}\text{C}$ , $T_2=250^{\circ}\text{C}$ y $T_3=260^{\circ}\text{C}$ .	19
Figura 9. Gráfica del Grado de polimerización vs Tiempo para el Nylon 6 a 240, 250 y 260°C.	20
Figura 10. Distribución de tamaños moleculares a diferentes tiempos de reacción para una temperatura de 240°C.	21
Figura 11. Distribución de tamaños moleculares a diferentes tiempos de reacción para una temperatura de 250°C.	22
Figura 12. Distribución de tamaños moleculares a diferentes tiempos de reacción para una temperatura de 260°C.	23
Figura 13. Grafica de Grado de polimerización vs. Fracción másica a diferentes temperaturas para un tiempo de 15 minutos. $T_1= 240^{\circ}\text{C}$ , $T_2=250^{\circ}\text{C}$ y $T_3=260^{\circ}\text{C}$ .	24

- Figura 14. Gráfica de Grado de polimerización vs. Fracción másica a diferentes temperaturas para un tiempo de 2 horas. 25
- Figura 15. Distribución de pesos moleculares en escala semilogarítmica para diferentes temperaturas.  $T_1=240^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2=250^{\circ}\text{C}$  y  $T_3=260^{\circ}\text{C}$ . 26

## RESUMEN

### TÍTULO:

MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE UNA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS EN UN REACTOR DISCONTINUO

### AUTORES:

OSCAR EDUARDO REY TRIANA; MABEL REY ACUÑA\*\*

### PALABRAS CLAVES:

Modelamiento matemático, polimerización por etapas (policondensación), monómero, bifuncional, isotérmico.

### DESCRIPCIÓN:

El modelamiento matemático de las reacciones es una herramienta de análisis muy útil en la industria porque permite establecer expresiones de velocidad de polimerización y distribuciones de pesos moleculares; la primera es necesaria para el diseño del reactor y la segunda es de valor práctico y comercial puesto que las propiedades del polímero dependen, entre otras variables, de la distribución de tamaños moleculares.

En el presente estudio se modela la policondensación (Polimerización de crecimiento por etapas), para obtener analíticamente distribuciones de fracción molar y másica del producto final desde una perspectiva general, válido en principio para cualquier polímero obtenido por dicho mecanismo. La solución numérica modela una policondensación específica, dado el valor de la constante cinética (K), en el caso de operación isotérmica.

En la solución analítica se procedió de manera semejante a la solución propuesta por Ray<sup>\*\*\*</sup>. En el presente trabajo se llegó a un sistema semejante de ecuaciones, sin embargo, se muestra un desarrollo más detallado y explícito de cada paso. Para la solución numérica se presentan ecuaciones útiles para la realización eficiente de un programa de computadora. El modelo presentado está limitado a polimerización de un monómero bifuncional. Resuelto el modelo se presentan los resultados de distribución de tamaño molecular a diferentes tiempos de reacción para el caso de la polimerización del Nylon 6.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Álvaro Ramírez García

\*\*\* On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", W. "Harmon Ray, Department of Chemical Engineering, State University of New York at Buffalo, New York

## ABSTRACT

**TITLE:**

MATHEMATICAL MODELLING OF A STEP POLIMERIZATION REACTION IN A BATCH REACTOR\*

**AUTHORS:**

OSCAR EDUARDO REY TRIANA; MABEL REY ACUÑA\*\*

**KEY WORDS:**

Mathematical modeling, step polymerization (polycondensation), monomer, bifunctional, isothermal.

**DESCRIPTION:**

The mathematical modeling is a very useful analysis tool applied in the industry because it allows the establishment of expressions about the rate of polymerization and molecular weight distributions; the foremost is necessary for the reactor design and the second has practical and commercial value because the polymer's properties depend of the molecular size distribution among other variables.

In the present study we modeled the polycondensation (Step polymerization) to obtain analytically molar and mass fraction distributions of final product from a general perspective; this theoretically is valid for any polymer obtained by this mechanism. The numerical solution models a specific polycondensation given a value of kinetic constant (K) in the case of isothermal operation.

In the analytical solution we proceeded in an equivalent form to the proposed solution by Ray\*\*\*. In the present study we obtained equal system of equations; however, we show a procedure more detailed and explicit of each step. For the numerical solution we show equations useful for the efficient realization of a software. The proposed model is restricted to polymerization of only one bifunctional monomer. Once model is solved. We present the results of molecular size distributions to different times of reaction for the case of polymerization of nylon 6.

---

\* Thesis

\*\* Faculty of Engineering Physicochemical. Chemical Engineering School. Dr. Alvaro Ramirez García

\*\*\*"On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", W. Harmon Ray, Department of Chemical Engineering, State University of New York at Buffalo, New York

## INTRODUCCIÓN

Un polímero es la unión de muchas unidades estructurales llamadas **meros**, estas se enlazan formando cadenas cada vez más largas, en uno o en dos sentidos de una misma dirección. En el presente trabajo se modela la reacción de monómeros bifuncionales con lo que se garantiza igualdad de concentración de grupos funcionales, proporción estequiométrica, y también que solo se forman cadenas lineales, sin entrecruzamiento.

El objetivo del presente trabajo de grado, es obtener la distribución de tamaño molecular resultante de una operación en un reactor discontinuo en el que ocurre un proceso de **polimerización por etapas** o **policondensación**. La distribución de tamaño molecular se calcula analítica y numéricamente

Se han propuesto diferentes modelos para predecir la distribución de los productos resultantes en las policondensaciones: 1. Modelos cinéticos a microescala 2. Modelos físicos a mesoescala. 3. Modelos de transporte y termodinámicos y 4. Modelos de dinámica del reactor. El modelo planteado es un modelo cinético a escala micro en el cual se propuso un mecanismo de reacción en serie-paralelo con un cinética de segundo orden. El modelamiento está limitado por las siguientes restricciones: monómero bifuncional, reactor discontinuo agitado y con un sistema de eliminación de los subproductos con el fin de desplazar el equilibrio. Se obtuvieron las distribuciones en fracción másica y en fracción molar. Además se calculó la curva de conversión de monómero contra tiempo, que es indicativa de la expresión de la velocidad de polimerización.

## **1. GENERALIDADES**

### **1.1 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS**

Es un mecanismo de reacción aleatorio en el cual las cadenas crecen gradualmente debido a que una molécula puede reaccionar con otra molécula de igual tamaño o con una de cualquier tamaño. Por consiguiente se da lugar a una distribución de tamaños moleculares dispersa en el producto final.

Productos obtenidos: Fibras textiles de poliéster, poliamidas (nylon), poliacetales, poliuretanos, poliureas y polianhidridos, además de celulosa, fenol-aldehído y úrea-aldehído.

### **1.2 FACTORES QUE AFECTAN EL TAMAÑO MOLECULAR**

- a) Adición de un producto monofuncional a la mezcla reaccionante.
- b) Conservación del producto secundario de la reacción en la mezcla polimerizante.
- c) Temperatura de la reacción.

### **1.3 TIPOS DE PRODUCTOS**

- a) Monofuncionales
- b) Bifuncionales
- c) De funcionalidad mayor de dos

#### 1.4 GRADO DE FUNCIONALIDAD DE UN MONÓMERO

Número de grupos reactivos o grupos funcionales que este posee para reaccionar con otras moléculas y formar producto.

Monofuncional:	R-X	R-COOH
Bifuncional:	X-R-Y	NH <sub>2</sub> -R-COOH
Polifuncional:	$\begin{array}{c} \text{X-R-X} \\   \\ \text{X} \end{array}$	OHCH <sub>2</sub> -(CHOH)-CH <sub>2</sub> OH

El producto de reacción de dos moléculas monofuncionales es de bajo peso molecular. Dos monómeros bifuncionales producen polímeros de cadenas lineales. Monómeros polifuncionales forman ramificaciones y entrecruzamientos.

#### 1.5 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS

- En cualquier momento están presentes todas las especies moleculares y tienen una distribución de tamaños calculable.
- Cualesquiera dos especies moleculares, sean monómeros o macromoléculas en crecimiento, pueden reaccionar entre si.
- En concordancia con lo anterior, cada molécula de polímero se forma gradualmente (por etapas) de tal manera que se precisan conversiones altas para obtener pesos moleculares elevados.
- El monómero casi desaparece todo al comienzo de la reacción aún cuando el grado de polimerización sea bajo en ese momento.

## 2. MODELAMIENTO MATEMÁTICO

El mecanismo de este tipo de reacción consta de múltiples reacciones en serie y paralelo, dichas semireacciones se asume: son elementales, es decir, su ecuación cinética depende de la estequiometría de la reacción; también su molecularidad es de 2, lo que significa que la reacción ocurre debido a la interacción de dos moléculas de reactivos. Lo cual implica una cinética de segundo orden. La interacción aleatoria de las diferentes cadenas poliméricas resulta en una distribución de pesos moleculares, a diferencia de lo obtenido en reacciones convencionales. Las restricciones del modelo son:

- Reacciones resultan prácticamente irreversibles debido a que continuamente se extrae el producto secundario.
- Bimolecularidad.
- Densidad constante de la fase líquida.
- El reactor posee un sistema de eliminación de los subproductos.
- Reactor correctamente agitado.

Según el principio de reactividad equivalente de Flory que señala que la reactividad es independiente del tamaño de la macromolécula debido a que aunque a medida que las moléculas crecen y pierden movilidad, estas a su vez ganan flexibilidad y mayor probabilidad de choques efectivos entre grupos funcionales al encontrarse dos macromoléculas. La constante cinética que es una función exclusiva de la temperatura es constante para todas las semireacciones.

En la figura 1 se observa la condición del reactor para el tiempo inicial y el tiempo final. Para los balances de masa,  $n$  (número de meros en la cadena de polímero) es una función exclusiva del tiempo en vista de que el reactor discontinuo no tiene corrientes de entrada ni de salida; sin embargo, se puede asumir un conjunto de

balances infinito (figura 2) asumiendo que la solución de los balances que no han aparecido es cero, lo cual es exactamente equivalente.

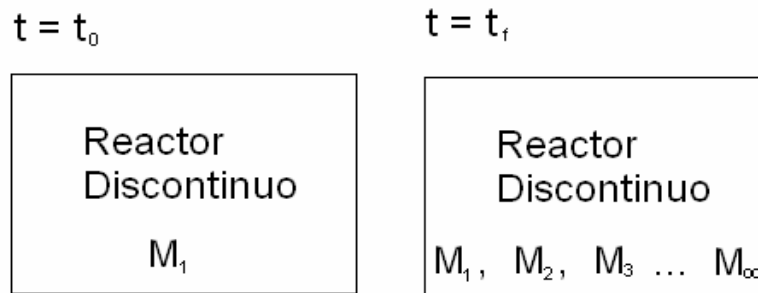


Figura 1. Esquema del sistema en el reactor batch para dos tiempos de reacción.

El conjunto de reacciones es:

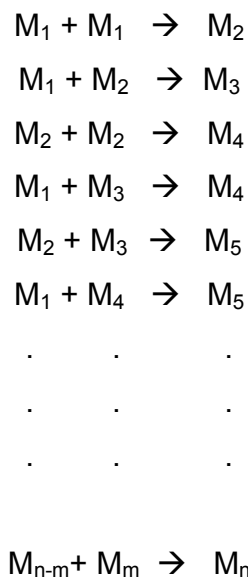


Figura 2. Esquema del conjunto de reacciones de la polimerización.

Para un tratamiento analítico n puede asumirse como infinito, pero para un método numérico se requiere un valor aproximado del número de meros de la cadena polimérica (longitud de cadena) más grande obtenida.

En la figura 3 se esquematiza las parejas posibles que pueden obtener una cadena polimérica dada.

M <sub>2</sub>	1---1	
M <sub>3</sub>	2---1	
M <sub>4</sub>	2---2	1---3
M <sub>5</sub>	2---3	4---1

Figura 3. Esquema de las reacciones de formación de las macromoléculas.

Se puede observar que habrán tantas parejas posibles (reacciones paralelas) como el número de pares de sumandos que obtengan el número correspondiente de cada cadena polimérica (número de meros de la cadena).

Entonces, el número de reacciones paralelas para obtener la macromolécula M<sub>i</sub> es:

$$\frac{i}{2} \quad (\text{si } i \text{ es par}) \quad i \geq 2 \quad (1)$$

$$\frac{(i-1)}{2} \quad (\text{si } i \text{ es impar})$$

Donde, *i* es el número de meros en la cadena M<sub>i</sub>.

Entonces el número de reacciones totales es:

$$\sum_{i=2}^n \frac{i}{2} + \sum_{i=3}^{n-1} \frac{(i-1)}{2} \quad (\text{si } n \text{ es par}) \quad (2)$$

$$\sum_{i=2}^{n-1} \frac{i}{2} + \sum_{i=3}^n \frac{(i-1)}{2} \quad (\text{si } n \text{ es impar})$$

En estas ecuaciones el paso es de dos para ir pasando por los pares o impares de acuerdo a la sumatoria.

También es posible encontrar una relación entre el número de tipos de cadenas crecientes n y el número de reacciones paralelas N para cada tipo de molécula:

$$N_{i+1} = N_i + \frac{n}{2} \quad \text{si } n \text{ es par} \quad (3)$$

$$N_{i+1} = N_i + \frac{(n-1)}{2} \quad \text{si } n \text{ es impar} \quad (4)$$

De acuerdo con:

Número de tipos de cadenas crecientes	Número de reacciones
1	0
2	1
3	2
4	4
5	6
6	9
7	12
8	16
9	20

**Figura 4. Esquema de la relación entre el número de tipos de cadenas crecientes y el número de reacciones.**

Los balances molares para este sistema son los siguientes:

$$dC_{M1}/dt = -KC_{M1}C_{M1} - KC_{M1}C_{M2} - KC_{M1}C_{M3} \dots - KC_{M1}C_{Mn} \quad (5)$$

$$dC_{M2}/dt = KC_{M1}C_{M1} - KC_{M2}C_{M1} - KC_{M2}C_{M2} - KC_{M2}C_{M3} \dots - KC_{M1}C_{Mn}$$

$$dC_{M3}/dt = KC_{M1}C_{M2} - KC_{M3}C_{M1} - KC_{M3}C_{M2} - KC_{M3}C_{M3} \dots - KC_{M1}C_{Mn}$$

$$dC_{M4}/dt = KC_{M2}C_{M2} + KC_{M3}C_{M1} - KC_{M1}C_{M1} - KC_{M1}C_{M2} - KC_{M1}C_{M3} \dots - KC_{M1}C_{Mn}$$

$$dC_{Mi}/dt = \sum_{j=1}^{\frac{i}{2}} K C_{Mj} C_{M(i-j)} - \sum_{j=1}^n K C_{Mi} C_{Mj} \quad (\text{si } i \text{ es par}) \quad i \geq 2 \quad (6)$$

$$\sum_{j=1}^{\frac{(i-1)}{2}} K C_{Mj} C_{M(i-j)} - \sum_{j=1}^n K C_{Mi} C_{Mj} \quad (\text{si } i \text{ es impar})$$

En un instante dado en el que  $n$  es el valor de la cadena más larga, habrá una tendencia a consumirse, además de una tendencia a aparecer, por lo tanto se deben tener en cuenta todos los términos de velocidad de desaparición de  $n$ , además de los términos de aparición. Estas ecuaciones pueden resumirse en una ecuación aún más general, propuesta por Ray<sup>11</sup>, sin embargo, se debe tener en cuenta que esta ecuación requiere un esfuerzo computacional mayor en el caso de usar un método numérico. Esta reducción es una aproximación, ya que solo es exacta cuando  $i$  es impar.

$$dC_{Mi}/dt = (K/2) \left[ \sum_{j=1}^{i-1} C_{Mj} C_{M(i-j)} - 2C_{Mi} C \right] \quad i \geq 2 \quad (7)$$

donde:

$$C = \sum_{j=1}^{\infty} C_{Mj} \quad ; \quad C_{M1}(0) = C_{M10}$$

## 2.1 SOLUCIÓN ANALÍTICA

Este problema se puede resolver por medio de una genialidad de las matemáticas como lo es el método "Generating Function" de una manera analítica:

Primero se define la función generatriz:

$$G(s, t) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i C_{Mi}(t) \quad (8)$$

Donde  $s$  es una variable arbitraria que toma valores entre 0 y 1, debe notarse que se está usando el subíndice  $i$  y no  $j$ , lo cual indica que  $s$  hace referencia a la

<sup>11</sup> "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", W. Harmon Ray, Department of Chemical Engineering, State University of New York at Buffalo, New York.

posición de los balances molares, más no de los términos de un balance molar individual.

Sumando todas las ecuaciones correspondientes a los balances de masa, se tiene:

$$\sum_{i=1}^{\infty} dC_{Mi}/dt = (K/2) \left[ \sum_{i=2}^{\infty} \sum_{j=1}^{i-1} C_{Mj} C_{Mi-j} - 2C \sum_{i=1}^{\infty} C_{Mi} \right] \quad (9)$$

En este caso se realiza la siguiente aproximación:

$$d \left( \sum_{i=1}^{\infty} C_{Mi} \right) / dt = (K/2) \left[ \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} C_{Mj} C_{Mi-j} - 2C \sum_{i=1}^{\infty} C_{Mi} \right] \quad (10)$$

$$G(s, t)^2 = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} C_{Mj} C_{Mi-j}$$

Comprobación,  $G(s, t)^2$  es:

$$\begin{array}{ccccccc} s^1 C_{M1} s^1 C_{M1} & s^1 C_{M1} s^2 C_{M2} & s^1 C_{M1} s^3 C_{M3} & s^1 C_{M1} s^4 C_{M4} & \dots & & \\ s^2 C_{M2} s^1 C_{M1} & s^2 C_{M2} s^2 C_{M2} & s^2 C_{M2} s^3 C_{M3} & s^2 C_{M2} s^4 C_{M4} & \dots & & \\ s^3 C_{M3} s^1 C_{M1} & s^3 C_{M3} s^2 C_{M2} & s^3 C_{M3} s^3 C_{M3} & s^3 C_{M3} s^4 C_{M4} & \dots & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \end{array}$$

Y el término que se tenía  $\sum_{i=2}^{\infty} \sum_{j=1}^{i-1} C_{Mj} C_{Mi-j}$  es:

$$\begin{array}{ccccccc} s^1 C_{M1} s^1 C_{M1} & & & & & & \\ s^1 C_{M1} s^2 C_{M2} & s^2 C_{M2} s^1 C_{M1} & & & & & \\ s^1 C_{M1} s^3 C_{M3} & s^2 C_{M2} s^2 C_{M2} & s^3 C_{M3} s^1 C_{M1} & & & & \\ s^1 C_{M1} s^4 C_{M4} & s^2 C_{M2} s^3 C_{M3} & s^3 C_{M3} s^2 C_{M2} & s^4 C_{M4} s^1 C_{M1} & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & & \end{array}$$

Se puede apreciar que es una aproximación. Esto sugiere que este modelo solo es válido para un intervalo de tiempo cercano al final de la reacción, cuando  $n$  tiende a infinito.

Se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$D(G(s, t))/dt = (K/2) [G(s, t)^2 - 2CG(s, t)] \quad (11)$$

Donde  $C = G(1, t)$

$C'$  está dado por la siguiente ecuación:

$$DC(t)/dt = -KC^2/2 \quad (12)$$

Comprobación:

Los términos positivos son:

$$C_{M1}C_{M1}$$

$$C_{M1}C_{M2}$$

$$C_{M1}C_{M3} \quad C_{M2}C_{M2}$$

$$C_{M1}C_{M4} \quad C_{M2}C_{M3}$$

$$C_{M1}C_{M5} \quad C_{M2}C_{M4} \quad C_{M3}C_{M3}$$

. . .  
 . . .  
 . . .

Los términos negativos son:

$$C_{M1}C_{M1} \quad C_{M1}C_{M2} \quad C_{M1}C_{M3} \quad C_{M1}C_{M4} \quad . . .$$

$$C_{M2}C_{M1} \quad C_{M2}C_{M2} \quad C_{M2}C_{M3} \quad C_{M2}C_{M4} \quad . . .$$

$$C_{M3}C_{M1} \quad C_{M3}C_{M2} \quad C_{M3}C_{M3} \quad C_{M3}C_{M4} \quad . . .$$

$$C_{M4}C_{M1} \quad C_{M4}C_{M2} \quad C_{M4}C_{M3} \quad C_{M4}C_{M4} \quad . . .$$

. . .  
 . . .  
 . . .

Todos los términos positivos se cancelan y resulta el siguiente conjunto de términos:

$$\begin{array}{lll}
 C_{M2}C_{M1} & & \\
 C_{M3}C_{M1} & C_{M3}C_{M2} & \\
 C_{M4}C_{M1} & C_{M4}C_{M2} & C_{M4}C_{M3} \\
 \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot
 \end{array}$$

El anterior conjunto es aproximadamente igual a  $C^2/2$ . La fórmula general de esta es:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1+i}^{\infty} C_{Mi}C_{Mj} \quad (13)$$

La fórmula de  $C^2$  es:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} C_{Mi}C_{Mj} \quad (14)$$

Condiciones iniciales:

$$G(s, 0) = g_0(s) = \sum_{i=1}^{\infty} s^i C_{i0} \quad C(0) = g_0(1) = \sum_{i=1}^{\infty} C_{i0} \quad (15)$$

Si se asume que inicialmente el reactor solo contiene monómeros, entonces

$$g_0(s) = s^1 C_{10} \quad y \quad g_0(1) = C_{10}$$

Para permitir la operación isotérmica, se hace:

$$\tau = (1/2) \int_0^t K(t) dt \quad (16)$$

$\tau$  es un parámetro que representa el cambio de la constante cinética en un tiempo  $t$ .

$$\text{Luego, } d\tau = (K/2)dt \quad \text{ó} \quad dt = d\tau (2/K)$$

Reemplazando en la ecuación (11):

$$D(G(s, \tau))/d\tau = G(s, \tau)^2 - 2CG(s, \tau) \quad G(s, 0) = g_0(s) \quad (17)$$

Ahora, integrando la ecuación (12):

$$\int_0^C dC/C^2 = -(1/2) \int_0^\tau K dt$$

$$-C^{-1} \Big|_{C_0}^C = -\tau$$

$$(1/C) - (1/C_0) = \tau$$

$$(1/C) = \tau + (1/C_0)$$

$$C = 1/((C_0\tau + 1)/C_0)$$

$$C = C_0/(C_0\tau + 1)$$

$$C(\tau) = g_0(\tau)/(g_0(\tau) + 1) \quad (18)$$

Para simplificar el problema de valor inicial, se realiza el siguiente cambio de variable:

$$Y = G(S, \tau)/C(\tau)$$

Entonces:

$$DG/d\tau = (dG/dC) (dC/d\tau) = [C(dY/dC) + Y] (dC/d\tau)$$

Pero:

$$dC/d\tau = d[g_0/(g_0\tau + 1)]/d\tau = (0 * (g_0\tau + 1) - g_0^2)/(g_0\tau + 1)^2$$

$$dC/d\tau = -[g_0/(g_0\tau + 1)]^2 = -C^2$$

Ahora:

$$DG/d\tau = [C(dY/dC) + Y] - C^2$$

Reemplazando en la ecuación (15):

$$[C(dY/dC) + Y] - C^2 = (YC)^2 - 2C^2Y$$

$$C(dY/dC) + Y = (2C^2Y - Y^2C^2)/C^2$$

$$C(dY/dC) + Y = 2Y - Y^2$$

$$C(dY/dC) = Y - Y^2$$

$$DY/dC = (1/C) Y (1 - Y) \quad (19)$$

Esta ecuación diferencial se resuelve por separación de variables:

$$\int_{Y_0}^Y dY/(Y(1 - Y)) = \int_{C_0}^C dC/C$$

$$\int_{Y_0}^Y 1/Y + \int_{Y_0}^Y 1/(1-Y) = \int_{C_0}^C dC/C$$

$$\ln Y|_{Y_0}^Y + (-\ln(1-Y))|_{Y_0}^Y = \ln C|_{C_0}^C$$

$$\ln Y - \ln Y_0 - \ln(1-Y) + \ln(1-Y_0) = \ln C - \ln C_0$$

$$\ln(Y/Y_0) - \ln((1-Y)/(1-Y_0)) = \ln(C/C_0)$$

$$\ln((Y/Y_0)/((1-Y)/(1-Y_0))) = \ln(C/C_0)$$

$$((Y/Y_0)/((1-Y)/(1-Y_0))) = (C/C_0)$$

$$(Y(1-Y_0)/Y_0(1-Y)) = (C/C_0)$$

$$Y(1-Y)/Y_0 = (C/C_0)(1-Y)$$

$$Y(1-Y)/Y_0 = (C/C_0) - Y(C/C_0)$$

$$Y(1-Y)/Y_0 + Y(C/C_0) = C/C_0$$

$$Y[(1-Y)/Y_0 + (C/C_0)] = C/C_0$$

$$CY[(1-Y)/Y_0 + (C/C_0)] = C^2/C_0$$

$$CY = C^2/C_0 / [(1-Y)/Y_0 + (C/C_0)]$$

$$CY = C^2/C_0 / [1/Y_0 - 1 + (C/C_0)]$$

$$CY = Y_0 C^2/C_0 / [1 - Y_0 + (C/C_0)Y_0]$$

$$CY = Y_0 C^2/C_0 / [1 - [1 - (C/C_0)]Y_0]$$

Reemplazando los valores iniciales:

$$CY = g_0(S)C^2/g_0(1)^2 / [1 - [1 - (C/g_0(1))](g_0(S)/g_0(1))]$$

La ecuación final es:

$$CY = g_0(S)C^2/g_0(1)^2 / [1 - [1 - (C/g_0(1))](g_0(S)/g_0(1))]$$

La ecuación final es:

$$CY = g_0(S)[C/g_0(1)]^2 / [1 - [1 - (C/g_0(1))](g_0(S)/g_0(1))] \quad (20)$$

La ecuación (20) está ordenada de tal manera que tome una forma semejante a la fórmula cerrada de la serie geométrica, donde la variable  $x$  sería:

$$x = [1 - (C/g_0(1))](g_0(S)/g_0(1))$$

En la figura se aprecia mejor.

$$CY = \frac{g_0(S) \left( \frac{C}{g_0(1)} \right)^2}{1 - \left( 1 - \left( \frac{C}{g_0(1)} \right) \right) \frac{g_0(S)}{g_0(1)}}$$

Entonces la serie geométrica para la variable  $x$  sería:

$$(1 + X + X^2 + X^3 + X^4 + X^5 + X^6 + X^7 \dots) = 1/(1 - X)$$

Ahora multiplicando por  $f(X) = [C/g_0(1)]^2$ , se tiene:

$$(f(X) + Xf(X) + X^2f(X) + X^3f(X) + X^4f(X) + X^5f(X) \dots) = f(X)/(1 - X)$$

Entonces la expansión de la ecuación (20) es, reemplazando además los valores iniciales:

$$G(S, \tau) = CY = c_{10} \sum_{i=1}^{\infty} [C/c_{10}]^2 [1 - (C/g_0(1))] [g_0(S)/g_0(1)]^{i-1} S^i \quad (21)$$

Ahora, comparando la ecuación (20) con la ecuación (8) (la ecuación de definición de la función generatriz), se obtiene:

$$C_i(\tau) = c_{10} (C/c_{10})^2 (1 - C/c_{10})^{i-1} \quad n \geq 1 \quad (22)$$

Está es la distribución más probable de Flory.

Se puede reordenar de la siguiente manera, reemplazando a  $C$ :

$$C = c_{10} / (c_{10}\tau + 1)$$

Reemplazando:

$$C_i = c_{10} [c_{10} / (c_{10}\tau + 1) / c_{10}]^2 [1 - c_{10} / (c_{10}\tau + 1) / c_{10}]^{n-1}$$

$$C_i = c_{10} [1 / (c_{10}\tau + 1)]^2 [(c_{10}\tau + 1) / (c_{10}\tau + 1) - 1 / (c_{10}\tau + 1)]^{n-1}$$

$$C_i = c_{10} 1 / [(c_{10}\tau + 1)]^2 [c_{10}\tau / (c_{10}\tau + 1)]^{n-1}$$

$$C_i = c_{10} 1 / [(c_{10}\tau + 1)]^2 [c_{10}\tau]^{n-1} / [(c_{10}\tau + 1)]^{n-1}$$

$$C_i = c_{10} [c_{10}\tau]^{n-1} / [(c_{10}\tau + 1)]^{n+1} \quad n \geq 1 \quad (23)$$

Esta ecuación algebraica permite calcular la distribución de tamaños moleculares.

Donde  $\tau$  está dado por la ecuación (16).

Los momentos del polímero CLD producen el NACL

$$\mu_n = \lambda_1 / \lambda_2 = ([\delta G / \delta S]_{s=1} - P_1) / (P - P_1) = (2 - \alpha) / (1 - \alpha) \quad (24)$$

y el WACL

$$\mu_w = \lambda_1 / \lambda_0 = ([\delta^2 G / \delta S^2]_{S=1} + [\delta G / \delta S]_{S=1} - P_1) / ([\delta G / \delta S]_{S=1} - P_1) = 1 + 2 / ((1 - \alpha)(2 - \alpha)) \quad (25)$$

Usando la ecuación (21) y despreciando los términos de monómeros. En estas ecuaciones

$$\alpha = C_{10} \tau / (C_{10} \tau + 1) \quad (26)$$

La fracción molar de polímero con longitud de cadena  $i$  es:

$$C_{M_i}(\tau) / \sum C_{M_i}(\tau) = (C_{10} \tau)^{i-1} / (C_{10} \tau + 1)^i \quad (27)$$

La conversión de monómero está dada por la solución de la ecuación (7)

$$X = (C_{10} - C_1) / C_{10} = [(C_{10} \tau + 1)^2 - 1] / [C_{10} \tau + 1]^2 \quad (28)$$

Hay una conversión única para cada valor de  $C_{10} \tau$ , y así una única distribución de masas molares para cada conversión. Así para este tipo de policondensación llevada a cabo en un reactor discontinuo, la conversión de monómero únicamente determina la distribución de masas molares incluso bajo condiciones no isotérmicas.

La masa total del polímero puede representarse como:

$$W \sum_i C_i = W C_{10} X \quad (29)$$

Así que la fracción másica total de polímero con longitud de cadena  $n$  resulta:

$$i C_i / \sum_i C_i = (i (C_{10} \tau)^{n-1}) / ((C_{10} \tau + 1)^{n+1} - (C_{10} \tau + 1)^{n-1}) \quad (30)$$



### 3. RESULTADOS Y ANALISIS

#### 3.1 MÉTODO ANALÍTICO

Se presentan las gráficas de la distribución de tamaños moleculares obtenidos mediante el método analítico para fracciones molares y másicas las cuales sirven para cualquier tipo de polimerización permitiendo la operación no isotérmica.

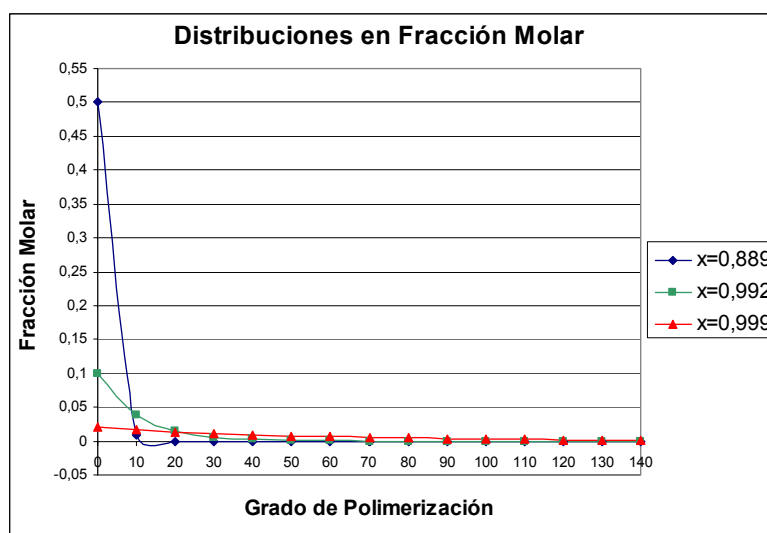


Figura 6. Distribuciones generalizadas en Fracción Molar.

$C_{10T}$	$X$	$\mu_n$
2	0,889	4
10	0,992	12
50	0,999	52

Tabla 2. Parámetros de la distribución fracción molar vs. Grado de polimerización.

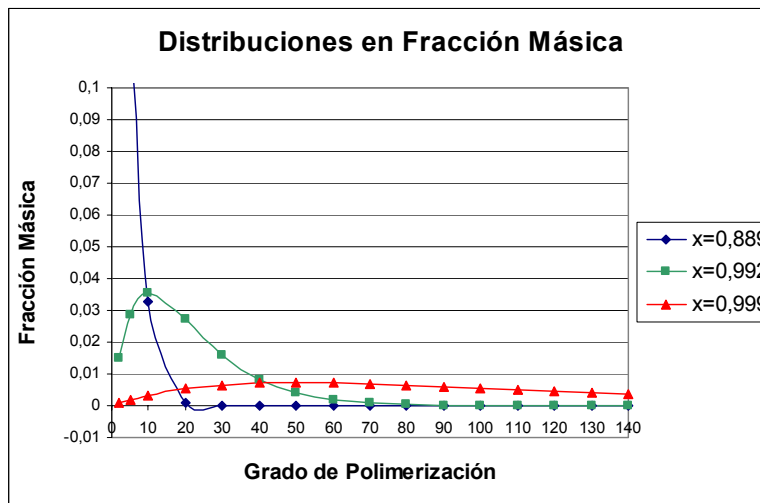


Figura 7. Distribuciones generalizadas en Fracción Másica.

$C_{10T}$	X	$\mu_w$
2	0,889	5,5
10	0,992	21,2
50	0,999	101

Tabla 3. Parámetros de la distribución fracción másica vs. Grado de polimerización.

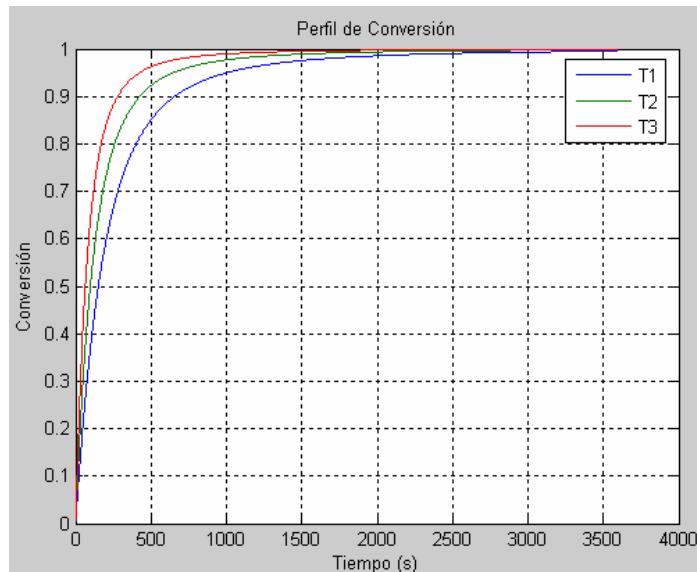
Estas gráficas se ajustan al modelo de la distribución más probable de Flory<sup>3</sup> y se muestra para diferentes conversiones, obtenidas de acuerdo a los parámetros de la tabla 2 y 3.

Se puede observar que utilizando la fracción másica se aprecia más claramente la distribución, lo que quiere decir que esta es más sensible al grado de polimerización. Además se puede concluir que la conversión o un cambio pequeño en la conversión afecta considerablemente dicha distribución de tamaños moleculares.

<sup>3</sup> RAMIREZ GARCIA, Alvaro. Polimerización; Principio de Química y Diseño. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 1987.

### 3.2 MÉTODO NUMÉRICO

Se presenta la grafica de conversión contra tiempo para diferentes temperaturas, para el nylon 6.

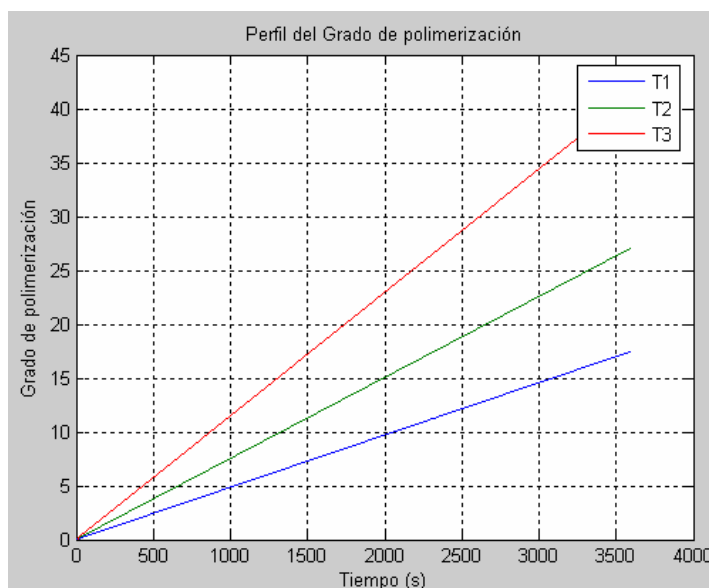


**Figura 8. Grafica de Conversión vs. Tiempo para el nylon 6 a diferentes temperaturas. T<sub>1</sub>= 240°C, T<sub>2</sub>=250°C y T<sub>3</sub>=260°C.**

La gráfica concuerda exactamente con la teoría de la ingeniería de las reacciones en vista de que a una constante de velocidad más grande se obtienen macromoléculas cada vez más rápido, es decir, el aumento de la temperatura acelera la velocidad de la reacción. Además se aprecia que un aumento en un orden de magnitud de la constante cinética altera considerablemente este perfil de conversión.

En la siguiente gráfica se presenta el grado de polimerización calculado con la ecuación de Carothers<sup>4</sup> en función del tiempo.

<sup>4</sup> RAMIREZ GARCIA, Alvaro. Polimerización; Principio de Química y Diseño. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga. 1987.



**Figura 9. Gráfica del Grado de polimerización vs Tiempo para el Nylon 6 a 240, 250 y 260°C.**

Temperaturas	KC <sub>10</sub>
T <sub>1</sub> = 240°C	0,0049
T <sub>2</sub> = 250°C	0,0075
T <sub>3</sub> = 260°C	0,0115

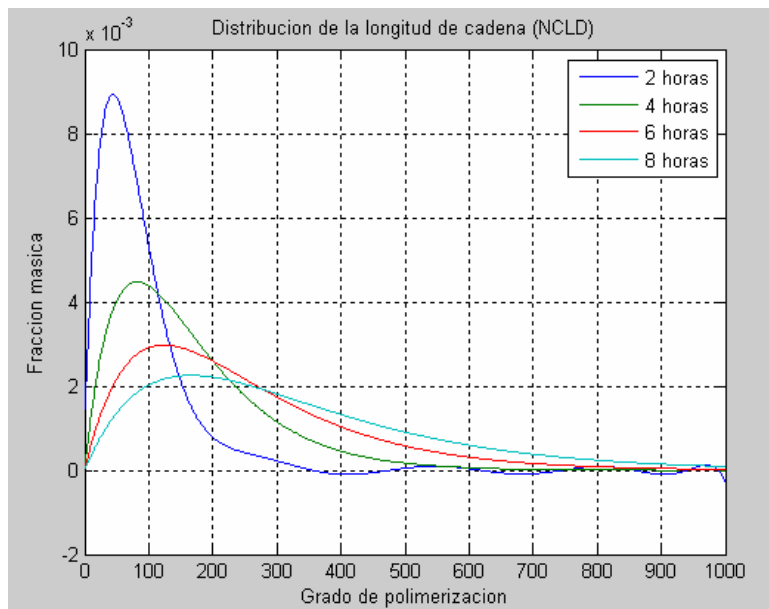
**Tabla 4. Pendientes de las rectas grado de polimerización vs. Tiempo**

En esta gráfica se observa el carácter lineal entre el grado de polimerización calculado como se mencionó anteriormente con respecto al tiempo, esto corrobora la teoría de las policondensaciones en las cuales se da un crecimiento gradual de la masa reaccionante.

También se aprecia que a mayor temperatura la pendiente es mayor lo que sugiere formación más rápida de cadenas crecientes.

A continuación se presentan las gráficas de la distribución de tamaños moleculares a diferentes tiempos de reacción. Son tres gráficas cada una a una

temperatura diferente con los parámetros correspondientes útiles para la determinación de las propiedades del polímero obtenido.

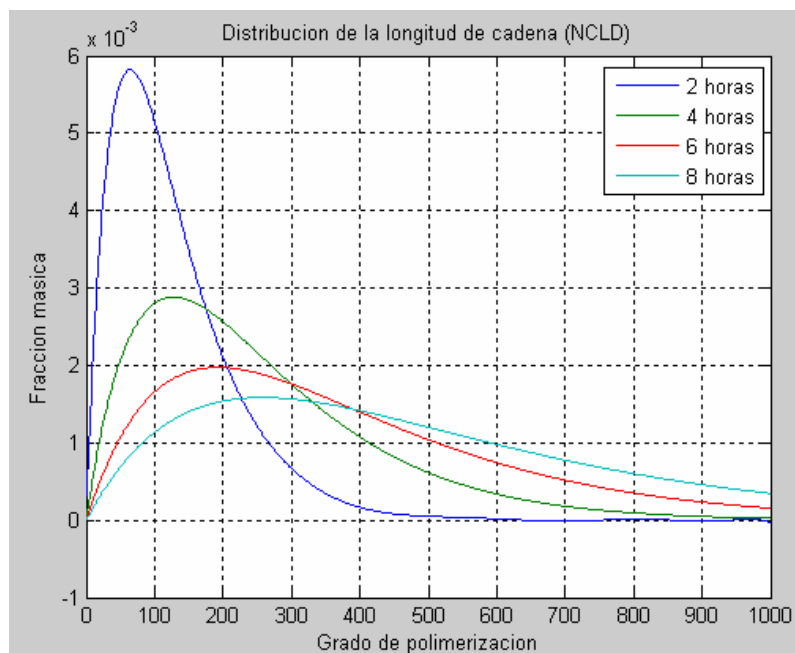


**Figura 10. Distribución de tamaños moleculares a diferentes tiempos de reacción para una temperatura de 240°C.**

tiempo (h)	Conversión	ADP	NAMW	WAMW	$\mu$	$\sigma$	CV	IP
2	0,999	1000	5,42E3	1,06E4	81,1948	57,396	0,0106	1,9642
4	0,9998	5000	1,09E4	2,16E4	164,5483	116,1375	0,0107	1,9814
6	0,9999	10000	1,63E4	3,22E4	245,7697	169,0628	0,0104	1,9726
8	0,9999	10000	2,15E4	4,16E4	317,3496	206,3243	0,0096	1,9303

**Tabla 5. Parámetros correspondientes a la distribución de tamaños moleculares para una temperatura de 240°C.**

Se aprecia claramente que a medida que aumenta el tiempo de reacción se van formando cada vez macromoléculas más grandes y tiende hacia una distribución más uniforme lo cual se refleja en la disminución del índice de polidispersividad (IP) y el aumento de la amplitud de la curva.

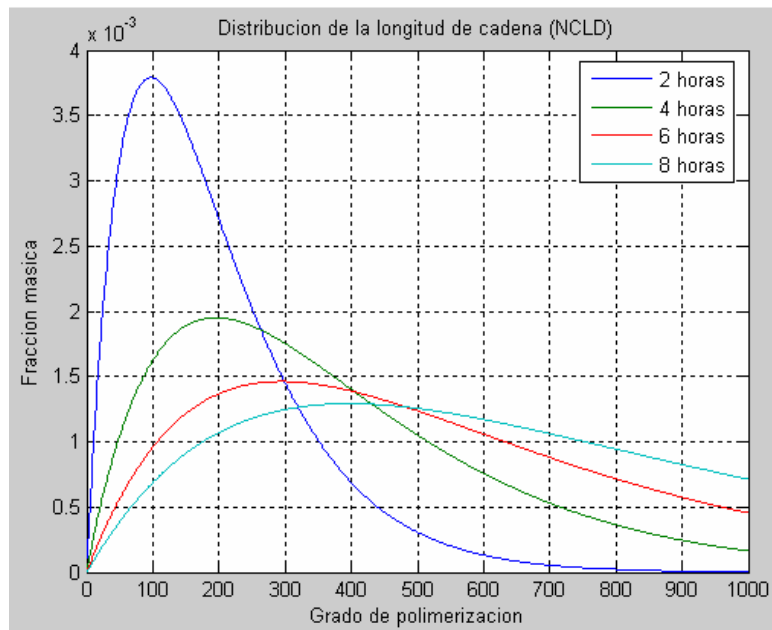


**Figura 11. Distribución de tamaños moleculares a diferentes tiempos de reacción para una temperatura de 250°C.**

tiempo (h)	Conversión	ADP	NAMW	WAMW	$\mu$	$\sigma$	CV	IP
2	0,9996	2500	8,40E3	1,66E4	126,759	89,6111	0,0107	1,9768
4	0,9999	10000	1,68E4	3,31E4	253,0139	173,2967	0,0103	1,97
6	1	$\infty$	2,46E4	4,66E4	355,8872	221,9671	0,009	1,8921
8	1	$\infty$	3,11E4	5,59E4	426,9058	242,6217	0,0078	1,7958

**Tabla 6. Parámetros correspondientes a la distribución de tamaños moleculares para una temperatura de 250°C.**

Esta gráfica está a una temperatura de 250°C, se puede apreciar una mayor amplitud de las curvas lo que indica un aumento en el tamaño molecular del polímero para los mismos tiempos.



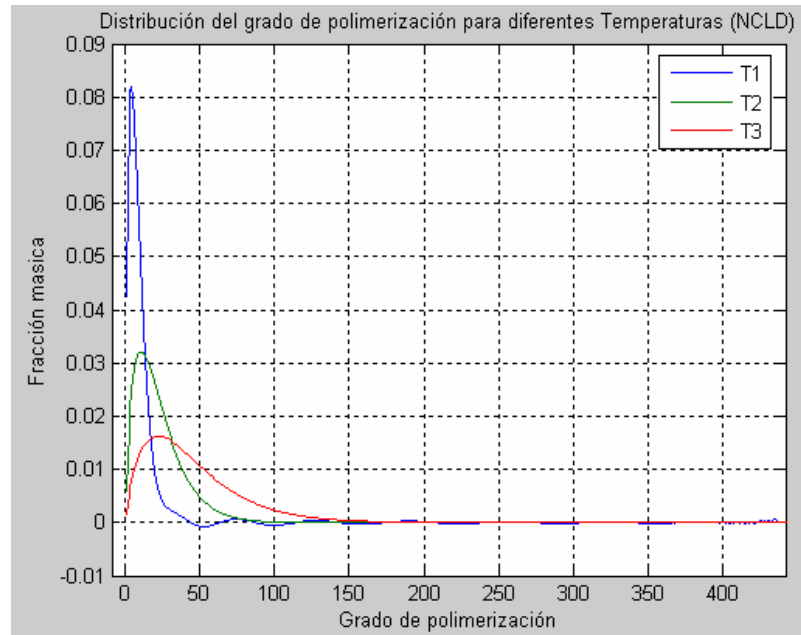
**Figura 12. Distribución de tamaños moleculares a diferentes tiempos de reacción para una temperatura de 260°C.**

tiempo (h)	Conversión	ADP	NAMW	WAMW	$\mu$	$\Sigma$	CV	IP
2	0,9998	5000	1,28E4	2,54E4	193,8976	136,2003	0,0106	1,9819
4	1	$\infty$	2,50E4	4,71E4	359,6072	223,3108	0,0089	1,8878
6	1	$\infty$	3,42E4	5,98E4	456,2763	248,1218	0,0073	1,7477
8	1	$\infty$	4,06E4	6,70E4	511,1792	253,7109	0,0062	1,6476

**Tabla 7. Parámetros correspondientes a la distribución de tamaños moleculares para una temperatura de 260°C.**

Finalmente, en esta última gráfica se observa la misma tendencia que en las anteriores al poseer la temperatura más alta de las tres y la consiguiente distribución de tamaños moleculares más amplia de todas.

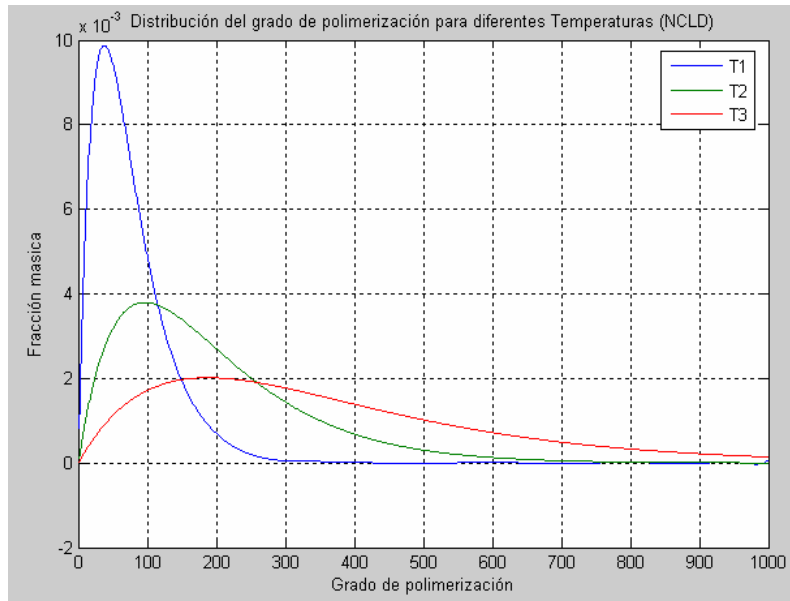
Esta gráfica presenta la distribución de tamaños moleculares a tres diferentes temperaturas.



**Figura 13. Grafica de Grado de polimerización vs. Fracción másica a diferentes temperaturas para un tiempo de 15 minutos. T1= 240°C, T2=250°C y T3=260°C.**

Se puede apreciar que una mayor temperatura produce mayores tamaños moleculares, debido al aumento de la velocidad de reacción para un mismo tiempo de reacción en este caso un tiempo bajo de 15 minutos.

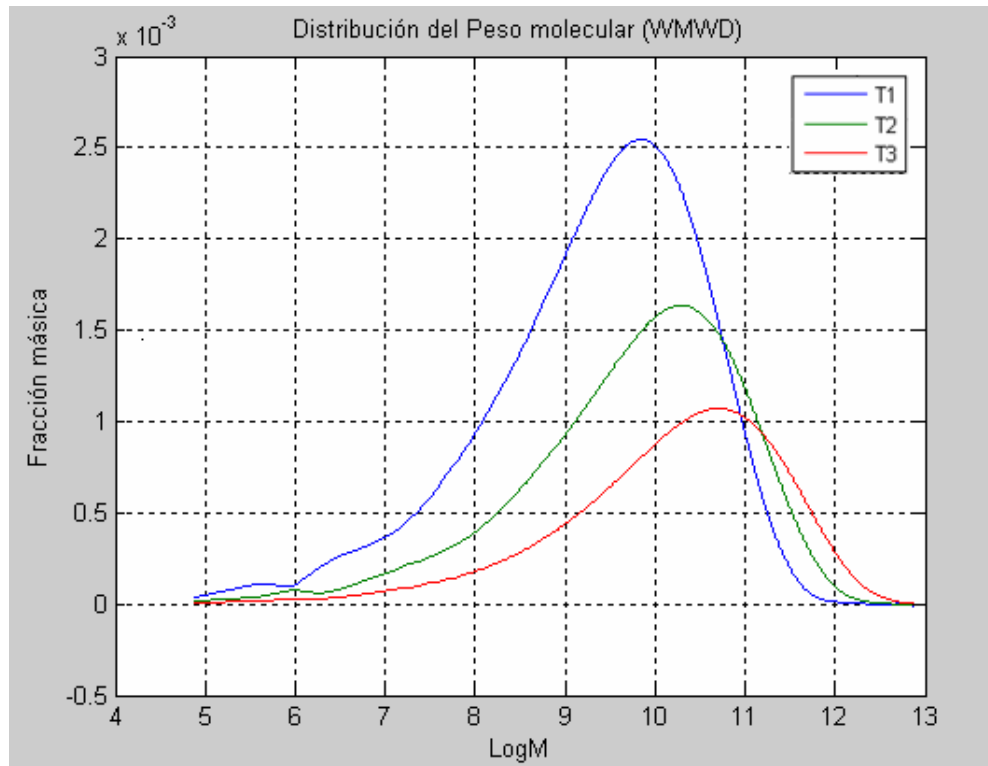
Ahora se presenta la gráfica de la distribución a diferentes temperaturas para un tiempo de reacción de 2 horas.



**Figura 14. Gráfica de Grado de polimerización vs. Fracción másica a diferentes temperaturas para un tiempo de 2 horas.**

Se observa el mismo comportamiento, tamaños moleculares más grandes a medida que aumenta la temperatura, con una contribución a la amplitud más grande debido al tiempo de reacción usado.

La siguiente gráfica muestra la distribución de pesos moleculares en escala logarítmica.



**Figura 15. Distribución de pesos moleculares en escala semilogarítmica para diferentes temperaturas. T1=240°C, T2=250°C y T3=260°C.**

Se aprecia que a mayor temperatura la distribución se hace cada vez más amplia lo cual indica que se tiende a una distribución más dispersa del peso molecular.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron las distribuciones de tamaños moleculares por medio del método analítico Generating function y por medio del método numérico Runge-Kutta multivariable de cuarto orden con el cual se programo un software útil para determinar también la relación entre diferentes variables y condiciones de operación.
- Se realizó un tratamiento matemático exhaustivo del problema considerando cada paso del modelo matemático, generando fórmulas mediante un razonamiento lógico y detallado del problema.
- Se obtuvo una herramienta computacional poderosa para la simulación de reacciones de policondensación en reactores discontinuos operando isotérmicamente que obtiene los perfiles de concentración del producto polimérico a un tiempo de reacción dado.

## 5. RECOMENDACIONES

Para operación no isotérmica se puede incluir el balance de energía en el sistema de ecuaciones y usar una ecuación como la de Arrhenius para representar la variación de la constante cinética con el tiempo (requiriendo además conocer la capacidad calorífica y el calor de reacción estándar), sin embargo, cabe resaltar que en este tipo de reacciones la constante cinética no es muy afectada por la temperatura.

Con el fin de obtener productos de masa molar promedio más grande, se requiere operar isotérmicamente a alta temperatura hasta un tiempo en el cual la concentración de subproducto sea mínima y luego enfriar para desplazar el equilibrio y obtener altas conversiones. Lo anterior se podría simular haciendo uso de la termodinámica y la conversión, ya que al aumentar la temperatura se reduce esta última.

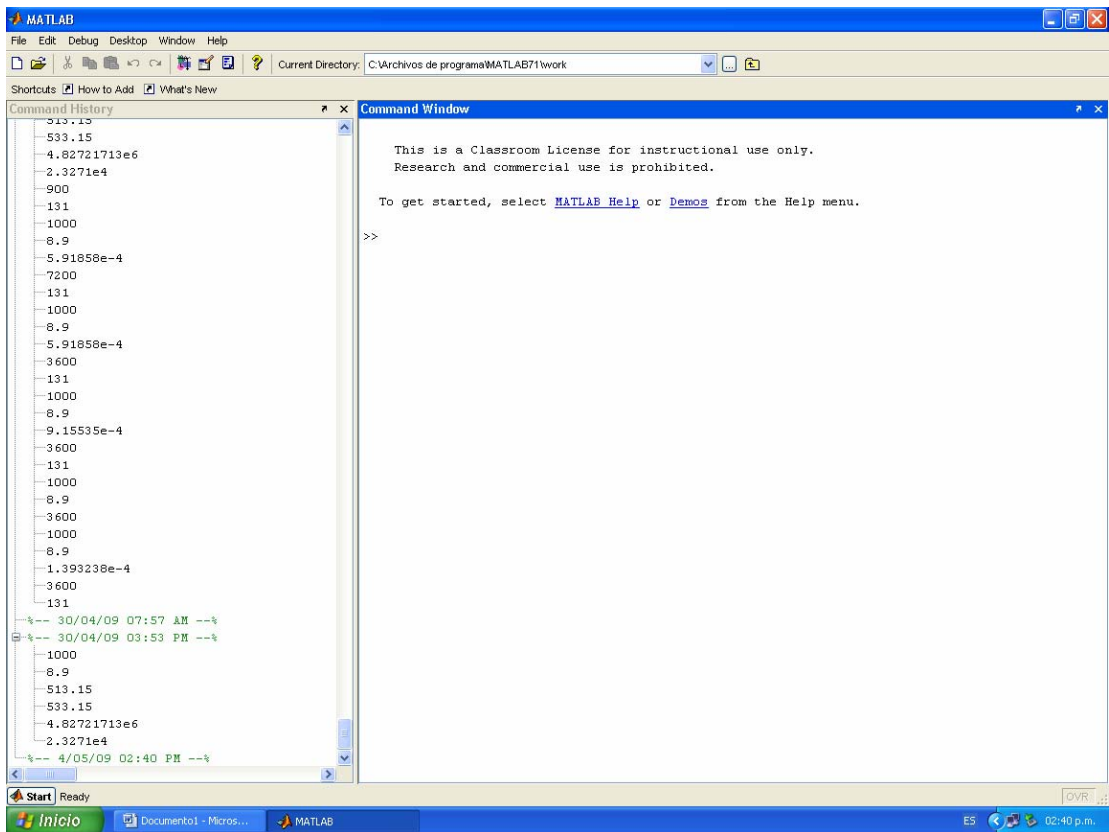
## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las reacciones químicas. Tercera edición. Limusa Wiley. 2004. P. 170-194.
- SANTOSH K. GUPTA and ANIL KUMAR. Reaction engineering of step growth polymerization. Plenum Press. New York. 1987.
- RAY, Harmon W. On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. Department of Chemical Engineering State. University of New York at Buffalo. New York.
- RAMIREZ GARCÍA, Álvaro. Polimerización; Principios de Química y Diseño. Universidad Industrial de Santander. Departamento de Ingeniería Química. Bucaramanga: UIS, Departamento de Ing. Química, 1987.
- H. H., Yang. Polyamide Fibers. Polymersnetbase. Base de Datos. Biblioteca, Universidad Industrial de Santander.
- Polymerization Reactor Modeling: A review of recent developments and Future directions. Department of Chemical Engineering and Chemical Processes Engineering. Research Institute. Aristotle University of Thessaloniki. Polymer Preparation and Processing Methods. Chapter 6. Condensation (Step-Reaction) Polymerization. Polymersnetbase.
- Ebeuele, Robert. Polymer Science and Technology. Department of chemical engineering. USA. 1996.

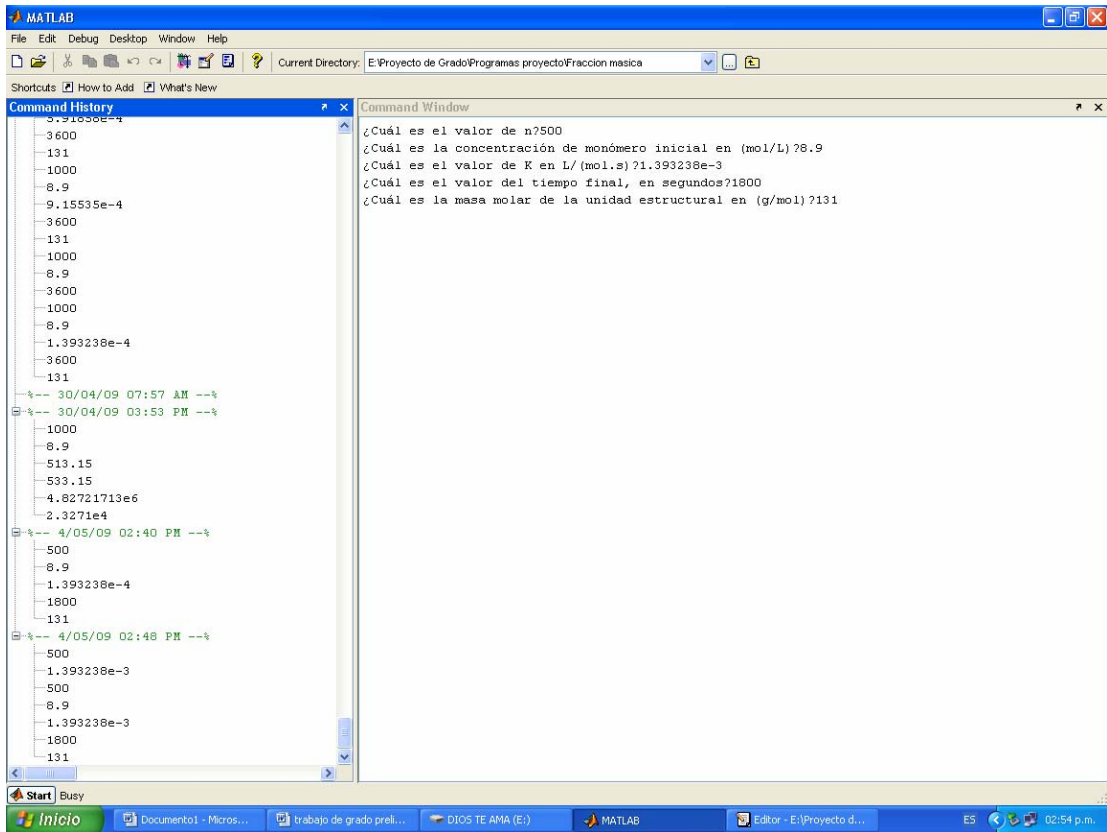
# ANEXOS

## ANEXO 1. MANUAL DE USUARIO

Paso 1. Ejecutar el ambiente inicial de Matlab.



Paso 2. Ejecutar el software de polimerización e ingresar los datos requeridos.



Paso 3. Esperar los resultados.

