
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

" SOLUCION DE BALANCES DE POBLACION
MEDIANTE APROXIMACION
CON FUNCION GAMA. "

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A :

Ing. Enrique Aduna Espinosa.

ASESOR: Dr. Jesús Alvarez Calderón.

MEXICO D.F

DICIEMBRE DE 1991

**"SOLUCION DE BALANCES DE POBLACION
MEDIANTE APROXIMACION CON FUNCION GAMA"**

TESIS QUE PRESENTA:

I. Q. ENRIQUE ADUNA ESPINOSA

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA**

ASESOR: Dr. JESUS ALVAREZ CALDERON

A Kosi por supuesto.

ESTA TESIS PUDO REALIZARSE GRACIAS AL APOYO RECIBIDO POR
PARTE DEL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) Y DE
INDUSTRIAS RESISTOL MEDIANTE EL CONVENIO IRSA-UAM.

Agradezco a todas aquellas personas que con sus sugerencias, apoyo y consejos contribuyeron a la realización de este trabajo. Deseo mencionar al Dr. Jesus Alvarez Calderon, Maestro, Asesor y amigo, de quien siempre recibí el apoyo necesario para realizar este trabajo; al área de Ingeniería Química y a todos mis maestros por su apoyo y consejo.

A mis compañeros de la maestría, por sus oportunas colaboraciones y por todo lo que aprendí de ellos; a mis hermanos Miguel, Mónica y Gilberto; y, por supuesto, a las personas que en todo momento me dieron la confianza y seguridad para seguir adelante: mis padres, para quienes ningún agradecimiento sería suficiente. A la señora María Caballero por su apoyo y comprensión.

A Woody, Tomy y Sandy, simplemente por existir y por brindarme gratos momentos de diversión.

Finalmente, de manera muy especial deseo agradecer a tres personas: la primera, Rafael Maya, por ser mi amigo y por su valiosa ayuda en el desarrollo de este trabajo; la segunda, Sergio Villalando, por que aún en ausencia siempre será valioso y la tercera, Rosa Aduna, por que es algo más que mi esposa, lo es todo.

1. INTRODUCCION.

1.1 PROCESOS CON FASE DISPERSA..... 1
1.2 JUSTIFICACION..... 3
1.3 OBJETIVOS..... 5

2. EL BALANCE DE POBLACION.

2.1 INTRODUCCION..... 6
2.2 EL BALANCE DE POBLACION..... 7
 2.2.1 BALANCES DE POBLACION: ESTADO DEL ARTE..... 7
 2.2.2 PLANTEAMIENTO DEL BALANCE DE POBLACION..... 9
2.3 LA ECUACION DE BALANCE DE POBLACION.....11
2.4 METODOS EXISTENTES PARA RESOLVER BALANCES DE POBLACION.....14
 2.4.1 SOLUCIONES ANALITICAS.....14
 2.4.2 METODO DE DIFERENCIAS FINITAS.....15
 2.4.3 METODO DE LOS RESIDUOS PONDERADOS.....16
 2.4.4 METODO DE LAS CLASES.....17
 2.4.5 METODO DE MOMENTOS.....18

3. METODO PROPUESTO.

3.1 BASE CONCEPTUAL DEL METODO PROPUESTO.....	2
3.2 PRELIMINARES.....	2
3.2.1 PRODUCTO INTERNO.....	2
3.2.2 SERIES DE FOURIER.....	2
3.2.3 MOMENTOS DE UNA DISTRIBUCION.....	2
3.2.4 DISTRIBUCION GAMA.....	2
3.3 POLINOMIOS ASOCIADOS DE LAGUERRE.....	2
ESCALADOS A LA MEDIA DE LA DISTRIBUCION.....	2
3.4 APROXIMACION DE LA DISTRIBUCION DE POBLACION.....	31
3.5 APROXIMACION DE LA TASA DE COALESCENCIA.....	34
3.6 APROXIMACION DE LA TASA DE RUPTURA.....	38
3.7 APROXIMACION DE LA TASA DE CRECIMIENTO.....	40
3.8 APROXIMACION DE LA TASA DE NACIMIENTO.....	41

4. ECUACION DE BALANCE DE POBLACION EN FUNCION DE LOS MOMENTOS DE LA DISTRIBUCION DE POBLACION.

4.1 TERMINOS DEL BALANCE DE POBLACION.....	44
4.1.1 TERMINO DE ACUMULACION.....	44
4.1.2 TERMINO DE CRECIMIENTO.....	45

4.1.3	TERMINO DE NACIMIENTO.....	46
4.1.4	TERMINO DEL INFLUENTE.....	47
4.1.5	TERMINO DEL EFLUENTE.....	48
4.1.6	TERMINO DE APARICION POR COALESCENCIA.....	48
4.1.7	TERMINO DE DESAPARICION POR COALESCENCIA.....	50
4.1.8	TERMINO DE DESAPARICION POR RUPTURA.....	51
4.1.9	TERMINO DE APARICION POR RUPTURA.....	52
4.2	ECUACION DE BALANCE DE POBLACION EN TERMINO DE MOMENTOS.....	54
5.	RESULTADOS.	
5.1	EL PROBLEMA CENTRAL DE ESTA TESIS.....	56
5.2	PROBLEMAS RESUELTOS.....	56
5.2.1	BALANCE DE POBLACION EN CELULAS.....	57
5.2.2	BALANCE DE POBLACION EN UN CRISTALIZADOR (CSTR).....	60
5.2.3	RUPTURA-COALESCENCIA EN UN SISTEMA EN FASE DISPERSA..	61
5.2.4	BALANCE DE POBLACION APLICADO A UN PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION.....	65
5.3	CONCLUSIONES.....	69
5.4	TRABAJO FUTURO.....	70
BIBLIOGRAFIA.....		71
NOTACION.....		75
APENDICE A: ESQUEMAS DE CUADRATURA.....		A.1
APENDICE B: POLIMERIZACION EN EMULSION.....		B.1

CAPITULO 1

INTRODUCCION.

1.1 PROCESOS CON FASE DISPERSA

Los procesos donde se dispersa una fase en otra son importantes en ingeniería química. Numerosos procesos de separación como la destilación, absorción, extracción líquido-líquido etc. se llevan a cabo en sistemas dispersos, los cuales se basan en el contacto directo entre las fases. Otros procesos como la cristalización, la fluidización, la polimerización en suspensión, la polimerización en emulsión y el crecimiento de células, etc. son realizados en sistemas de partículas dispersos. En estos procesos cada partícula individual es capaz de participar en procesos de transporte y en eventos de ruptura y coalescencia con otras partículas.

En ingeniería química, el modelado tiene como base, ecuaciones de transporte que expresan los principios básicos de conservación en conjunto con modelos constitutivos del comportamiento de materiales. Estas ecuaciones aplican lo mismo para sistemas multifásicos que para sistemas homogéneos pero su completitud se cuestiona seriamente en sistemas multifásicos dispersos, donde las partículas de la fase dispersa pierden

constantemente su identidad debido a procesos de ruptura y coalescencia de las mismas.

En el pasado el diseño de reactores de fase dispersa se basó en gran medida, en métodos empíricos, y solamente en las últimas dos décadas se ha notado interés en desarrollar bases teóricas sustentadas para este diseño. Un diseño racional de este tipo de reactores, requiere del conocimiento de la distribución de tamaños de partícula en el reactor. En el caso general, los fenómenos de ruptura y coalescencia tienen gran influencia en las características de la fase dispersa. Estos fenómenos de ruptura y coalescencia se tienen pobremente entendidos y hasta hace poco se han empezado a estudiar más profundamente sus características (Coulaloglou y Tavlarides, 1976; Konno *et. al.*, 1980 y 1983; Calabrese *et. al.*, 1986; Martínez, 1990).

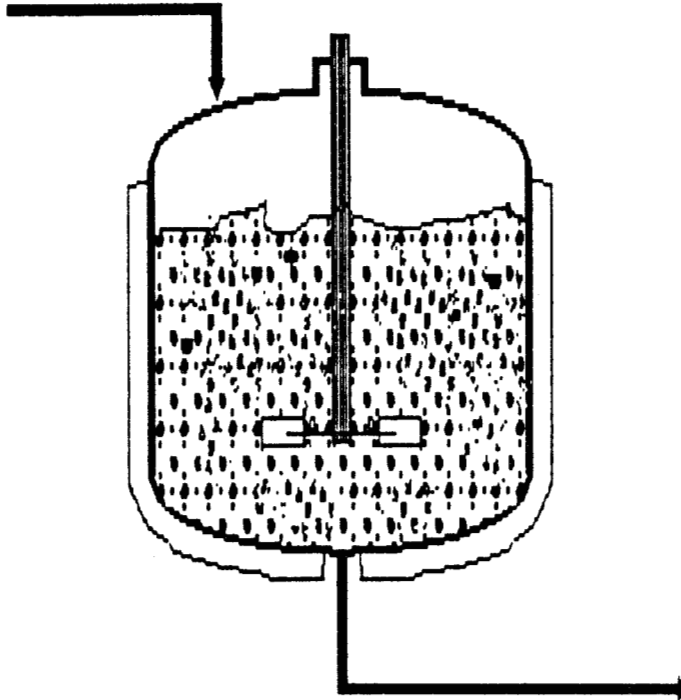


fig. 1.1 Un reactor con fase dispersa.

En sistemas dispersos, las tasas de transporte interfacial, dependen del área interfacial, el coeficiente de transferencia y el grado de mezclado de las fases. Generalmente las tasas de transferencia se calculan para una conceptualización de sistema monodisperso o para valores promedio de estos parámetros. Los balances de población son la metodología para un cálculo racional de las tasas globales de transporte, a partir de las tasas en las partículas del sistema mediante la solución de la distribución de tamaños de partícula. La distribución de tamaños de partícula en un sistema de dos fases se puede expresar a través de una ecuación de balance general (balance de población). El método de balances de población ofrece en forma natural el tratamiento matemático para estudiar y describir sistemas dispersos.

1.2 JUSTIFICACION.

Aunque el planteamiento que se realiza en este trabajo nos permite describir la evolución de tamaños de partícula para cualquier proceso en fase dispersa, es de nuestro interés trabajar en la descripción de dicha evolución en el caso de procesos de polimerización, y en particular en la polimerización en emulsión. Una visión general de la polimerización en emulsión se da en el apéndice B.

Se cuenta con modelos matemático. (balances de población) para describir y resolver la evolución de la distribución de tamaños de partícula. La ecuación de balance de población se ha resuelto por diversos

métodos como: diferencias finitas (Valentas y Amundson, 1966; Coualoglou y Tavlarides, 1977), colocación ortogonal (Subramanian y Ramkrishna, 1971; Valadez, 1987) método de momentos (Hulburt y Katz, 1964) y colocación en elementos finitos (Gelbard y Seinfeld, 1978; Saldívar, 1986; Zamora, 1990; Martínez, 1990), etc. Aunque una buena cantidad de soluciones numéricas de la ecuación de balance de población han sido reportadas, podemos decir, que los métodos de solución hasta ahora usados, si bien mencionados por sus autores como precisos, todavía dejan mucho que desear y problemas que resolver. Algunos de los métodos probados anteriormente presentan mal condicionamiento numérico (oscilaciones) y todos transforman el dominio de trabajo de un dominio infinito a uno finito (a excepción del método de momentos). En general, son métodos que manejan un gran número de ecuaciones y la solución de los sistemas resultantes requiere de un tiempo de cómputo muy grande. En nuestra opinión, para descripción de curvas unimodales, el método de los momentos es una opción adecuada si se pueden minimizar o eliminar los problemas que se presentan en su implementación.

Tomando en cuenta lo anterior se pretende formular un método de solución para la ecuación de balance de población que sea eficiente, rápido y preciso. Además se trata de minimizar los posibles errores de truncamiento del dominio y el tiempo de cómputo requerido. Proponemos utilizar una generalización del método de momentos.

1.3 OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL:

Resolver balances de población mediante una generalización del método de momentos.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- 1) Proponer un esquema de balance de población.
- 2) Plantear el método numérico de solución y desarrollarlo.
- 3) Resolver el sistema resultante para la distribución de tamaños de partícula para varios casos clásicos reportados en la literatura especializada, a manera de validación del método.

CAPITULO 2

EL BALANCE DE POBLACION

2.1 INTRODUCCION.

La coalescencia es un término general que describe el proceso de aglomeración en donde dos o más partículas se encuentran y chocan para formar una nueva partícula de tamaño más grande. La ruptura describe el proceso de disgregación en el cual una partícula se rompe para formar dos o más nuevas partículas de tamaño menor. Es claro que dichos eventos en un sistema cerrado, provocan cambios en el número total de partículas sin cambiar la masa total del sistema. Por lo tanto los procesos particulares que contienen eventos de ruptura y coalescencia, los cuales manejan un gran número de partículas distribuidas en un amplio rango de tamaños, se describen mejor en términos de una distribución de tamaños de partículas como función del tiempo. Ejemplos de procesos con eventos de ruptura y coalescencia son: Cristalización (Randolph, 1969; Marchal & Villermaux, 1988), aerosoles (Zebel, 1966; Seinfeld, 1979; Yuu & Oda, 1983), población de células (Ramkrishna, 1971), sistemas líquido-líquido (Valentas & Amundson , 1966) , sistemas de flujo y reactores (Lin & Fan 1963; Weng & Chen, 1977) y procesos de polimerización (Morbidelli, Storti & Carrá, 1983; Martínez, 1990). Todos estos autores y algunos otros, (Hulburt &

Katz, 1964; Hidy & Brock, 1970; etc) han usado modelos de balance de población para describir los procesos de ruptura y coalescencia encontrando como resultado una ecuación integro-diferencial parcial no lineal para la cual no existe una solución general.

2.2 EL BALANCE DE POBLACION.

2.2.1 BALANCES DE POBLACION: ESTADO DEL ARTE.

La polimerización en emulsión es el único proceso de polimerización en el cual, el peso molecular del polímero resultante está fuertemente influenciado por la distribución de tamaños de partícula (Min y Ray, 1978). Al mismo tiempo, la tasa de polimerización y la cinética se ven afectadas por la forma de dicha distribución. Es por esto que la descripción de esta distribución es importante en el modelado de la polimerización en emulsión.

En el siglo pasado aparecen los balances de población en el campo de la mecánica estadística. Las aplicaciones más sobresalientes en la física de gases son realizadas por Boltzmann y Maxwell (Hulburt y Katz, 1964). Una de las bases teóricas para el desarrollo de balances de población es la ecuación de Liouville (Hulburt y Katz, 1964) que expresa la conservación de la densidad de partículas en el plano fase.

Se ha observado, que el potencial completo de los modelos de balance de población permanece latente (Ramkrishna, 1985). Curiosamente las investigaciones en torno al tema se han desarrollado solamente en ciertas áreas específicas. Estas han sido aquellas en donde existe un interés directo en las distribuciones de tamaños de partícula tales como trituración, cristalización, procesos de aerosol, etc. Sin embargo, los balances de población pueden y deben aplicarse a procesos con fenómenos de transporte y reacción química comúnmente encontrados en la ingeniería química.

En el proceso de polimerización en emulsión, la descripción de la fase partícula es importante. Se sabe que entre las partículas de polímero se dan fenómenos tales como: nacimiento, coalescencia y crecimiento de partícula. Por tal motivo la descripción de la evolución de la distribución de dichas partículas es importante, lo cual se logra mediante un esquema de balances de población.

La idea central de los balances de población es formular una ecuación para el número de partículas de cada tipo o tamaño. En este capítulo se establece a partir de eventos elementales tales como entrada y salida por flujo; crecimiento, aglomeración rompimiento y generación de partículas; la ecuación que describe la evolución de una población de partículas que se clasifica en relación a una sola magnitud distintiva de sus elementos (radio de partícula, volumen, etc.), así como los métodos que se han usado para resolverla.

2.2.2 PLANTEAMIENTO DEL BALANCE DE POBLACION.

Para desarrollar el balance de población se elige un sistema de parámetro aglomerado, representado por un tanque perfectamente agitado con las siguientes características:

- 1.- Sistema de flujo continuo, semicontinuo o por lotes.
- 2.- Propiedades uniformes a través de todo el sistema.
- 3.- Sistema isotérmico.
- 4.- En el caso de flujo continuo o semicontinuo la fase partícula se introduce al tanque con una distribución conocida.
- 5.- Para el sistema con flujo continuo el tiempo de residencia de las partículas no depende del tamaño de las mismas.
- 6.- El tamaño de las partículas puede cambiar en cualquier momento por crecimiento de las mismas (crecimiento de cristales, células o de partículas debido a polimerización interna, etc.).
- 7.- Una partícula puede romperse formando dos o más partículas de tamaño menor a la inicial (evento de ruptura).
- 8.- Dos o más partículas pueden chocar para formar una partícula de tamaño mayor a las iniciales (evento de aglomeración o coalescencia).

9.- Puede existir aparición de partículas mediante diversos mecanismos (nucleación de cristales y partículas poliméricas, etc.).

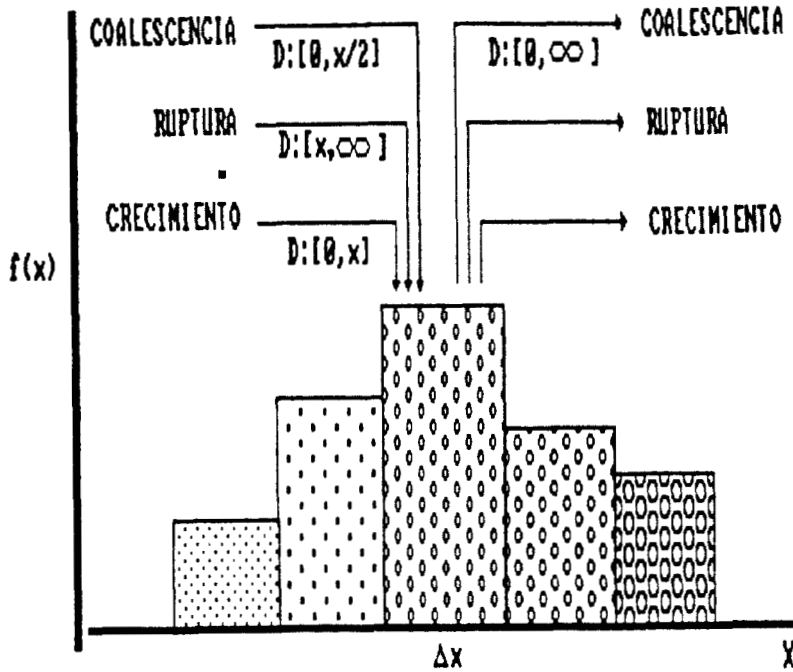
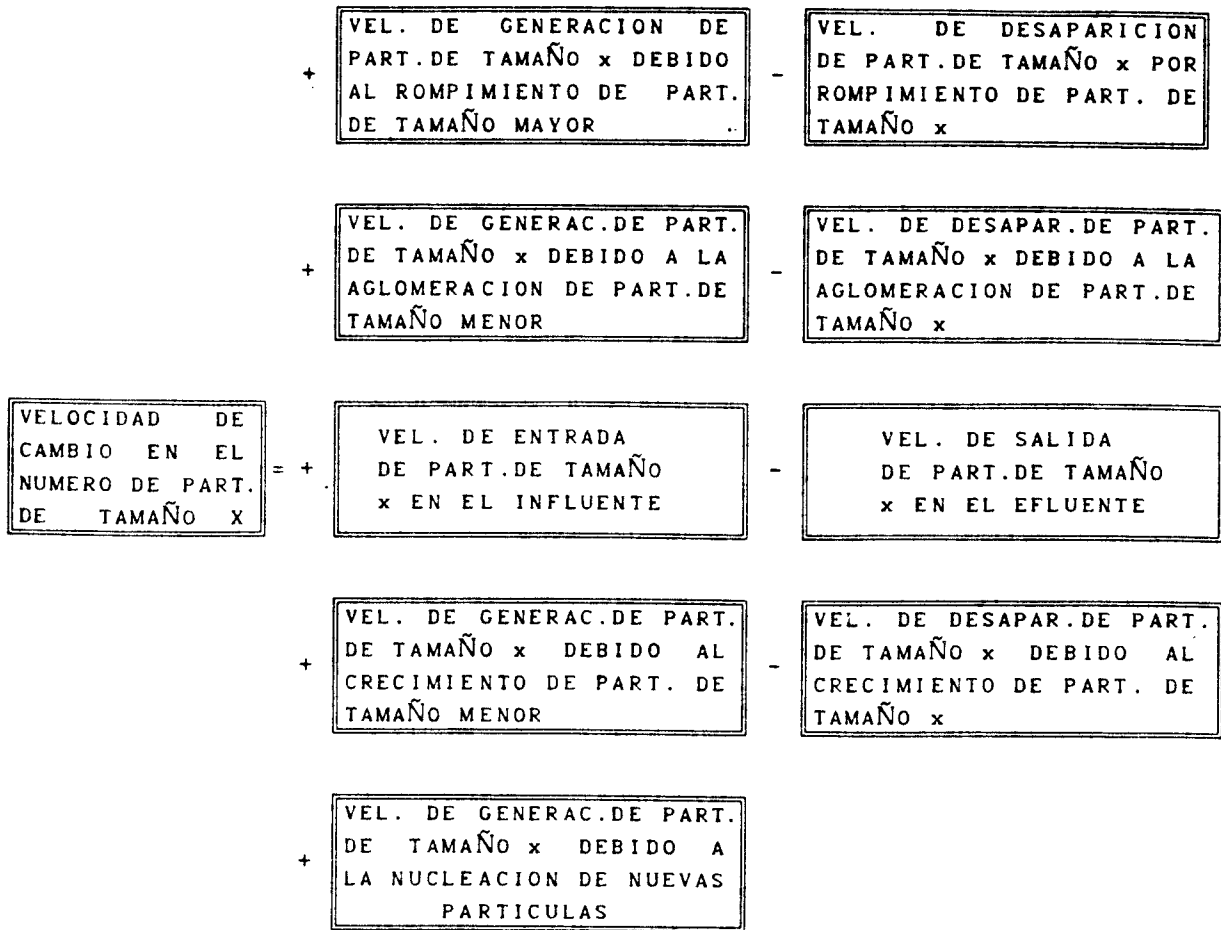


fig. II.1 Contribuciones a un balance de población.

Para el sistema descrito, podemos expresar de manera general el balance de población para la distribución de partículas de tamaño x como:



2.3 LA ECUACION DE BALANCE DE POBLACION.

Se introduce una función de distribución de tamaño de partícula $f(x,t)$ de tal modo que $f(x,t) dx$ nos da la concentración de partículas entre los tamaños x y $(x+\Delta x)$, por volumen de fase continua, a un tiempo t . La

ecuación de balance de población describe la evolución de $f(x,t)$ y para el caso continuo se representa por :

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \left[\underbrace{-\frac{\partial(R(x)f(x,t))}{\partial x}}_{\text{ACUMULACION}} + \underbrace{\eta(x)}_{\text{CRECIMIENTO}} + \underbrace{\frac{q_e}{V} f_e(x,t)}_{\text{GENERACION INFLUENTE}} - \underbrace{\frac{q}{V} f(x,t)}_{\text{EFLUENTE}} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^x K(x-y,y) f(x-y,t) f(y,t) dy - \int_0^\infty K(x,y) f(x,t) f(y,t) dy \right. \quad (2.1) \\ \left. + \int_x^\infty G(y) \nu(y) \beta(y,x) f(y,t) dy - G(x) f(x,t) \right] \\ \text{APARICION POR RUPTURA} \quad \text{DESAPARICION POR RUPTURA}$$

con:

$$\frac{dV}{dt} = q_e - q \quad (2.2)$$

donde q_e y q son los flujos de entrada y salida al sistema respectivamente, V es el volumen del sistema y x e y son tamaños de partícula.

A continuación se describen las funciones que caracterizan los diferentes eventos involucrados en el balance de población:

- 1) $\eta(x)$ es la distribución de la tasa de nacimiento (generación) de partículas por unidad de tiempo y de volumen de fase continua.
- 2) $R(x)$ es la tasa de crecimiento de la partícula de tamaño x y representa el aumento de tamaño por unidad de tiempo. (dx/dt).
- 3) $K(x,y)$ es la distribución de la tasa de coalescencia, representa el número de eventos de coalescencia entre partículas de tamaños x e y por unidad de tiempo.
- 4) $G(x)$ es la distribución de la tasa de rompimiento, es decir, el número de partículas de tamaño x que se rompen por unidad de tiempo.
- 5) $\nu(x)$ es el número de gotas hijas que se obtienen de la ruptura de una partícula madre de tamaño x .
- 6) $\beta(x,y)$ es la distribución normalizada de tamaños de las partículas hijas obtenidas de la ruptura de una partícula madre de tamaño x .

VARIABLES	DIMENSIONES
$f(x)$	L^{-3}
$R(x)$	$L^3 \theta^{-1}$
$\eta(x)$	$L^{-3} \theta^{-1}$
$K(x, y)$	θ^{-1}
$G(x)$	θ^{-1}
$\beta(x, y)$	L^{-3}
$\nu(x)$	---

TABLA II. 1. DIMENSIONES DE LAS VARIABLES USADAS EN EL BALANCE DE POBLACION.

2.4 METODOS EXISTENTES PARA RESOLVER BALANCES DE POBLACION.

Como se puede observar la ecuación de balance de población (ec. 2.1) es una ecuación integro diferencial parcial no lineal. En esta sección se describen y analizan los métodos más importantes utilizados para resolver este tipo de ecuaciones.

2.4.1 SOLUCIONES ANALITICAS.

Se pueden encontrar soluciones analíticas para la ecuación de balance de población solamente en ciertos casos simplificados, en los cuales se tienen formas funcionales muy simples de las tasas de ruptura y coalescencia, así como de la tasa de crecimiento de partícula. La simplicidad de dichas formas funcionales reside en la dependencia exclusiva respecto al tamaño de partícula.(Melzac, 1953; Hidy & Lilly, 1965; Gelbard & Seinfeld, 1978). Generalmente la ecuación de balance de población requiere de una solución numérica.

2.4.2 METODO DE DIFERENCIAS FINITAS.

En este método de solución, se escoge un dominio de solución el cual se discretiza con una malla similar a la usada en el método de diferencias finitas cuando se resuelven ecuaciones diferenciales (Valentas *et al.*, 1966; Coulaloglou & Tavlarides, 1977). Estos métodos también se conocen como métodos de integración, de cuadratura o de discretización del dominio. En éstos se escoge un punto mínimo de corte como el tamaño de partícula más pequeña existente en el sistema, así como un punto máximo de corte, el cual debe ser elegido de tal manera que se incluyan la mayoría de las partículas del sistema. Por otro lado el punto máximo de corte debe de ser lo suficientemente pequeño para que la región de mayor importancia de la distribución de tamaños de partícula no se opaque. La elección de los puntos de corte se realiza por medio de prueba y error. Al discretizar el dominio, las integrales de la ecuación de balance de población se expresan con sumatorias generadas a partir de algún método de cuadratura. El sistema de ecuaciones resultante se resuelve mediante técnicas numéricas estandar. Estos métodos requieren de un número muy grande de ecuaciones, alrededor de 500, para representar la distribución de tamaños de partícula razonablemente bien. Esto provoca que el tiempo de cómputo requerido sea grande. Cuando se tienen muchos puntos en la malla se puede presentar un sobremodelamiento que resulta en un mal condicionamiento numérico. (Zamora, 1990).

Estos métodos de solución no son versátiles debido a que requieren un conocimiento previo de la ubicación aproximada de la distribución buscada, lo cual no siempre se sabe.

2.4.3 METODO DE LOS RESIDUOS PONDERADOS.

Las técnicas numéricas que tienen mayor potencial para la solución de la ecuación de balance de población pertenecen al método de los residuos ponderados. Algunos autores (Subramanian & Ramkrishna, 1971; Randolph & Larson, 1971; Valadez, 1987) han utilizado el método de los residuos ponderados en su forma de colocación ortogonal, presentando soluciones al balance de población a partir de funciones base apropiadas para cada problema específico. Dichas funciones base son polinomios que se generan con el proceso de ortogonalización de Gram-Schmidt (Anton, 1984). La función peso para la definición del producto interno, se escoge de tal manera que ésta tenga una forma similar a la de la solución buscada. Estos métodos han producido soluciones transientes más apropiadas que las obtenidas con otros métodos. Se requieren de pocas ecuaciones (de 2 a 4) aunque se producen sistemas de ecuaciones mal condicionados y solo sirven para curvas simples. (Valadez, 1987; Saldivar, 1986).

Gelbard y Seinfeld (1978) , resuelven la ecuación de balance de población utilizando una técnica de colocación ortogonal combinada con dos técnicas de elemento finito empleando en ambos casos elementos finitos igualmente espaciados. En el primer caso utilizan splines cúbicos colocando en los puntos de la malla de elemento finito y en el segundo caso hacen colocación ortogonal en cada uno de los elementos finitos colocando en las raíces de los polinomios de Legendre. Gelbard & Seinfeld encuentran soluciones similares con los dos métodos y concluyen que son precisas y eficientes.

Zamora (1990) utiliza la técnica de colocación en elementos finitos

implementando ahora un esquema de malla adaptable, lo que permite localizar los nodos de la malla de elemento finito de tal manera que se mejora la calidad de la aproximación.

Los métodos de colocación en elementos finitos sirven para describir curvas complicadas, tienen un buen condicionamiento numérico y no requieren de evaluaciones extensivas de integrales. Sin embargo la elección del conjunto de funciones base es arbitraria y el tratamiento matemático es diferente de un problema a otro por lo que no se puede plantear con estos métodos un esquema de solución general. Las soluciones por estos métodos requieren de una transformación de escala en la variable "tamaño de partícula" lo cual da como resultado un error debido al cambio de un dominio infinito en uno finito, por lo que, la distribución de tamaños se representa en forma incompleta o inclusive deformada. Por otro lado son muy laboriosos de implementar.

2.4.4 METODO DE LAS CLASES.

Sastry y Gaschignard (1981) proponen una técnica de discretización de la ecuación de balance de población que consiste en definir un número finito de tamaños o "clases" de partículas y representar esta ecuación polinomialmente. Este método produce, en el caso dinámico, dos conjuntos de ecuaciones diferenciales simultáneos, uno para el número y otro para la masa de las partículas en cada tamaño de clases. Los coeficientes del polinomio se determinan imponiendo restricciones físicas para la

conservación del número y masa de las partículas de cada tamaño de clases. Los autores reportan que el método da soluciones rápidas y precisas para el balance de población y dicen que el problema del truncamiento del dominio infinito es minimizado e incluso eliminado aunque nunca lo explican. Este método es poco versátil debido a que la elección de los límites de cada tamaño de clase debe hacerse considerando la condición inicial del problema a tratar y la naturaleza física global del proceso.

2.4.5 METODO DE MOMENTOS.

Hulburt y Katz (1964) proponen el método de los momentos para la solución de balances de población. Al aplicar este método se requiere trabajar con los momentos de la distribución de tamaños de partículas. Para obtener la ecuación correspondiente al n-ésimo momento de la distribución se multiplica la ecuación de balance de población por x^n y se integra sobre todo el dominio, es decir, se ortogonaliza la ecuación de balance de población con respecto a potencias de x . En principio se pueden plantear ecuaciones para todos los momentos que se quiera aunque se ha demostrado que se obtiene un buen resultado con tan solo los tres primeros momentos de la distribución. (Hulburt y Akiyama, 1969; Morbidelli, Storti y Carrá, 1983). Hulburt y Katz proponen también una aproximación de la distribución de tamaños de partícula en términos de series de polinomios asociados de Laguerre (ortogonalizados con respecto a un peso, el cual, es una distribución gama). El método solo es aplicable para distribuciones unimodales. Los momentos de cualquier orden pueden ser calculados a partir del conjunto mínimo de momentos a utilizar. La transformación matemática

del balance de población en término de momentos es bastante fácil y la solución del sistema diferencial (caso transitorio) o algebraico (caso estacionario) resultante es muy rápida. El método de momentos no requiere de truncamientos en el dominio de trabajo, es decir, trabaja en el dominio cero-infinito. Este método ha permitido hacer bastantes simulaciones de algunos sistemas probando la sensibilidad de diferentes parámetros cinéticos o de proceso. Una limitación del método es que el procedimiento de formar momentos a partir del balance de población lleva frecuentemente a casos en que se presentan expresiones que requieren un trabajo semianalítico considerable, el cual, puede llegar a ser inmanejable. Algunas veces se obtienen términos que no pueden reducirse a momentos o que contienen momentos fraccionales. Por otro lado el método es difícil y a veces imposible de usar cuando la tasa de crecimiento es una función del tamaño de partícula, y cuando las formas funcionales de las tasas de ruptura y coalescencia son complejas.

CAPITULO 3

METODO PROPUESTO.

APROXIMACION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION, TASAS DE COALESCENCIA, RUPTURA , CRECIMIENTO Y NACIMIENTO.

El método propuesto es una generalización del trabajo de Hulburt y Katz (1964). Sirve para resolver balances de población tipo gamma (los cuales describen una gran familia de aplicaciones) con distribuciones unimodales. El planteamiento contempla el uso de cualquier forma funcional de las tasas de ruptura y coalescencia así como de la tasa de crecimiento.

3.1 BASE CONCEPTUAL DEL METODO PROPUESTO.

Para tener un buen condicionamiento numérico se propone:

1.- Plantear la aproximación de la función de distribución en términos de

polinomios asociados de Laguerre escalados con la media de dicha función (la cual es una incógnita), y pedir error mínimo de la aproximación en el sentido de mínimos cuadrados ponderados, donde el peso es la función de distribución que se busca, la cual es una distribución gama.

2.- Ortogonalizar el residuo ($\varepsilon(x,t)$) que se crea al plantear una función de distribución aproximada, con respecto a pesos : $\{1, x, x^2\}$ (que es equivalente a ortogonalizar con respecto a los polinomios asociados de Laguerre), es decir:

$$\langle x^k, \varepsilon \rangle = \int_0^{\infty} x^k \varepsilon(x,t) dx = 0 \quad (3.1)$$

3.- Aproximar la tasa de crecimiento, la tasa de nacimiento, la tasa de ruptura y la tasa de coalescencia con desarrollos de series de Fourier simples y dobles según se requiera, en términos de los polinomios de Laguerre escalados y pesados.

En el modelo propuesto casi todo el desarrollo es analítico con excepción de los coeficientes de las aproximaciones de la tasa de crecimiento, núcleos de ruptura y coalescencia, tasa de nacimiento y la solución para los momentos los cuales son resueltos numéricamente.

3.2 PRELIMINARES.

En esta sección se presentan algunas definiciones que serán de utilidad a lo largo del desarrollo matemático del método propuesto.

3.2.1 PRODUCTO INTERNO.

Denotemos con $L^2(0,\infty)$ las funciones $f(x)$ definidas en $(0,\infty)$ y que satisfacen $\int_0^{\infty} (f(x))^2 dx < \infty$. Sean dos funciones $f(x)$ y $\phi(x) \in L^2(0,\infty)$; se define el producto interno entre estas funciones respecto a una función peso W tal que $W(x) > 0$ en $(0,\infty)$, como:

$$\langle f(x), \phi(x) \rangle_w = \int_0^{\infty} f(x) W(x) \phi(x) dx \quad (3.2)$$

Generalizando esta definición (ecuación 3.2), se tiene el producto interno en dos dimensiones como:

$$\langle K(x,y), \phi_i(x)\phi_j(y) \rangle_w = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(x,y) W(x) \phi_i(x) W(y) \phi_j(y) dx dy \quad (3.3)$$

3.2.2 SERIES DE FOURIER.

Sea $\{\phi_i(x)\}$, $i=0,1,\dots,v$, funciones ortonormales de $L^2(0,\infty)$ respecto al producto interno: $\langle \phi_i, \phi_j \rangle_w = \delta_{ij} \|\phi_i\|^2$. Sea V_m el subespacio generado por la base $\{\phi_i(x)\}$, $i=0,1,\dots,v$.

Aproximar con series de Fourier, consiste en determinar la función f en V_m que minimiza la siguiente expresión:

$$\text{Min}_{(f \in V_m)} \int_0^{\infty} W(x) [\hat{f}(x) - f(x)]^2 dx \quad (3.4)$$

Como $f(x) = \sum_1 C_i \phi_i(x)$, observese que determinar $f(x)$ es equivalente a determinar las C_i 's que minimizan la expresión 3.4a

$$\text{Min}_{(C_i)} \int_0^{\infty} W(x) \left[\hat{f}(x) - \sum_1 C_i \phi_i(x) \right]^2 dx \quad (3.4a)$$

La solución a la expresión 3.4a es bien conocida (Hidebrand, 1965) y está dada por:

$$C_i = \frac{\langle f(x), \phi_i(x) \rangle_w}{\langle \phi_i(x), \phi_i(x) \rangle_w} \quad (3.5)$$

Generalizando la idea anterior para la aproximación de una función en dos dimensiones se tiene:

$$\text{Min}_{(E_{ij})} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} W(x)W(y)[\hat{K}(x,y)-K(x,y)]^2 dx dy \quad (3.6)$$

con:

$$K(x,y) = \sum_i \sum_j E_{ij} \phi_i(x) \phi_j(y) \quad (3.6a)$$

para este caso la solución a la expresión 3.6 se expresa como :

$$E_{ij} = \frac{\langle K(x,y), \phi_i(x) \phi_j(y) \rangle_w}{\langle \phi_i(x), \phi_i(x) \rangle_w \langle \phi_j(y), \phi_j(y) \rangle_w} \quad (3.7)$$

3.2.3 MOMENTOS DE UNA DISTRIBUCION.

El momento n-ésimo de una distribución cualquiera $f(x)$, se puede expresar por medio de una función generadora de momentos definida por:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} x^n f(x) dx = \langle x^n, f(x) \rangle \quad (3.8)$$

3.2.4 DISTRIBUCION GAMA.

La distribución gama normalizada ($\int_0^{\infty} \Gamma(x)dx = 1$), está dada por:

$$\Gamma(x; \lambda/a, \lambda) = \frac{1}{(\lambda-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{\lambda} x^{\lambda-1} e^{-(\lambda/a)x} \quad 0 \leq x < \infty \quad (3.9)$$

esta distribución depende de los parámetros a y λ los cuales se definen como positivos. La relación de estos parámetros con la media (\bar{x}) y la dispersión (σ^2) de la distribución es:

$$a = \bar{x} \quad \lambda = \left(\frac{\bar{x}}{\sigma} \right)^2 \quad (3.10)$$

Cuando el parámetro $\lambda = 1$, la distribución exponencial es un caso especial de la distribución gama. Como se muestra en la figura III.1, la distribución gama tiene semejanza con distribuciones de tamaños de partícula.

Los momentos de la distribución gama están dados por:

$$\mu_k = \langle x^k, \Gamma(x; \lambda/a, \lambda) \rangle = \frac{1}{(\lambda-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^\lambda \int_0^\infty x^{\lambda-1+k} e^{-(\lambda/a)x} dx \quad (3.11)$$

multiplicando y dividiendo la ecuación 3.11 por $(\lambda+k-1)!$ y por $(\lambda/a)^{\lambda+k}$ se tiene:

$$\mu_k = \frac{(k+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!} \left(\frac{a}{\lambda} \right)^k \int_0^\infty \frac{1}{(\lambda-1+k)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{\lambda+k} x^{\lambda-1+k} e^{-(\lambda/a)x} dx \quad (3.12)$$

como se puede observar la integral del lado derecho de la ecuación 3.12 es una distribución gama modificada por lo que podemos reescribir dicha ecuación como:

$$\mu_k = \frac{(k+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!} \left(\frac{a}{\lambda} \right)^k \int_0^\infty \Gamma(x; \lambda/a, \lambda+k) dx \quad (3.13)$$

tomando en cuenta la definición de momento dada en la ecuación 3.8 obtenemos finalmente los momentos de la distribución gama como:

$$\mu_k = \frac{(k+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!} \mu_0 \left(\frac{a}{\lambda} \right)^k \quad (3.14)$$

La última expresión nos sirve para calcular cualquier momento de la distribución gama a partir de μ_0 , a y λ .

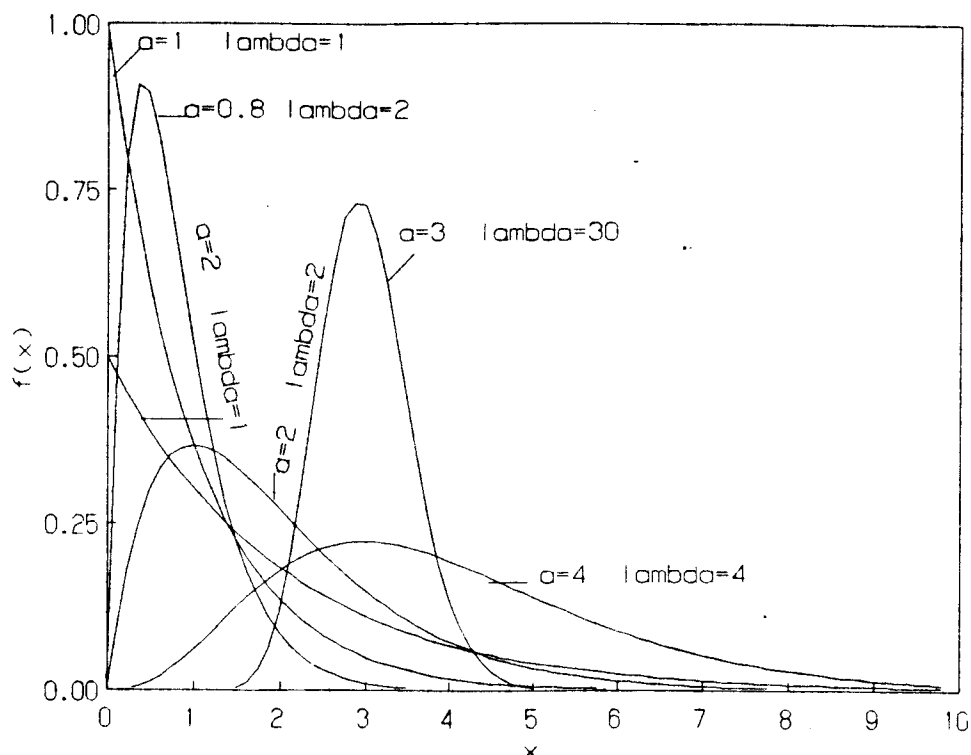


fig III.1 Curvas para distribuciones gama con diversos valores de los parámetros α y λ

3.3 POLINOMIOS ASOCIADOS DE LAGUERRE.

En esta sección se presentan los polinomios asociados de Laguerre y se desarrolla su correspondiente expansión ortogonal basada en una distribución gama.

Se utilizan polinomios asociados de Laguerre debido a que una combinación lineal de ellos puede dar distribuciones tipo exponencial y tipo campana. Dichos polinomios se escalan de acuerdo a la media de la distribución que se busca.

Desarrollando un procedimiento estandar, se toma una base polinómica que en nuestro caso consiste en potencias de Z de la forma:

$$\text{BASE} \longrightarrow \{1, Z, Z^2, Z^3, Z^4, \dots, Z^n\}$$

la cual se ortogonaliza con respecto a un peso el cual es una distribución gama normalizada de la forma:

$$w^\lambda(Z) = \frac{1}{(\lambda-1)!} Z^{\lambda-1} e^{-Z} \quad (3.15)$$

donde $z > 0$; con lo que se obtienen aplicando el procedimiento de Gram-Schmith los siguientes polinomios:

$$\mathcal{L}_0^\lambda(Z) = 1$$

$$\mathcal{L}_1^\lambda(Z) = Z - \lambda \quad (3.16)$$

$$\mathcal{L}_2^\lambda(Z) = Z^2 - 2(\lambda+1)Z + \lambda(\lambda+1)$$

y en general se puede expresar el n -ésimo polinomio asociado de Laguerre como:

$$\mathcal{L}_n^\lambda(Z) = \sum_{i=0}^n \frac{(-1)^i n! (n+\lambda-1)!}{i! (n-i)! (n+\lambda-1-i)!} Z^{n+i} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.17)$$

los polinomios descritos por la ecuación 3.17 son ortogonales con respecto al peso función gamma de tal forma que:

$$\int_0^{\infty} \mathcal{L}_m^{\lambda}(Z) \mathcal{L}_n^{\lambda}(Z) W^{\lambda}(Z) dZ = \begin{cases} 0 & ; \quad m \neq n \\ \frac{n! (n+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!} & ; \quad m = n \end{cases} \quad (3.18)$$

$m, n=0,1,2, \dots$

3.3.1 POLINOMIOS ASOCIADOS DE LAGUERRE ESCALADOS A LA MEDIA DE LA DISTRIBUCION DE POBLACION.

Considerando una distribución arbitraria $f(x)$, la cual está restringida para $x > 0$, se transforma la abscisa z a la abscisa x escalada a la media de la distribución de la forma:

$$Z = \frac{\lambda}{a} x \quad (3.19)$$

Ahora se redefine la función peso y los polinomios asociados de Laguerre de tal manera que: $\mathcal{L}_n(x) = \mathcal{L}_n(\frac{\lambda}{a} x)$ y $W(x) = W(\frac{\lambda}{a} x)$ con lo que se obtiene:

$$\int_0^{\infty} \mathcal{L}_m^{\lambda}(Z) \mathcal{L}_n^{\lambda}(Z) W^{\lambda}(Z) dZ = \int_0^{\infty} \mathcal{L}_m^{\lambda}(\frac{\lambda}{a} x) \mathcal{L}_n^{\lambda}(\frac{\lambda}{a} x) \frac{\lambda}{a} dx \quad (3.20)$$

se puede reescribir la ecuación 3.20 como:

$$\int_0^{\infty} L_1^2\left(\frac{\lambda}{a}x\right) W^\lambda\left(\frac{\lambda}{a}x\right) \frac{\lambda}{a} dx = \frac{\lambda}{a} \int_0^{\infty} L_1^2(x) W^\lambda(x) dx \quad (3.21)$$

considerando entonces la ecuación 3.18 cuando $m=n$ tenemos:

$$\int_0^{\infty} L_1^2(x) W^\lambda(x) dx = \langle L_1(x), W(x)L_1(x) \rangle = \frac{a}{\lambda} \frac{i! (i+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!} \quad (3.22)$$

los polinomios asociados de Laguerre y la función peso se expresan en función de la abscisa escalada x como:

$$L_1^\lambda(x) = \sum_{j=0}^i \frac{(-1)^j i! (i+\lambda-1)!}{i! (i-j)! (i+\lambda-1-j)!} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{i-j} x^{i-j} \quad (3.23)$$

$$W^\lambda(x) = \frac{1}{(\lambda-1)!} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{\lambda-1} x^{\lambda-1} e^{-(\lambda/a)x} \quad (3.24)$$

La nueva función peso (ec. 3.24) tiene relación con el problema que se va a resolver.

3.4 APROXIMACION DE LA DISTRIBUCION DE POBLACION.

La distribución de población $f(x,t)$ se puede expresar en términos de una expansión de Fourier de la forma dada por la ecuación 3.4 como:

$$f(x,t) = \sum_{i=0}^{\infty} C_i(t) \phi_i(x) \quad (3.25)$$

donde:

$$\phi_i(x) = L_i(x) \quad (3.26)$$

Para conocer las C_i 's aplicamos producto interno en ambos lados de la ecuación 3.25 con esto se obtiene:

$$\langle f(x,t), L_j(x) \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} C_i(t) \langle L_i(x), L_j(x) \rangle_w \quad (3.27)$$

Debido a la condición de ortogonalidad descrita en la ecuación 3.22 la sumatoria del lado derecho de la ecuación 3.27 solamente aplica cuando $i=j$ por lo que:

$$C_i(t) = \frac{\langle f(x,t), L_i(x) \rangle}{\langle L_i(x), L_i(x) \rangle_w} \quad (3.28)$$

esta ecuación concuerda con la solución del problema de minimización dado en la ecuación 3.5.

Tomando la ecuación 3.28 y expresando los polinomios asociados de Laguerre analíticamente (ec. 3.23) en el numerador y sustituyendo la condición de ortogonalidad (eq. 3.22) en el denominador se obtiene:

$$C_i(t) = \frac{1}{\frac{a}{\lambda} \frac{i! (i+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!}} \int_0^{\infty} f(x,t) \sum_{j=0}^i \frac{(-1)^j i! (i+\lambda-1)!}{i! (i-j)! (i+\lambda-1-j)!} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{i-j} x^{i-j} dx \quad (3.29)$$

simplificando se tiene:

$$C_i(t) = \sum_{j=0}^i \frac{(-1)^j (\lambda-1)!}{j!(i+\lambda-1-j)!(i-j)!} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{i-j+1} \int_0^{\infty} f(x,t) x^{i-j} dx \quad (3.30)$$

Aplicando la definición de momento de una distribución (eq. 3.8) en la ecuación 3.30, se pueden expresar los coeficientes de Fourier en término de los momentos y los parámetros de la distribución gama como:

$$C_i(t) = \sum_{j=0}^i \frac{(-1)^j (\lambda-1)!}{j!(i+\lambda-1-j)!(i-j)!} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^{i-j+1} \mu_{i-j}(t) \quad (3.31)$$

Los términos más representativos de la ecuación 3.31 se expresan explícitamente como:

$$C_0 = \frac{\lambda}{a} \mu_0 \quad (3.32)$$

$$C_1 = \frac{\lambda}{a} \left(\frac{1}{a} \mu_1 - \mu_0 \right) \quad (3.33)$$

$$C_2 = \frac{\lambda}{a} \left(\frac{1}{2\lambda(\lambda+1)} \left[\frac{\lambda}{a} \right]^2 \mu_2 - \frac{1}{a} \mu_1 + \frac{1}{2} \mu_0 \right) \quad (3.34)$$

Para relacionar de manera simple los parámetros de la distribución gama (a y λ) con los momentos de la función de distribución, es conveniente condicionar $C_1=C_2=0$, de tal suerte que de las ecuaciones 3.33 y 3.34 se obtiene:

$$a = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (3.35)$$

$$\lambda = \frac{a^2}{\frac{\mu_2}{\mu_0} - a^2} \quad (3.36)$$

Retomando la ecuación 3.25, recordando la condición de que $C_1=C_2=0$, se puede expresar la función de distribución como:

$$f(x,t) = W(x) \left(\frac{\lambda}{a} \mu_0(t) + \sum_{i=3}^{\infty} C_i(t) L_i(x) \right) \quad (3.37)$$

truncando desde $i=3$ obtenemos:

$$f(x,t) \approx \left(\frac{\lambda}{a} \right)^\lambda \frac{1}{(\lambda-1)!} x^{\lambda-1} e^{-(\lambda/a)x} \mu_0(t) \quad (3.38)$$

normalizando y debido a que μ_0 es el número total de partículas se obtiene una función de distribución de tamaños de partícula normalizada de la forma:

$$f(x,t) \approx \left(\frac{\lambda}{a} \right)^\lambda \frac{1}{(\lambda-1)!} x^{\lambda-1} e^{-(\lambda/a)x} \quad (3.39)$$

El procedimiento anterior sirve para expresar la función de distribución en función de sus momentos usando como polinomios aproximantes, polinomios asociados de Laguerre, los cuales estan escalados a la física del problema.

3.5 APROXIMACION DE LA TASA DE COALESCENCIA.

Cuando proponemos un balance de población de partículas aparecen términos con dependencias complejas como la tasa de coalescencia. Debido a éstas, posiblemente se tenga una descripción puramente numérica del papel

jugado por los mecanismos de coalescencia. Probablemente se pueda retener algo más de la estructura física del problema proponiendo una aproximación semianalítica en la que la idea es la siguiente:

"Aproximar $K(x,y)$ en términos de una doble serie de Fourier usando como funciones base polinomios asociados de Laguerre ($\phi(x,y)_{mn} = L_m(x) L_n(y)$); y para la aproximación pesada (L_2 , asociada a toda aproximación de Fourier) se toma el peso $W(x)W(y)$ (en dos dimensiones), el cual es precisamente el producto de la aproximación a la solución del problema.

Con lo anterior en mente, se puede representar el núcleo de coalescencia como una expansión de Fourier bidimensional de la forma dada en la ecuación 3.6 como:

$$K(x,y) = \sum_i \sum_j E_{ij} L_i(x) L_j(y) \quad (3.40)$$

para conocer los coeficientes de Fourier (E_{ij}) se sigue el procedimiento estandar que consiste en ortogonalizar la ecuación 3,40 con respecto a las funciones base (polinomios asociados de Laguerre) pesadas con una función gama. de tal forma que:

$$\int_0^{\infty} K(x,y) W(x) L_m(x) dx = \sum_j E_{mj} \left(\int_0^{\infty} W(x) L_m^2(x) dx \right) L_j(y) \quad (3.41a)$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(x,y) W(x) L_m(x) W(y) L_n(y) dx dy = E_{mn} \left(\int_0^{\infty} W(x) L_m^2(x) dx \right) \left(\int_0^{\infty} W(y) L_n^2(y) dy \right) \quad (3.41b)$$

De la expresión 3.41b podemos obtener la solución del problema de minimización de la forma dada en la ecuación 3.7 como::

$$E_{mn} = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(x, y) W(x) L_m(x) W(y) L_n(y) dx dy}{\left(\int_0^{\infty} W(x) L_m^2(x) dx \right) \left(\int_0^{\infty} W(y) L_n^2(y) dy \right)} \quad (3.42)$$

el denominador de la ecuación 3.42 tiene solución analítica la cual esta dada por la ecuación 3.22 lo que da como resultado:

$$E_{mn} = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(x, y) W(x) L_m(x) W(y) L_n(y) dx dy}{\frac{a}{\lambda} \frac{m! (m+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!} \frac{a}{\lambda} \frac{n! (n+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!}} \quad (3.43)$$

Ahora por comodidad se define:

$$D_{mn} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(x, y) W(x) L_m(x) W(y) L_n(y) dx dy \quad (3.44)$$

Cabe notar aquí que la constante D_{mn} se evaluará numéricamente por medio de una cuadratura adaptiva Gauss-Laguerre la cual se describe en el apéndice A.1.

Tomando la ecuación 3.40 expresando los polinomios de Laguerre analíticamente (ec. 3.23) y reordenando se obtiene:

$$K(x,y) = \sum_4 \left(E_{ij} \frac{(-1)^{i+n} i! j! (i+\lambda-1)! (j+\lambda-1)!}{\ell! n! (i-\ell)! (j-n)! (i+\lambda-1-\ell)! (j+\lambda-1-n)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{i+j-1-n} x^{i-1} y^{j-n} \right) \quad (3.45)$$

donde \sum_4 representa $\sum_i \sum_j \sum_{l=0}^i \sum_{n=0}^j$

Ahora, considerando la ecuación 3.43, se reescribe la ecuación 3.45 de la forma:

$$K(x,y) = \sum_4 \left(A_{ijln} x^{i-1} y^{j-n} \right) \quad (3.46)$$

donde:

$$A_{ijln} = D_{ij} \frac{(-1)^{i+n} (\lambda-1)! (\lambda-1)!}{\ell! n! (i-\ell)! (j-n)! (i+\lambda-1-\ell)! (j+\lambda-1-n)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{i+j-1-n+2} \quad (3.47)$$

D_{ij} está dado por la ecuación 3.44.

La ecuación 3.46 es la representación de la tasa de coalescencia, la cual nos da que la aproximación truncada de $K(x,y)$ se puede expresar en términos de polinomios x^i e y^j para los cuales se conocen maneras analíticas de expresarlos en términos del conjunto mínimo de momentos, lo que es de utilidad en la representación del balance de población.

3.6 APROXIMACION DE LA TASA DE RUPTURA.

Se propone también una aproximación semianalítica de la tasa de ruptura, la cual es análoga al desarrollo realizado para la tasa de coalescencia, con la diferencia de que en este caso la aproximación de Fourier es en una dimensión. Cabe mencionar que las funciones base y los pesos utilizados aquí son los mismos que para la representación de núcleo de coalescencia.

Tomando en cuenta lo anterior la tasa de ruptura se representa como:

$$G(x) = \sum_1 g_i L_i(x) \quad (3.48)$$

aplicando el procedimiento estandar para conocer los coeficientes de Fourier (g_i) se tiene:

$$\int_0^{\infty} G(x) W(x) L_m(x) dx = g_m \left(\int_0^{\infty} W(x) L_m^2(x) dx \right) \quad (3.49)$$

de donde:

$$g_m = \frac{\int_0^{\infty} G(x) W(x) L_m(x) dx}{\int_0^{\infty} W(x) L_m^2(x) dx} \quad (3.50)$$

El denominador de la ecuación 3.50 tiene solución analítica dada por la ecuación 3.22 lo que da como resultado:

$$g_m = \frac{\int_0^{\infty} G(x) W(x) L_m(x) dx}{\frac{a}{\lambda} \frac{m! (m+\lambda-1)!}{(\lambda-1)!}} \quad (3.51)$$

Ahora, se define:

$$F_m = \int_0^{\infty} G(x) W(x) L_m(x) dx \quad (3.52)$$

Tomando la ecuación 3.48 expresando los polinomios de Laguerre analíticamente (ec. 3.23) y reordenando se obtiene:

$$G(x) = \sum_l \sum_{i=0}^l \left(g_i \frac{(-1)^i i! (i+\lambda-1)!}{l! (i-l)! (i+\lambda-1-l)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{i-1} x^{i-1} \right) \quad (3.53)$$

se reescribe la ecuación 3.53, tomando en cuenta la ecuación 3.51, como:

$$G(x) = \sum_l \sum_{i=0}^l \left(B_{li} x^{i-1} \right) \quad (3.54)$$

donde:

$$B_{i1} = F_i \frac{(-1)^i (\lambda-1)!}{i!(i-\ell)!(i+\lambda-1-\ell)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{i-1+1} \quad (3.55)$$

F_i está dado por la ecuación 3.52 y su solución es numérica por medio de una cuadratura adaptiva Gauss-Laguerre la que se desarrolla en el apéndice A.2.

3.7 APROXIMACION DE LA TASA DE CRECIMIENTO.

Se propone aproximar también la tasa de crecimiento. La aproximación de la tasa de crecimiento es semianalítica y análoga a la desarrollada para la tasa de ruptura. Debido a esta analogía solo se especificaran los resultados.

Se representa la tasa de crecimiento como:

$$R(x) = \sum_i r_i L_i(x) \quad (3.56)$$

Obtenemos mediante un desarrollo análogo al del núcleo de ruptura:

$$R(x) = \sum_1 \sum_{l=0}^1 \left(S_{il} x^{l-1} \right) \quad (3.57)$$

donde:

$$S_{il} = T_i \frac{(-1)^l (\lambda - 1)!}{l!(i-l)!(i+\lambda-1-l)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{l-1+i} \quad (3.58)$$

$$T_m = \int_0^{\infty} G(x) W(x) L_m(x) dx \quad (3.59)$$

T_m se evalúa numericamente con una cuadratura adaptiva Gauss-Laguerre descrita en el apéndice A.2.

3.8 APROXIMACION DE LA TASA DE NACIMIENTO.

De manera análoga a la aproximación de la tasa de ruptura y de la tasa de crecimiento se propone una aproximación para la tasa de nacimiento. Dicha aproximación da como resultado:

$$\eta(x) = \sum_1 \sum_{l=0}^1 \left(N_{il} x^{l-1} \right) \quad (3.60)$$

donde:

$$N_{ii} = O_i \frac{(-1)^i (\lambda-1)!}{\ell!(i-\ell)!(i+\lambda-1-\ell)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{i-1} \quad (3.61)$$

$$O_i = \langle \eta(x), W(x) Li(x) \rangle \quad (3.62)$$

O_m se evalúa numericamente mediante una cuadratura adaptiva Gauss-Laguerre, la que se plantea en el apéndice A.2.

Las ecuaciones 3.54, 3.57 y 3.60 son la representación de la tasa de ruptura, tasa de crecimiento y tasa de nacimiento respectivamente; nos dan que las aproximaciones truncadas de $G(x)$, $R(x)$ y $\eta(x)$ se pueden expresar en términos de polinomios x^i , para los cuales, conocemos maneras analíticas de expresarlos en términos del conjunto de momentos mínimos, lo que es de utilidad en la representación del balance de población.

CAPITULO 4

METODO PROPUESTO

ECUACION DE BALANCE DE POBLACION EN FUNCION
DE LOS MOMENTOS DE LA FUNCION
DE DISTRIBUCION.

Como se dijo en el capitulo 3, al plantear una aproximación de la función de distribución, se crea un residuo el cual se ortogonaliza con respecto a polinomios asociados de Laguerre. Para llevar a cabo dicha ortogonalización, se toma la ecuación de balance de población (ec. 2.1), se multiplica por x^k y se integra sobre todo el dominio con lo que se tiene:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} x^k \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} dx &= \left[\int_0^{\infty} -x^k \frac{\partial (R(x)f(x,t))}{\partial x} dx + \int_0^{\infty} x^k \eta(x) dx + \right. \\
 \text{ACUMULACION} & \qquad \qquad \qquad \text{CRECIMIENTO} & \qquad \qquad \qquad \text{GENERACION} \\
 & + \int_0^{\infty} x^k \frac{q_e}{V} f_e(x,t) dx - \int_0^{\infty} x^k \frac{q_e}{V} f(x,t) dx + \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{INFLUENTE} & \qquad \qquad \qquad \text{EFLUENTE} \\
 & + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x^k \int_0^x K(x-y,y) f(x-y,t) f(y,t) dy dx - \int_0^{\infty} x^k \int_0^{\infty} K(x,y) f(x,t) f(y,t) dy dx \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{APARICION POR COALESCENCIA} & \qquad \qquad \qquad \text{DESAPARICION POR COALESCENCIA} \\
 & + \int_0^{\infty} x^k \int_x^{\infty} G(y) \nu(y) \beta(y,x) f(y,t) dy dx - \int_0^{\infty} x^k G(x) f(x,t) dx \left. \right] \tag{4.1} \\
 & \qquad \qquad \qquad \text{APARICION POR RUPTURA} & \qquad \qquad \qquad \text{DESAPARICION POR RUPTURA}
 \end{aligned}$$

ahora, se desarrollarán los términos de la ecuación 4.1 para expresarlos en función de los momentos de la distribución.

4.1 TERMINOS DEL BALANCE DE POBLACION.

En esta sección se tomará cada término de la ecuación 4.1 y se expresara en función de los momentos de la distribución. Para lograr esto, se utilizarán definiciones y ecuaciones dadas en el capítulo 3.

4.1.1 TERMINO DE ACUMULACION.

Sacando el operador diferencial de la integral y considerando la definición de momento de una distribución (ec. 3.8), el término de acumulación se puede expresar como:

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} x^k dx = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} x^k f(x,t) dx = \frac{\partial \mu_k(t)}{\partial t} \quad (4.2)$$

4.1.2 TERMINO DE CRECIMIENTO.

Se toma el término de crecimiento de la ecuación 4.1 y se realiza su integración por partes obteniendo:

$$-\int_0^{\infty} x^k \frac{\partial(R(x)f(x,t))}{\partial x} dx = -x^k R(x)f(x,t) \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} k x^{k-1} R(x)f(x,t) dx \quad (4.3)$$

el primer término del lado derecho de la ecuación 4.3 se puede evaluar reconociendo que la función de distribución $f(x)$ vale cero tanto para el tamaño de partícula cero como para el tamaño de partícula infinito; por lo tanto el término de crecimiento se expresa como:

$$-\int_0^{\infty} x^k \frac{\partial(R(x)f(x,t))}{\partial x} dx = \int_0^{\infty} k x^{k-1} R(x) f(x,t) dx \quad (4.4)$$

Se aplica el resultado obtenido en la ecuación 3.57 al lado derecho de la ecuación 4.4 para obtener:

$$\int_0^{\infty} k x^{k-1} \left(\sum_1 \sum_{l=0}^1 S_{ll} x^{l-1} \right) f(x,t) dx \quad (4.5)$$

reordenando se tiene:

$$k \sum_I \sum_{l=0}^I S_{Il} \int_0^{\infty} x^{k-1+l-1} f(x,t) dx \quad (4.6)$$

sustituyendo la definición de momento (ec. 3.8), en la ecuación 4.6, se puede finalmente expresar el término de crecimiento del balance de población como:

$$-\int_0^{\infty} x^k \frac{\partial(R(x)f(x,t))}{\partial x} dx = k \sum_I \sum_{l=0}^I S_{Il} \mu_{k+l-1-1}(t) \quad (4.7)$$

4.1.3 TERMINO DE NACIMIENTO DE PARTICULAS.

Se sustituye el resultado obtenido en la ecuación 3.60 en el término de nacimiento de la ecuación de balance de población (ec. 4.1) para obtener:

$$\int_0^{\infty} x^k \eta(x) dx = \int_0^{\infty} x^k \sum_I \sum_{l=0}^I \left(N_{Il} x^{l-1} \right) dx \quad (4.8)$$

reordenando el lado derecho de la ecuación anterior se tiene:

$$\sum_1 \sum_{i=0}^1 N_{ii} \int_0^{\infty} x^{k+1-i} dx \quad (4.9)$$

finalmente se realiza la integración de la ecuación 4.9 para expresar el término de nacimiento del balance de población como:

$$\int_0^{\infty} x^k \eta(x) dx = \sum_1 \sum_{i=0}^1 N_{ii} \frac{x^{k+1-i+1}}{k+i-1+1} \quad (4.10)$$

4.1.4 TERMINO DEL INFLUENTE.

Directamente se aplica la definición de momento de una distribución (ec. 3.8) al término del influente del balance de población (ec. 4.1) con lo que se obtiene:

$$\int_0^{\infty} \frac{q_e}{V} x^k f_e(x,t) dx = \frac{q_e}{V} \mu_k(t) \quad (4.11)$$

4.1.5 TERMINO DEL EFLUENTE.

Se aplica la definición de momento al término del efluente con lo cual se expresa a éste como:

$$\int_0^{\infty} \frac{q_e}{V} x^k f(x,t) dx = \frac{q_e}{V} \mu_k(t) \quad (4.12)$$

4.1.6 TERMINO DE APARICION POR COALESCENCIA.

El término de aparición por coalescencia esta dado por:

$$\int_0^{\infty} x^k \left(\int_0^x K(x-y,y) f(x-y,t) f(y,t) dy \right) dx \quad (4.13)$$

se sustituye el resultado obtenido en la ecuación 3.46 en la ecuación 4.13 con lo que se tiene:

$$\int_0^{\infty} x^k \left\{ \int_0^x \sum_4 \left(A_{ij} \ln (x-y)^{i-1} y^{j-n} \right) f(x-y,t) f(y,t) dy \right\} dx \quad (4.14)$$

se propone un cambio de variable: $u = x-y$ $v = y$ con lo que se reescribe la ecuación 4.14 como:

$$\int_0^{\infty} (u+v)^k \left\{ \int_0^x \sum_4 \left(A_{1jln} u^{l-1} v^{j-n} f(u,t) f(v,t) dv \right) du \right. \quad (4.15)$$

se sabe que: $(u+v)^k = \sum_{m=0}^k \binom{k}{n} u^{k-m} v^m$ con $\binom{k}{n} = \frac{k!}{n!(k-n)!}$, de tal modo que la ecuación 4.15 se transforma en:

$$\sum_{m=0}^k \sum_4 \binom{k}{n} A_{1jln} \left[\int_0^{\infty} u^{j-1+k-m} f(u,t) du \right] \left[\int_0^x v^{j-n+m} f(v,t) dv \right] \quad (4.16)$$

aplicando la definición de momento (ec. 3.8) en la ecuación 4.16, se puede expresar finalmente el término de aparición por coalescencia del balance de población como:

$$\int_0^{\infty} x^k \int_0^x k(x-y,y) f(x-y,t) f(y,t) dy dx = \sum_{m=0}^k \sum_4 \binom{k}{m} A_{1jln} \mu_{1+k-l-m}(t) \mu_{j+m-n}(t) \quad (4.17)$$

donde \sum_4 representa cuatro sumatorias de la forma: $\sum_1 \sum_j \sum_{l=0}^1 \sum_{n=0}^j$.

4.1.7 TERMINO DE DESAPARICION POR COALESCENCIA.

El término de desaparición por coalescencia esta dado por:

$$\int_0^{\infty} x^k \left(\int_0^{\infty} K(x,y) f(x,t) f(y,t) dy \right) dx \quad (4.18)$$

se aplica el resultado obtenido en la ecuación 3.46 en la expresión anterior y se obtiene:

$$\int_0^{\infty} x^k \left(\int_0^{\infty} \sum_4 A_{ijklm} f(x,t) x^{i-1} f(y,t) y^{j-n} dy \right) dx \quad (4.19)$$

reordenando la ecuación 4.19 se tiene:

$$\sum_4 A_{ijklm} \left[\int_0^{\infty} f(x,t) x^{k+i-1} dx \right] \left[\int_0^{\infty} f(y,t) y^{j-n} dy \right] \quad (4.20)$$

aplicando la definición de momento (ec.3.8) se expresa el término de desaparición por coalescencia del balance de población como:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(x,y) f(x,t) f(y,t) x^k dydx = \sum_4 A_{ijklm} \mu_{k+i-1}(t) \mu_{j-n}(t) \quad (4.21)$$

4.1.8 TERMINO DE DESAPARICION POR RUPTURA.

Se considera el resultado dado por la ecuación 3.54 para expresar el término de desaparición por ruptura como:

$$\int_0^{\infty} x^k G(x) f(x,t) dx = \int_0^{\infty} x^k \left(\sum_1^i \sum_{l=0}^i B_{il} x^{l-1} \right) f(x,t) dx \quad (4.22)$$

reordenando el lado derecho de la expresión anterior se tiene:

$$\sum_1^i \sum_{l=0}^i B_{il} \int_0^{\infty} f(x,t) x^{k+l-1} dx \quad (4.23)$$

se considera la definición de momento (ec. 3.8) en la ecuación 4.23 para expresar el término de desaparición por ruptura del balance de población como:

$$\int_0^{\infty} x^k G(x) f(x,t) dx = \sum_1^i \sum_{l=0}^i B_{il} \mu_{k+l-1}(t) \quad (4.24)$$

4.1.9 TERMINO DE APARICION POR RUPTURA.

Por la forma del término de aparición por ruptura, no se puede transformar a momentos directamente. Primeramente se maneja este término para expresarlo en forma más adecuada a nuestros fines.

Se expresa el término de aparición por ruptura como:

$$\int_0^{\infty} x^k \int_x^{\infty} G(y) \nu(y) \beta(y,x) f(y,t) dy dx \quad (4.25)$$

se propone un cambio de variable para la integral interna de la forma:

$$z = x - y \begin{cases} y=x \longrightarrow z=0 \\ y=\infty \longrightarrow z=\infty \end{cases} \quad dz=dy$$

con lo que se obtiene:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} x^k G(z+x) \nu(z+x) \beta(z+x,x) f(z+x,t) dz dx \quad (4.26)$$

se multiplica y divide la ecuación 4.26 por $W(x)W(z)$ de forma que:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{x^k G(z+x) \nu(z+x) \beta(z+x, x) f(z+x, t)}{W(z) W(x)} W(z) W(x) dz dx \quad (4.27)$$

se define:

$$H(x, z, t) = \frac{x^k G(z+x) \nu(z+x) \beta(z+x, x) f(z+x, t)}{W(z) W(x)} \quad (4.28)$$

con lo que se expresa el término de aparición por ruptura como:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} H(x, z, t) W(z) W(x) dz dx \quad (4.29)$$

debido a la imposibilidad de obtener momentos directamente de la última expresión, se propone un esquema de solución que consiste en la integración de dicha expresión por medio de una cuadratura con polinomios asociados de Laguerre como funciones base.

El esquema de cuadratura Gauss-Laguerre utilizado para resolver numéricamente la ecuación 4.29 se puede ver en el apéndice A.3. En general el término de aparición por ruptura del balance de población queda expresado como:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} H(x, z, t) W(x) W(z) dz dx = \sum_{m=0}^{r-1} \sum_{n=0}^{r-1} h_m h_n H(x_m, z_n, t) \quad (4.30)$$

donde los términos h_k son los pesos de cuadratura, los cuales se especifican en el apéndice A.3, y x_n y z_m son las raíces de cuadratura (raíces del polinomio asociado de Laguerre usado en la aproximación).

4.2 ECUACION DE BALANCE DE POBLACION EN TERMINO DE LOS MOMENTOS DE LA DISTRIBUCION.

Para expresar la ecuación de balance de población en función de los momentos de la distribución, se sustituyen los resultados obtenidos en la sección anterior (ecs. 4.2, 4.7, 4.10, 4.11, 4.12, 4.17, 4.21, 4.24 y 4.30) en la ecuación 4.1, con lo que se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \mu_k(t)}{\partial t} = & \left(\underbrace{k \sum_i \sum_{l=0}^i S_{il} \mu_{k+i-l-1}(t)}_{\text{ACUMULACION}} + \underbrace{\sum_i \sum_{l=0}^i N_{il} \frac{x^{l-1+k+1}}{i-l+k+1}}_{\text{CRECIMIENTO}} + \underbrace{\sum_i \sum_{l=0}^i N_{il} \frac{x^{l-1+k+1}}{i-l+k+1}}_{\text{GENERACION}} + \right. \\
 & + \underbrace{\frac{q_e}{V} \mu_{k_e}(t)}_{\text{INFLUENTE}} - \underbrace{\frac{q_e}{V} \mu_k(t)}_{\text{EFLUENTE}} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{m=0}^k \sum_{l=0}^m \binom{k}{m} A_{ijln} \mu_{l+k-l-m}(t) \mu_{j+m-n}(t) - \sum_{l=0}^k A_{ijln} \mu_{k+l-l}(t) \mu_{j-n}(t) + \\
 & \left. - \sum_l \sum_{l=0}^l B_{il} \mu_{k+l-l}(t) + \sum_{m=0}^{r-1} \sum_{n=0}^{r-1} h_m h_n H(x_n, z_m, t) \right) \quad (4.31) \\
 & \underbrace{\sum_{l=0}^k \sum_{l=0}^l B_{il} \mu_{k+l-l}(t)}_{\text{APARICION POR COALESCENCIA}} \quad \underbrace{\sum_{l=0}^k \sum_{l=0}^l B_{il} \mu_{k+l-l}(t)}_{\text{DESAPARICION POR COALESCENCIA}} \\
 & \underbrace{\sum_l \sum_{l=0}^l B_{il} \mu_{k+l-l}(t)}_{\text{APARICION POR RUPTURA}} \quad \underbrace{\sum_{m=0}^{r-1} \sum_{n=0}^{r-1} h_m h_n H(x_n, z_m, t)}_{\text{DESAPARICION POR RUPTURA}}
 \end{aligned}$$

donde la expresión para el volumen se da en la ecuación 2.2 y \sum^4 representa

cuatro sumatorias de la forma: $\sum_I \sum_J \sum_{l=0}^I \sum_{n=0}^J$.

La ecuación 4.31 representa un conjunto de ecuaciones para los momentos de la función de distribución. En principio se pueden utilizar tantos momentos como se quiera para la representación de dicha función. Es claro que para resolver esta ecuación se requieren momentos de orden mayor a dos los cuales se calculan fácilmente con la expresión 3.14. Para el caso de un problema transitorio, el sistema resultante es de ecuaciones diferenciales ordinarias el cual, se puede resolver con algún método matemático adecuado, mientras que para el caso de un tanque en estado estacionario, el sistema que resulta es de ecuaciones algebraicas no lineales el cual también se puede resolver mediante un método adecuado. La solución de la ecuación 4.31 solamente puede describir distribuciones de tamaño de partícula unimodales.

CAPITULO 5

RESULTADOS

5.1 EL PROBLEMA CENTRAL DE ESTA TESIS.

En forma concisa, se puede decir que el problema central de esta tesis es:

Dadas las funciones $K(x,y)$, $G(x)$, $R(x)$, $\eta(x)$, $f_e(x,t)$, $\nu(x)$ y $\beta(x,y)$ resolver la ecuación de balance de población (ec 4.31) para la distribución de tamaños de partícula.

5.2 PROBLEMAS RESUELTOS.

Con el fin de probar el método propuesto, se tomará de la literatura tres ejemplos resueltos anteriormente y por último se plantea la solución a un proceso de homopolimerización en emulsión:

- 1) Balance de población en células en un reactor batch bien agitado. (Subramanian y Ramkrishna, 1971).
- 2) Balance de población de cristales con remoción de producto en un tanque bien agitado. (Randolph A., 1969).
- 3) Ruptura y coalescencia en un reactor con fase dispersa bien agitado. (Valentas y Amundson, 1966).
- 4) Balance de población aplicado a un proceso de polimerización en emulsión (Morbidelli *et al.*, 1983).

5.2.1 BALANCE DE POBLACION EN CELULAS.

Subramanian y Ramkrishna (1971) proponen un modelo, el cual considera, una suspensión de microorganismos en un medio acuoso (nutriente) en un tanque por lotes bien agitado. En dicho modelo solamente se toma en cuenta el crecimiento de microorganismos por consumo del nutriente y la ruptura de los mismos debido a reproducción binaria. Los autores obtienen un balance de población para células que describe el estado transitorio de la forma:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \left[- \frac{\partial(R(x)f(x,t))}{\partial x} + \int_x^{\infty} G(y)\nu(y)\beta(y,x)f(y,t) dy - G(x)f(x,t) \right] \quad (5.1)$$

donde se pueden identificar los siguientes términos :

$$R(x, c_s) = \left[\frac{2 \phi_m c_s(t)}{r_c \rho (k_s + c_s(t))} - \mu_c \right] x \quad (5.2)$$

$$G(x, c_s) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp[-(x-x_c)^2]}{\operatorname{erfc}(x-x_c)} R(x, c_s) \quad (5.3)$$

$$\nu(x) = 2 \quad (5.4)$$

$$\beta(x, y) = \frac{30 x^2 (y-x)^2}{y^5} \quad (5.5)$$

f representa la función de distribución de células y x es la masa de la célula. La descripción de las variables auxiliares se da en la notación.

La concentración de sustrato c_s evoluciona con el tiempo, por lo que se necesita conocer la funcionalidad de este cambio. Para tal efecto Subramanian y Ramkrishna proponen el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{dc_s}{dt} = - \frac{2 \gamma \phi_m c_s c_e}{r_c \rho (k_s + c_s)} \quad (5.6)$$

$$\frac{dc_e}{dt} = \frac{2 \phi_m c_s c_e}{r_c \rho (k_s + c_s)} - \mu_c c_e \quad (5.7)$$

Estos autores resuelven el conjunto de ecuaciones (5.1-5.7) mediante el método de residuos ponderados con polinomios de Laguerre. Para aplicar el método propuesto se transforma la ecuación 4.31 en:

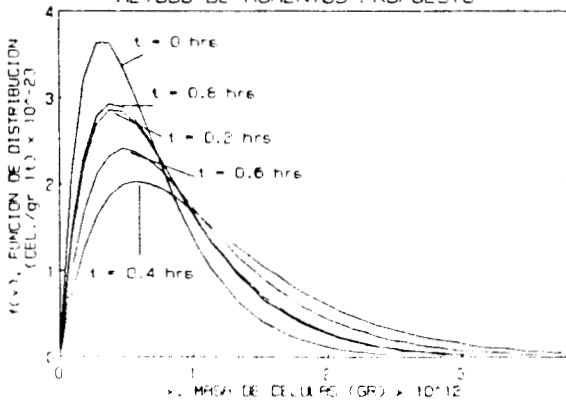
$$\frac{\partial \mu_k(t)}{\partial t} = k \left[\sum_{l=0}^l S_{ll} \mu_{k+l-1-l}(t) - \sum_{l=0}^l B_{ll} \mu_{k+l-1}(t) + \sum_{m=0}^{r-1} \sum_{n=0}^{r-1} h_m h_n H(x_n, z_m, t) \right] \quad (5.8)$$

el sistema diferencial resultante para los momentos se resuelve utilizando el método de Runge-Kutta predictor-corrector de 5^o y 6^o orden (IMSL).

EVOLUCION DE POBLACION DE CELULAS

REACTOR BATCH

METODO DE MOMENTOS PROPUESTO



EVOLUCION DE POBLACION DE CELULAS

REACTOR BATCH METODO DE RESIDUOS PONDERADOS

SUBRAMANIAN & RAMKRISHNA

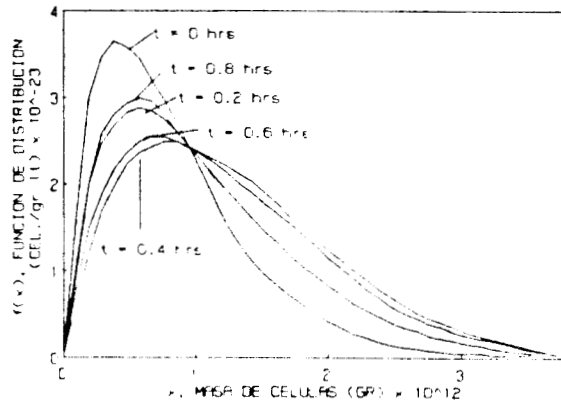


fig. V.1 Comparación entre los resultados obtenidos por Subramanian y Ramkrishna y el método propuesto, para la evolución de población de células.

La comparación de los resultados de Subramanian y Ramkrishna con los obtenidos mediante la solución de la ecuación 5.8 con los mismos parámetros se muestra en la figura V.1.

5.2.2 BALANCE DE POBLACION EN UN CRISTALIZADOR BIEN MEZCLADO.

Randolph (1969) describe un cristalizador bien mezclado en estado estacionario con remoción de producto, alimentación de líquido y con tasa de crecimiento de cristales linear e independiente del tamaño del cristal.

El autor propone un balance de población para un cristalizador de la forma:

$$0 = \left[- \frac{d(R(x)f(x))}{dx} + \int_x^{\infty} G(y)\nu(y)\beta(y,x)f(y) dy - G(x)f(x) - \frac{q_e}{V} f(x) \right] \quad (5.9)$$

en el cual utiliza los siguientes parámetros:

$$\nu(x) = 2 \quad (5.10)$$

$$G(x) = \gamma_m x^m \quad (5.11)$$

$$\beta(x,y) = \delta(y - 0.5 x) \quad (5.12)$$

f representa la de distribución de población de cristales y x es el tamaño del cristal en cm.

Randolph resuelve el conjunto de ecuaciones 5.9-5.12 simultáneamente con la distribución acumulativa de pesos y la distribución diferencial de pesos usando el método de Adams-Moulton. Aplicando el método propuesto, la ecuación 4.31 se representa en término de momentos como:

$$0 = \left[k \sum_1^k \sum_{l=0}^l S_{ll} \mu_{k+1-l-1} - \sum_1^k \sum_{l=0}^l B_{ll} \mu_{k+1-l} + \frac{\gamma^m}{2^k} \mu_{k+m} - \mu_k \right] \quad (5.13)$$

donde $r(x) = 1$ y de la condición de frontera se sabe que $\mu_0 = 1$. Por lo tanto se resuelve la ecuación 5.13 para $k=1$ y $k=2$ simultáneamente con las ecuaciones para los momentos de orden superior necesarios, mediante la subrutina ZSPOW de la librería IMSL. La función distribución de pesos se obtiene multiplicando la función de densidad caracterizada por la ecuación 5.13 por x^3 . La comparación de los resultados obtenidos por Randolph y por el método aquí descrito se muestra en la figura V.2.

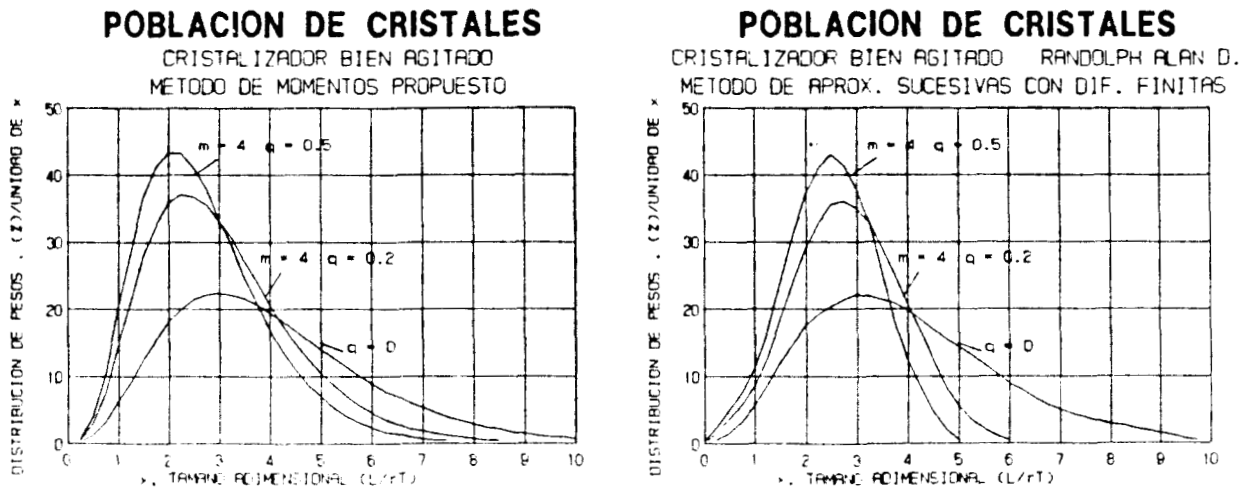


fig. V.2 Comparación entre los resultados obtenidos por Randolph A. y el método propuesto, para una cristalización en un reactor bien agitado.

5.2.3 RUPTURA Y COALESCENCIA EN UN SISTEMA EN FASE DISPERSA.

Valentas y Amundson (1966) proponen un sistema físico el cual, consiste en un tanque agitado con alimentación de dos líquidos inmiscibles. La fase dispersa es alimentada al tanque como gotas producidas por un atomizador, que produce que las gotas se alimenten con una distribución de tamaños determinada. La distribución de tamaños de gotas en el efluente es la misma que en el tanque. Se presentan eventos de ruptura y coalescencia de gotas.

La ecuación de balance de población en estado estacionario que describe el sistema reportado por los autores se da como:

$$0 = \left[\frac{1}{2} \int_0^x K(x-y, y) f(x-y) f(y) dy - \int_0^{\infty} K(x, y) f(x) f(y) dy + n_A f_e(x) - \nu(x) f(x) + \int_x^{\infty} G(y) \nu(y) \beta(y, x) f(y) dy - G(x) f(x) \right] \quad (5.14)$$

donde:

$$\nu(x) = 2 \quad (5.15)$$

$$\beta(x, y) = \frac{6}{\sqrt{2} \pi} \left(\frac{1}{y} \right) \exp \left\{ -4.5 \left(\frac{2x - y}{y} \right)^2 \right\} \quad (5.16)$$

$$g(x) = \frac{5}{3\theta_g} \left(\frac{x}{Z_L} \right)^{2/3} \quad (5.17)$$

$$K(x, y) = \xi(x, y) \psi(x, y) \quad (5.18)$$

con la distribución de tamaños en la alimentación dada por:

$$f_e(x) = \frac{1.001}{x\sigma \sqrt{2} \pi} \exp \left\{ -\frac{(\ln x - \ln \phi)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (5.19)$$

donde:

$$\phi = \bar{x} \exp \left(- \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad (5.20)$$

Los autores resuelven el sistema de ecuaciones 5.14-5.20 usando un método de aproximaciones sucesivas con diferencias finitas.

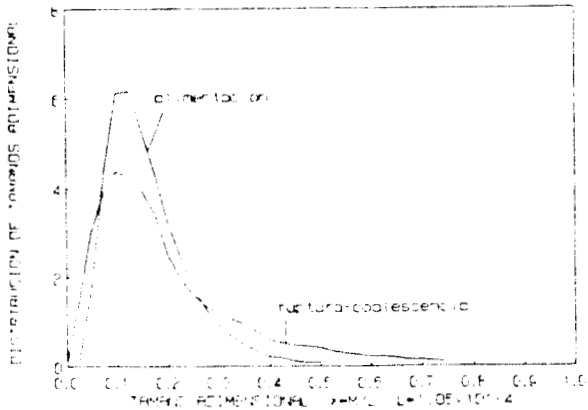
En términos de momentos la ecuación de balance de población se puede expresar para este problema como:

$$0 = \left[\frac{1}{2} \sum_{m=0}^k \sum_{l=0}^m \binom{k}{m} A_{l,j,l,n} \mu_{l+k-l-m} \mu_{j+m-n} - \sum_{l=0}^k A_{l,j,l,n} \mu_{k+l-1} \mu_{j-n} + nA \mu_k(x) \right. \\ \left. - v(x) \mu_k + \sum_{m=0}^{r-1} \sum_{n=0}^{r-1} h_m h_n H(x_n, z_m) - \sum_{l=0}^1 \sum_{i=0}^l B_{il} \mu_{k+l-1} \right] \quad (5.21)$$

El sistema para los tres primeros momentos se resuelve utilizando la subrutina ZSPOW (IMSL, 1985), la cual sirve para resolver ecuaciones algebraicas no lineales.

La comparación de los resultados obtenidos por Valentis & Amundson y por el método propuesto se da en la figura V.3

SOLUCION DE REACTOR CONTINUO ESTACIONARIO
 DISPERSION LIQUIDO-LIQUIDO
 VALENTA & AMUNDSON



SOLUCION DE REACTOR CONTINUO ESTACIONARIO
 DISPERSION LIQUIDO-LIQUIDO
 METODO DE MOMENTOS

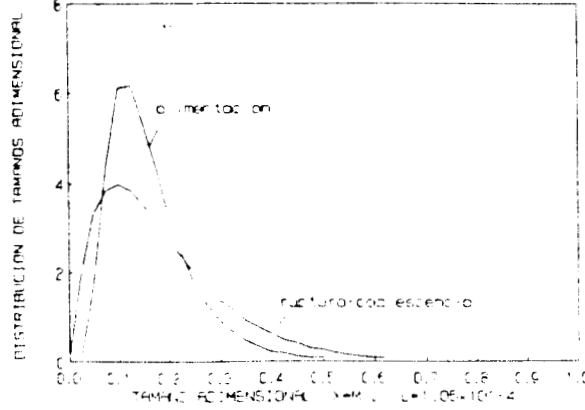


fig. V.3 Comparación entre los resultados obtenidos por Valentia y Amundson y el método propuesto, para un sistema en fase dispersa.

5.2.4 BALANCE DE POBLACION APLICADO A UN PROCESO DE POLIMERIZACION EN EMULSION.

Una vez que se tiene validado el método propuesto de solución para la ecuación de balance de población, como un primer intento de aplicación a la polimerización en emulsión, resolvemos el balance de población para el caso de homopolimerización de estireno a una temperatura de 50⁰C. Los parámetros necesarios para evaluar las tasas de nacimiento y crecimiento,

así como la tasa de coalescencia se toman del trabajo de Morbidelli *et al.*, 1983. El problema se plantea para un reactor por lotes bien agitado.

La ecuación de balance de población resultante para este problema está dada como:

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \left[-\frac{d(R(x)f(x,t))}{dx} + \eta_H(x) \delta(x-x_H) + \eta_M(x) \delta(x-x_M) + \frac{1}{2} \int_0^x K(x-y,y) f(x-y,t) f(y,t) dy - \int_0^\infty K(x,y) f(x,t) f(y,t) dy \right] \quad (5.22)$$

con:

$$K(x,y) = 1e-20 \times y \quad (5.23)$$

$$\eta_M = 8.87778e-9 \text{ mol}(\text{cm}^3 \text{seg})^{-1}$$

$$\eta_H = 2.1786e-12 \text{ mol}(\text{cm}^3 \text{seg})^{-1}$$

$$x_M = 6.5449e-20 \text{ cm}^3$$

$$x_H = 1e-19 \text{ cm}^3$$

Los anteriores datos son para concentraciones de iniciador = $4.6e-6 \text{ mol}(\text{cm}^3)^{-1}$ y de monómero = $8e-3 \text{ mol}(\text{cm}^3)^{-1}$. La tasa de crecimiento de partícula es de $1e-17 \text{ cm}^3(\text{seg})^{-1}$.

Las tasas de nacimiento de partícula se calculan a partir de ecuaciones de conservación para una cinética de polimerización por radicales libres en la fase acuosa; los datos cinéticos necesarios se toman de Morbidelli et al., 1983, lo mismo que la tasa de crecimiento de partícula.

En función de momentos la ecuación 5.22 se expresa como:

$$\frac{\partial \mu_k(t)}{\partial t} = \left[k \sum_{i=1}^k \sum_{l=0}^i S_{i,l} \mu_{k+i-l-l}(t) + xH^k \eta_h + xM^k \eta_m + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{m=0}^k \sum_{n=0}^m \binom{k}{m} A_{i,j,l,n} \mu_{i+k-l-m}(t) \mu_{j+m-n}(t) - \sum_{n=0}^k A_{i,j,l,n} \mu_{k+i-l}(t) \mu_{j-n}(t) \right] \quad (5.24)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales resultantes para los tres primeros momentos se resuelve mediante el método de Runge-Kutta predictor-corrector de 5^o y 6^o orden (IMSL). Los resultados obtenidos se muestran en la figura V.4.

Los resultados reportados en la figura V.4 siguen correctamente la tendencia del proceso; primero se puede ver que hay una gran formación de partículas por lo que la distribución es cerrada y presenta picos; después la formación de partículas ya no es tan importante y se estabiliza la emulsión, por lo que la distribución se ensancha y es más pequeña; y por último, la distribución a tiempos grandes ya no cambia y solamente se corre, debido a que las partículas se estabilizan y predomina el proceso de crecimiento de partícula.

EVOLUCION DE LA DISTRIBUCION DE POBLACION
REACTOR DE POLIMERIZACION EN EMULSION
METODO DE MOMENTOS PROPUESTO

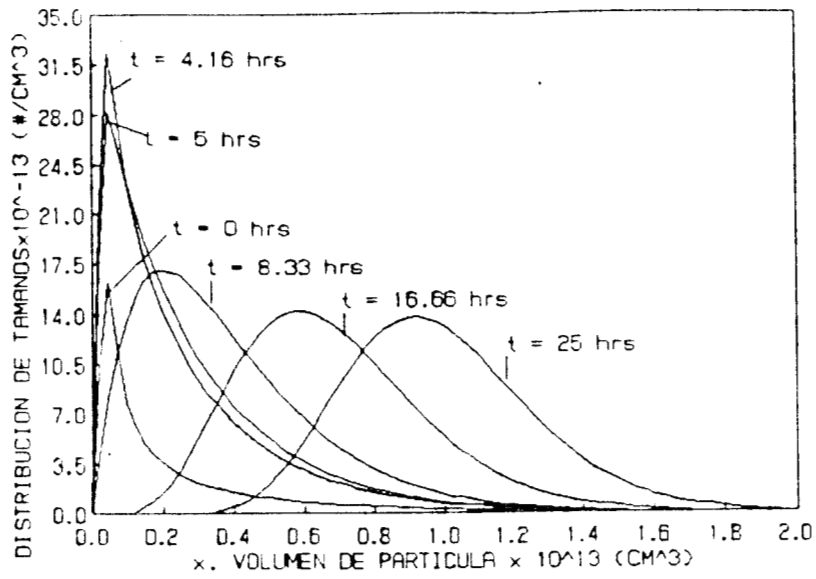


fig V.4 Resultados para la evolución de la población de partículas en un proceso de polimerización de estireno por lotes.

5.3 CONCLUSIONES.

El método de momentos para núcleos generalizados ha demostrado ser una buena herramienta en la solución de balances de población con distribuciones de tamaño de partícula unimodales. El tiempo de computo utilizado es corto y la solución se obtiene como una expresión semianalítica. Los resultados son más precisos que los obtenidos mediante otros métodos, puesto que no se utilizan truncamientos en el dominio. Las aproximaciones planteadas están escaladas a la física del problema, por lo tanto el método es muy preciso. Al generalizar el método de momentos se puede plantear un esquema de solución general para el cual, solamente se necesitan formas funcionales de las tasas de crecimiento, nacimiento, ruptura y coalescencia en función del tamaño de partícula, así como las condiciones de alimentación y las condiciones iniciales. Con este esquema general de solución prácticamente no se requieren tratamientos semianalíticos previos.

Esta investigación respecto a la solución numérica de la ecuación de balance de población, permitirá, como parte otros proyectos, contribuir al desarrollo de herramientas de análisis para el estudio de sistemas dispersos.

Debido a la buena reproducción de resultados de artículos clásicos en el tema y al bajo tiempo de cómputo requerido podemos concluir que el método aquí propuesto es funcional y eficiente. El método propuesto sirve solamente para curvas unimodales.

5.4 TRABAJO FUTURO.

Cabe destacar que el modelo aquí usado cumplió su objetivo con lo que ahora podemos plantear los siguientes pasos :

- 1) Plantear un modelo que describa rigurosamente el proceso completo de polimerización en emulsión tomando en cuenta que la fase partícula no es monodispersa sino que tiene una distribución de tamaños.
- 2) Tomar el modelo de la polimerización en emulsión y probar efectos de variables de estado y de proceso (sensibilidad paramétrica).
- 3) Utilizar el modelo en el diseño y control de reactores de polimerización en emulsión.
- 4) Plantear modelos para procesos de multipolimerización.
- 5) Establecer esquemas de control a partir de estos modelos.

BIBLIOGRAFIA

Alvarez J., Comunicación personal, 1990 y 1991.

Anton H., Algebra Lineal, Ed. Limusa, Séptima reimpresión, México (1984).

Calabrese R. V., Chang T. P. K. Dang P. T., Drop breakup in turbulent Stirred-Tank Contactors (I), AIChE J., 32, 4, 657-666 (1986).

Calabrese R. V., Wang T. C. Y., Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors (II), AIChE J., 32, 4, 667-676 (1986).

Calabrese R. V., Wang C. . & Bryner N. P., Drop Breakup in turbulent Stirred-Tank Contactors (III), AIChE J., 32, 4, 677-681 (1986).

Coulaloglou C.A. & Tavlarides L.L., Drop Size Distributions and Coalescence frequencies of Liquid-Liquid Dispersions in Flow Vessels, AIChE J., 22, 2, 289-297 (1976).

Coulaloglou C.A. & Tavlarides L.L., Description of interaction processes in agitated liquid-liquid dispersions, Chem. Eng. Sci., 32, 1289-1297 (1977).

Gelbard F. & Seinfeld J.H., Numerical Solution of the Dynamic Equation for Particulate Systems, J. Comp. Phys., 28, 357-376 (1978).

Hidy G.M., Lilly D.K., J. Colloid Sci., 20, 865-874 (1965) [de Sastry & Gaschignard, 1985].

Hidy G.M., Brock J.R., The dynamics of Aerocolloidal Systems, Pergamon Press; New York (1970).[de Sastry y Gaschignard, 1985]

Hildebrand F., Methods of Applied Mathematics, Prentice-Hall, Inc. Ed., Second Edition, U.S.A.(1965).

Hulburt H.M. & Katz S., Some Problems in Particle Technology. A statistical mechanical formulation., Chem. Eng. Sci., 19, 555-574 (1964).

Hulburt H.M. & Akiyama T., Liouville equations for agglomeration and dispersion processes, I & EC Fundls., 8,319-324 (1969).

IMSL Library, *FORTTRAN Subroutines for Mathematics and Statistics, User's Manual*, IMSL, Inc., 1985.

Konno M., Matunaga Y., Arai K. & Saito Sh., Simulation Model for Breakup Process in an Agitated Tank, J. Chem. Eng. Japan., 13, 1, 67-73 (1980).

Konno M., Aoki M. & Saito Sh., Scale Effect on Breakup Process in Liquid-Liquid Agitated Tanks, J. Chem Eng. Japan, 16, 4, 312-319 (1983).

Lin C.C. & Fan L.T., Can. J. Chem. Eng., 41, 62-66, (1963).[de Ramkrishna, 1985]

Marchal P., David R., Klein J.P., & Villermaux J., Crystallization and precipitation engineering-I. An efficient method for solving population balance in crystallization with agglomeration, Chem. Eng. Sci., 43, 1, 59-67 (1988).

Martínez R., Conceptualización y modelado de la polimerización en suspensión, Tesis de maestría, U.A.M.-I., México D.F., 1990.

- Melzac Z., Quart. J., Appl. Math., 11, 231-234 (1953) [de Ramkrishna, 1985].
- Min K.W. & Ray W.H., The Computer Simulation of Batch Emulsion Polymerization Reactors Through a Detailed Mathematical Model, J. Appl. Polym. Sci., 22, 89-112 (1978).
- Morbidelli M., Storti G. & Carrá S., Role of micellar equilibria on modeling of batch emulsion polymerization reactors, J. Appl. Pol. Sci., 28, 901-919, (1983).
- Ramkrishna D., The Status of Population Balances, Rev. Chem. Eng., 3, 1, 49-95 (1985).
- Randolph A.D., Effect of Crystal Breakage on Crystal size Distribution in a Mixed Suspension Crystallizer, Ind. & Eng. Chem. fundam., 8, 58-63 (1969).
- Randolph A.D. & Larson M.A., "The theory of particulate processes", Academic Press, New York (1971).
- Saldívar E., *Elemento Finito con Malla Adaptable en el Modelado de Sistemas de Polimerización*, Tesis de maestría, U.N.A.M., México D.F., 1986.
- Sastry K.V. & Gaschignard P., Discretization procedure for the coalescence equation of particulate processes, Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 355-361, (1981).
- Seinfeld J., "In dynamics and modelling of reactive systems", W.E. Stewart & C. Carley eds., Academic Press, New York (1979).[de Ramkrishna, 1985].
- Smith W.V. & Ewart R.H., Kinetics of Emulsion Polymerization, J. Chem. Phys., 16, 6, 592-599, (1948).

Subramanian G. & Ramkrishna D., On the Solution of Statistical of Cell Populations, *Math. Biosci.*, 10, 1-23 (1971).

Valadez A., *Evolución de la Distribución de Tamaños de Partículas en una Polimerización en Suspensión*, Tesis de maestría, U.A.M.-I., México D.F., 1987.

Valentas K.J., Bilous O. & Amundson N. R., Analysis of breakage in dispersed phase systems, *Ind. & Eng. Chem. fundam.*, 5, 2, 271-279 (1966).

Valentas K.J. & Amundson N. R., Breakage and coalescence in dispersed phase systems, *Ind & Eng. Chem. fundam.*, 5, 4, 533-542 (1966)

Weng H.S. & Chen T.L., *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 8, 137-148, (1977). [de Ramkrishna, 1985]

Yuu S. & Oda T., *AIChE J.*, 29, 191-198, (1983). [de Ramkrishna, 1985]

Zamora J.M., *Solución Numérica del Balance de Población para Sistemas de Partículas con el Método de Elemento Finito con Colocación Nodal y Malla Adaptable*, Tesis de maestría, U.A.M.-I., México D.F., 1990.

Zebel G., in "Aereosol Science" (C.N. Davies, ed.), Academic Press, New York (1966). [de Ramkrishna, 1985]

NOTACION

A_{ijln} = coeficiente para expresar la tasa de coalescencia.

a = Parámetro de la distribución gama (media).

B_{ij} = coeficiente para expresar la tasa de ruptura.

C_i = Coeficientes de Fourier para la función de distribución.

c_e = concentración de biomasa (gm/lt).

$c_s(t)$ = concentración limitante de sustrato (gm/lt).

E_{ij} = Coeficientes de Fourier para la tasa de coalescencia.

$f(x)$ = Distribución de tamaño de partículas. $\#/cm^3$.

$f_e(x)$ = Distribución de tamaños de partículas en alimentación.

$G(x)$ = Tasa de ruptura. seg^{-1} .

g_i = coeficientes de Fourier para la tasa de ruptura.

h_m = pesos de cuadratura.

$K(x,y)$ = Tasa de coalescencia. $1/\# \text{ seg}$.

k_s = constante de Michaelis-Menten (0.02 gm/lt).

$\mathcal{L}_l(z), L(x)$ = Polinomios asociados de Laguerre normal y escalado.

N_{II} = coeficiente para expresar la tasa de nacimiento.

q_e, q = Flujos de entrada y salida del sistema. cm^3/seg .

$R(x)$ = Tasa de crecimiento de partícula. cm^3/s .

r_c = radio de la célula (cm).

S_{II} = coeficiente para expresar la tasa de crecimiento.

t = Tiempo. seg.

V = Volúmen de fase acuosa. cm^3 .

$v(x) = 1/300 \text{ seg}^{-1}$

$W(x), W(z)$ = Distribución gama escalada y normal, usadas como peso.

\bar{x} = media de la distribución.

x, y, z = Volúmen de partícula. cm^3 .

x_c = masa de la célula en división (3×10^{-12} gm).

Z_L = tamaño máximo de gota (1.05×10^{-4} gm).

SIMBOLOS GRIEGOS:

α_{mi} = pesos de cuadratura.

$\beta(x,y)$ = Distribución de tamaños de partículas hijas. $1/\text{cm}^3$.

$\Gamma(x;a,\lambda)$ = distribución gama con parámetros a y λ .

γ = fracción de sustrato tomado por por una célula (0.75).

γ_m = parámetro que indica la importancia de la ruptura en el sistema. $\gamma_m = q_r/3^m$ (q_r y m son parámetros dados por randolph).

δ_{ij} = Función de Dirac.

$\epsilon(x,t)$ = Residuo de la aproximación.

ϕ_i, ϕ_j = Función base para series de Fourier.

ϕ_m = Flujo max. de masa en la superficie celular ($6 \times 10^{-5} \text{ gm/cm}^2 \text{ hr}$).

$\eta(x)$ = Tasa de nucleación de partículas. $\#/\text{cm}^3 \text{ s}$.

λ = Parámetro de distribución gama (media/dispersión)².

μ_c = Tasa específica (1 hr^{-1}).

μ_k = Momento k -ésimo de la distribución.

$\nu(x)$ = Número de gotas hijas formadas por ruptura.

ρ = densidad de la célula (1.01gm/cm^3).

θ_g = tiempo característico de ruptura (300 seg.).

σ^2 = dispersión de la distribución.

ξ = eficiencia de coalescencia (2×10^{-7} seg-numero $^{-1}$).

ψ = frecuencia de coalescencia ($1/500$ seg $^{-1}$).

APENDICE A

ESQUEMAS DE CUADRATURA.

AI. CUADRATURA ADAPTIVA GAUSS-LAGUERRE EN DOS DIMENSIONES.

Se requiere evaluar:

$$D_{ij} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K(x,y)W(x)L_i(x)W(y)L_j(y)dx dy \quad (A.1)$$

lo cual se puede reescribir como:

$$D_{ij} = \int_0^{\infty} W(y) \left(\int_0^{\infty} K(x,y)W(x)L_i(x) dx \right) L_j(y) dy \quad (A.2)$$

el término entre paréntesis del lado derecho de la ecuación anterior, se puede expresar, sustituyendo la expresión analítica de los polinomios asociados de Laguerre (ec. 3.23) como:

$$\int_0^{\infty} K(x,y)W(x)L_i(x) dx = \int_0^{\infty} K(x,y)W(x) \sum_{\ell=0}^i Q_{\ell i} x^{i-\ell} dx =$$

$$= \sum_{\ell=0}^i Q_{\ell i} \int_0^{\infty} K(x,y)W_{\ell i}(x) dx \quad (A.3)$$

donde:

$$Q_{\ell i} = \frac{(-1)^\ell i! (i+\lambda-1)!}{\ell! (i-\ell)! (i+\lambda-\ell-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{i-\ell} \quad (A.4)$$

$$W_{\ell i}(x) = W(x) x^{i-\ell} = \frac{1}{(\lambda-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{\lambda-1} e^{-(\lambda/a)x} x^{(\lambda-1+i-\ell)} \quad (A.5)$$

ahora bien, para resolver las integrales expresadas en la ecuación A.3 se requiere de dos cosas:

- 1) Obtener r raíces analíticas de $L_r(x)$
- 2) Construir r polinomios de grado $r-1$ para interpolación tipo Lagrange (ℓ_k) .

Con esto en mente tenemos:

$$\int_0^{\infty} K(x,y)W_{\ell i}(x) dx = \sum_{k=0}^{r-1} \left(\int_0^{\infty} \ell_k(x) W_{\ell i}(x) dx \right) K(x_k, Y) \quad (A.6)$$

Si tomamos $\alpha_{ki\ell} = \int_0^{\infty} \ell_k(x) W_{\ell_1}(x) dx$ se tiene:

$$\int_0^{\infty} K(x,y)W(x)L_1(x) dx = \sum_{\ell=0}^i Q_{\ell_1} \sum_{k=0}^{r-1} \alpha_{ki\ell} K(x_k, Y) \quad (A.7)$$

ahora bien, el resultado de las dos integraciones se da como:

$$D_{ij} = \sum_{\ell=0}^i Q_{\ell_1} \sum_{k=0}^{r-1} \alpha_{ki\ell} \left(\int_0^{\infty} K(x_k, Y)W(y)L_j(y) dy \right) \quad (A.8)$$

el término entre paréntesis del lado derecho de la ecuación se puede tratar de forma análoga a la del término de x para obtener:

$$\int_0^{\infty} K(x_k, y)W(y)L_j(y) dy = \sum_{m=0}^j Q_{m_j} \sum_{n=0}^{r-1} \alpha_{njm} K(x_k, y_n) \quad (A.9)$$

con lo que se obtiene:

$$D_{ij} = \sum_{\ell=0}^i \sum_{k=0}^{r-1} \sum_{m=0}^j \sum_{n=0}^{r-1} Q_{\ell_1} Q_{m_j} \alpha_{ki\ell} \alpha_{njm} K(x_k, y_n) \quad (A.10)$$

donde:

$$Q_{\ell_1} = \frac{(-1)^\ell i! (i+\lambda-1)!}{\ell! (i-\ell)! (i+\lambda-\ell-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{i-\ell} \quad (\text{A.11})$$

$$\alpha_{k i \ell} = \int_0^\infty \ell_k(x) W_{\ell_1}(x) dx \quad (\text{A.12})$$

$$W_{\ell_1}(x) = \frac{1}{(\lambda-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{\lambda-1} e^{-(\lambda/a)x} x^{(\lambda-1+i-\ell)} \quad (\text{A.13})$$

$$\ell_k(x) = \prod_{p=0}^{k-1} \left(\frac{(X-X_p)}{(X_k-X_p)} \right) \quad k \neq p \quad (\text{A.14})$$

x_k son las raíces del polinomio asociado de Laguerre del grado deseado de aproximación.

Con esto el problema ahora es calcular los pesos de cuadratura (términos $\alpha_{k i \ell}$). Los términos ℓ_k se pueden expresar como:

$$\ell_k(x) = \sum_{p=0}^{r-1} A_p x^p \quad (\text{A.15})$$

donde los A_p son conocidos y se construyen con las raíces del polinomio asociado de Laguerre apropiado para la aproximación propuesta, el cual se adapta para cada constante que se busca.

Considerando lo anterior se tiene:

$$\alpha_{ki\ell} = \int_0^{\infty} \left(\sum_{p=0}^{r-1} A_p x^p W_{\ell_i}(x) \right) dx \quad (A.16)$$

reordenando se expresa la ecuación A.16 como:

$$\alpha_{ki\ell} = \sum_{p=0}^{r-1} A_p \left(\int_0^{\infty} x^p W_{\ell_i}(x) dx \right) \quad (A.17)$$

el término entre paréntesis en la última ecuación se puede expresar como:

$$\frac{1}{(\lambda-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{\lambda-1} \int_0^{\infty} e^{-(\lambda/a)x} x^{(\lambda-1+i-\ell+p)} dx \quad (A.18)$$

para resolver la integral resultante en la ecuación anterior llevamos a cabo lo siguiente:

Si $\alpha = \lambda/a$, $\lambda' = \lambda+i-\ell+p$ y $\Gamma(\lambda)=(\lambda-1)!$ se obtiene:

$$\frac{1}{\Gamma(\lambda)} \alpha^{\lambda-1} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^{(\lambda-1)} dx \quad (A.19)$$

multiplicando y dividiendo por $\Gamma(\lambda')$, α y $\alpha^{(\lambda'-1)}$ tenemos:

$$\frac{\Gamma(\lambda')}{\Gamma(\lambda)} \frac{\alpha^{\lambda-1}}{\alpha^{\lambda'-1} \alpha} \int_0^{\infty} \frac{\alpha}{\Gamma(\lambda')} e^{-\alpha x} (\alpha x)^{\lambda'-1} dx \quad (A.20)$$

considerando que la integral de la última expresión es de la forma de una distribución gama y sabemos que esta integral es igual a la unidad tenemos que la última expresión se reduce a:

$$\frac{\Gamma(\lambda')}{\Gamma(\lambda)} \alpha^{\lambda-1-\lambda'} = \frac{\Gamma(\lambda')}{\Gamma(\lambda)} \alpha^{\ell-1-p-1} \quad (A.21)$$

con lo que ahora se obtiene:

$$\alpha_{kil} = \sum_{p=0}^{r-1} A_p \frac{\Gamma(\lambda')}{\Gamma(\lambda)} \alpha^{\ell-1-p-1} \quad (A.22)$$

con lo que tenemos expresados todos los términos para resolver D_{ij} analíticamente.

A2. CUADRATURA ADAPTIVA GAUSS-LAGUERRE EN UNA DIMENSION.

Siguiendo un procedimiento análogo al de la sección anterior (secc. A1), se tiene que para un problema de cuadratura en una dimensión:

$$F_i = \int_0^{\infty} G(x) W(x) L_i(x) dx = \sum_{\ell=0}^i \sum_{k=0}^{\ell-1} Q_{\ell i} \alpha_{k i \ell} G(x_k) \quad (A.23)$$

donde los coeficientes $Q_{\ell i}$ y los pesos de cuadratura son los mismos reportados en la sección anterior.

A3. CUADRATURA GAUSS-LAGUERRE EN DOS DIMENSIONES.

En esta sección se describe el esquema de cuadratura utilizado para resolver el término de aparición por ruptura del balance de población. El procedimiento es el mismo que el presentado en la sección A.1 con la diferencia que el peso compuesto dado en la ecuación A.5 se representa ahora como:

$$W(x) = \frac{1}{(\lambda-1)!} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{\lambda-1} e^{-(\lambda/a)x} x^{(\lambda-1)} \quad (A.24)$$

Siguiendo un procedimiento análogo al de la sección A.1 se obtiene finalmente:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} H(x,z)W(x)W(z)dzdx = \sum_{k=0}^{r-1} \sum_{n=0}^{r-1} h_k h_n H(x_n, z_k) \quad (\text{A.25})$$

ahora los pesos de cuadratura se representan como:

$$h_k = \sum_{p=0}^{r-1} A_p \frac{\Gamma(\lambda+p)}{\Gamma(\lambda)} \left(\frac{\lambda}{a} \right)^{-p-1} \quad (\text{A.26})$$

APENDICE B

POLIMERIZACION EN EMULSION.

En particular nos interesa el diseño y control de reactores de polimerización en emulsión, para lo cual se necesita en primera instancia, un esquema de balance de población que describa la evolución de la distribución de tamaños de partícula dentro del reactor. Esta descripción sirve para modelar el proceso de forma completa junto con ecuaciones de balance de especies en la fase acuosa. A continuación se describe la polimerización en emulsión y se justifica el por que trabajar en ella.

B.1 POLIMERIZACION EN EMULSION: ESTADO DEL ARTE.

La polimerización en emulsión ha sido un proceso industrial exitoso durante más de cinco décadas. En años recientes ha sufrido muchos cambios: Mientras que algunas fábricas viejas han cerrado, otras más nuevas y sofisticadas han aparecido.

Históricamente, en un intento de producir hule sintético, se desarrollaron procesos de polimerización en los cuales se involucraba una solución acuosa de emulsificante y el producto obtenido recordaba, por su apariencia física, al látex natural. Este proceso también le dió muchas mejorías al hule sintético con respecto al que se producía previamente mediante otros procesos como por ejemplo, el proceso de sodio-butadieno. Este éxito industrial provocó que se realizaran estudios teóricos del problema que durante la década de los cuarentas dieron como resultado las primeras publicaciones científicas en este campo. Como la polimerización en emulsión se utilizó previamente en procesos industriales, las teorías propuestas por los investigadores estaban dirigidas principalmente a poner las observaciones industriales en una forma más general y científica. Desafortunadamente, la polimerización en emulsión del estireno y la copolimerización de estireno-butadieno se ajustó fácilmente al esquema cinético simple propuesto por Smith y Ewart (1948), y durante las dos décadas siguientes casi todos los esfuerzos de investigación en el campo intentaron ajustar otros monómeros a esta cinética.

Es bien sabido que la polimerización en emulsión no es solamente otro método de síntesis de polímeros y que la complejidad de interacciones físicas y químicas, debe considerarse antes de intentar controlar el curso de la reacción. La creación y nucleación de partículas por ejemplo, no se explica necesariamente por la presencia o ausencia de micelas, sino que es necesario entender las interacciones de todos los ingredientes presentes. Se deben tomar en cuenta algunas variables tales como las asociaciones o repulsiones hidrofílicas e hidrofóbicas, la polaridad de los monómeros y la estructura química de los surfactantes.

En la actualidad, gran parte de la producción industrial de polímeros se lleva a cabo mediante procesos de polimerización en emulsión. Los

polímeros obtenidos a partir de una emulsión son la base para la fabricación de pinturas acuosas, adhesivos, textiles, papel y artículos imitación de piel. Se sabe que esta tecnología ha sido un arte empírico complejo y que modificaciones en la composición o en el método de síntesis pueden producir cambios significativos en el producto final obtenido a partir de monómeros vinílicos o etílicos. Se pueden producir también un gran número de copolímeros (a partir de mezclas de varios monómeros) con un amplio rango de estructuras y propiedades. Las propiedades finales se ven afectadas enormemente por el método de adición del monómero, la temperatura de la reacción, la elección del iniciador, el emulsificante y el agente de transferencia de cadena.

Las investigaciones en esta área se han incrementado en todo el mundo, y aunque se han publicado numerosos artículos, existe la desventaja de que en ellos se presentan solamente algunos fragmentos del problema y casi nunca se da un panorama general del proceso.

En la actualidad la industria tiende hacia la fabricación de polímeros de especialidad de alto valor agregado. En éstos, son importantes características como brillo, apariencia, resistencia, etc.; las cuales están íntimamente relacionadas con el método y la política de preparación que se usaron para obtener el látex a partir del cual se obtuvo el producto final y que se ven reflejadas en la distribución de pesos moleculares y el peso molecular promedio. Dichos polímeros de especialidad son en su mayoría multipolímeros, en donde la forma de adicionar los monómeros hace a los procesos muy sensibles a fallas (errores humanos, desperfectos del equipo, impureza de los reactivos, etc.).

B.2 CARACTERISTICAS GENERALES Y VENTAJAS DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

Se toma el proceso de polimerización en emulsión debido a que es un proceso muy importante en la manufactura de productos tales como pinturas, adhesivos, plásticos, etc. Es el proceso de polimerización más usado y hasta el momento su desarrollo tecnológico es más bien artesanal, es decir, la producción está regida solamente por conocimientos empíricos de gente que manipula el proceso "a mano". Por otro lado los productos obtenidos por este medio son de un alto valor agregado lo que hace todavía más atractivo su estudio.

Algunas características generales y ventajas de la polimerización en emulsión son las siguientes:

- 1) El proceso consiste en que el monómero y un iniciador soluble están dispersos en agua con la presencia de un surfactante (o agente de emulsión) y bajo una intensa agitación.
- 2) El proceso ocurre mucho más rápido que en la polimerización en bulto o en suspensión.
- 3) Se obtienen productos con alto peso molecular y la tasa de reacción es muy alta.
- 4) El latex se obtiene como una solución coloidal de partículas de polímero (alrededor de 10^{15} part/cm³).

- 1) La viscosidad del producto es baja y es independiente del peso molecular.
- 6) Se tiene un buen control de la temperatura.
- 7) Ligeras modificaciones en la composición de los reactivos o en el método de síntesis producen cambios significativos en el producto final lo cual es crítico comercialmente hablando.
- 8) Las propiedades finales se ven altamente influenciadas por el método de adición del monómero, la temperatura de reacción, la elección del iniciador, surfactante y agentes de transferencia.

Por todo lo descrito anteriormente en los últimos años se han hecho grandes esfuerzos en desarrollar modelos matemáticos para simular la polimerización en emulsión.

B.3 DESCRIPCION DE LA POLIMERIZACION EN EMULSION.

En la polimerización en emulsión se tienen tres fases como se muestra en la figura B.1: Fase acuosa, fase partícula y fase micela. La descripción en la fase acuosa se da mediante balances de materia dentro de la fase. Cabe notar que en dicha fase tenemos presentes diversas especies: radicales libres provenientes de la descomposición de un iniciador soluble en agua, monómero disuelto, cadenas de polímero vivas y muertas de

diferentes tamaños los cuales van desde una unidad monomérica hasta n_c-1 unidades monoméricas donde n_c es el tamaño al cual la cadena excede su solubilidad límite y se precipita saliendo de la fase acuosa y se tienen moléculas de surfactante disueltas. Además se toman en cuenta las interacciones de las especies con otras "fases" presentes las cuales son agregados micelares y las partículas formadas. La formación de partículas se da por dos medios: nucleación homogénea, la cual es debida a que las cadenas en la fase acuosa exceden su tamaño límite y precipitan y nucleación micelar, la cual se debe a la entrada de un radical libre o una cadena polimérica a una micela, lo que provoca la formación de una nueva partícula.

En la fase partícula se tiene que cada una de las partículas actúa

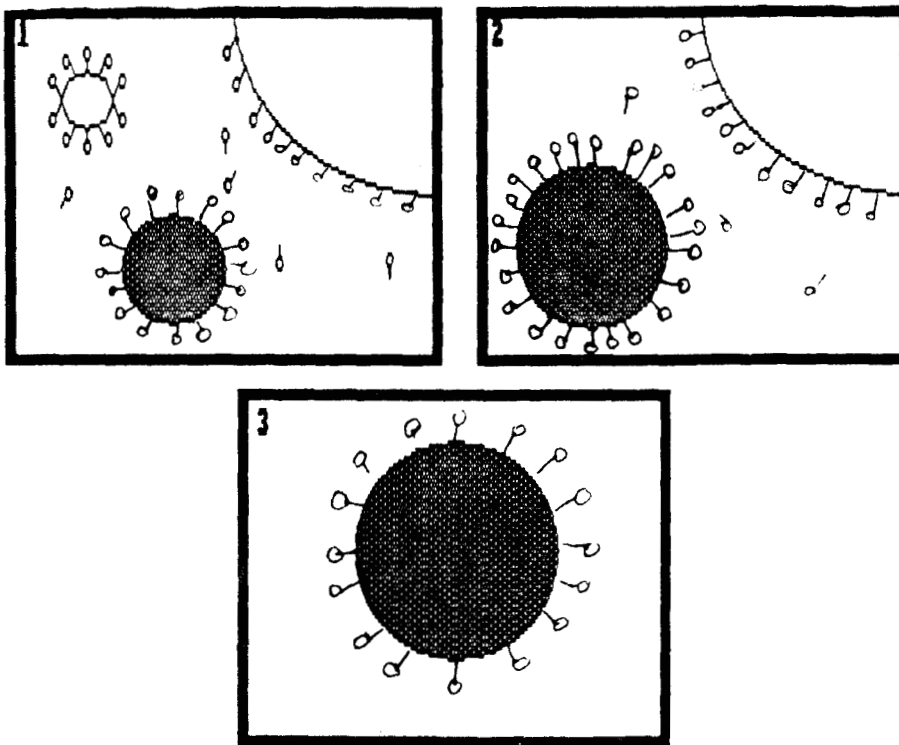


fig B.1 Esquema físico de un reactor de polimerización en emulsión.

como un reactor batch y es aquí donde se tiene realmente la reacción de polimerización, por lo que es de gran importancia la descripción de esta fase para la representación correcta de la polimerización en emulsión. Las partículas en esta clase de polimerización son tan pequeñas que el evento de ruptura no se presenta (debido a que para radios más pequeños se tiene que la tensión interfacial es mayor) y solamente se contemplan eventos de coalescencia. Por otro lado las partículas crecen conforme avanza la reacción de polimerización y se están generando por diversos mecanismos. Por todo lo anterior es importante describir a las partículas mediante un esquema de balance de población.

La polimerización en emulsión requiere de la presencia de surfactante. Al agregar éste en una concentración mayor a la concentración micelar crítica (parámetro que depende del tipo de emulsificante), se forman micelas dispersas, las cuales son agregados de moléculas de surfactante. El tamaño de las micelas puede variar dependiendo del número de moléculas de surfactante que las formen. La descripción del área total expuesta de la fase micelar, es importante para la descripción de la tasa de formación de partículas por lo que quizá es necesario plantear también un balance de población para las micelas.

Como se puede observar se requiere de resolver ecuaciones de balance de población para modelar la polimerización en emulsión.