



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

070785

SOLUCION DE MODELOS EN DIFERENCIAS
MEDIANTE COLOCACION ORTOGONAL

✓ TESIS QUE PRESENTA
JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE

✓ ~~U A M IZTAPALAPA MEXICO~~
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE 1986 ✓

La Barca morena de un pescador,
cansada de bogar,
sobre la playa se puso a rezar:
¡Hazme, Señor,
un puerto en las orillas de este mar!

José Gorostiza

A M I S P A D R E S :

por intentar comprender

este camino.

A los Delectantes de la Poesía.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Jesús Alvarez C. por su valiosa, y no siempre bien ponderada, labor como director de este trabajo.

Al Dr. Marco A. Duran por sus siempre interesantes discusiones acerca del tema, y de algo más.

A los siguientes compañeros de estudio por el apoyo técnico brindado: M. C. Carlos Martínez V., M. C. Daniel Palomares G., Ing. Erick D. Gamas C., M. C. Alberto Soria.

A los Maestros y Compañeros de estudio por crear un ambiente propicio para el estudio y formación profesional.

Al "Judas" por el "apoyo financiero" al inicio de esta aventura.

A mi Familia, por su amor y confianza.

CONTENIDO

Contenido	Pag.
1. Introducción	1
2. El estado del arte	6
2.1 Sistemas de separación por etapas	6
2.1.1 Método de continuificación	6
2.1.2 Método de agregación	7
2.1.3 Reducción de discreto a discreto	8
2.2 Polimerización	10
2.2.1 Integración numérica	11
2.2.2 Funciones generadoras. Transformada Z	12
2.2.3 Método de continuificación	13
2.2.4 Método de los momentos	13
2.3 Sumario	15
3. Planteamiento del problema de aproximación	16
3.1 Aproximación de secuencias	16
3.1.1 Proyección en un subespacio	17
3.1.2 Representación en el subespacio aproximante	18
3.1.3 Construcción de secuencias base ortogonales	21
3.1.4 Método de colocación	24
3.2 Aproximación de secuencias solución de ecuaciones	28
3.3.1 Equivalencia de los problemas de error y de residuo	28
3.2.2 El problema planteado en el residuo	30
3.2.3 Restricciones de frontera	32
3.2.4 Solución en el residuo	33
3.3 Sumario	34
4. Implementación numérica	36
4.1 Generación de polinomios ortogonales	36

4.2	Polinomios de interpolación de Lagrange	33
4.3	Fórmulas de cuadratura Gaussiana	40
4.4	Subrutinas de apoyo	41
5.	Aplicaciones. Caso estático	42
5.1	Sistemas de polimerización	43
5.1.1	Esquemas cinéticos y modelo matemático	44
5.1.2	Modelo continuo	47
5.1.3	Polimerización irreversible	49
5.2	Polimerización reversible	54
5.3	Absorbedor por etapas	57
5.2.1	Modelos de torres de absorción	57
5.2.2	Absorbedor binario	58
5.2.3	Aproximación y valores propios	62
5.3	Sumario	65
6.	Aplicaciones. Caso dinámico	66
6.1	Absorbedor binario	66
6.2	polimerización dinámica en CSTR	68
6.3	Polimerización en un reactor por lotes	71
6.4	Sumario	74
7.	Conclusiones	75
7.1	Conclusiones generales	75
7.2	Sugerencias a trabajos futuros	76
	Apéndices	78
	Bibliografía	86

1. INTRODUCCION

Sistemas descritos por ecuaciones que involucran operadores en diferencias o sumatorio-en diferencias (SD) resultan cuando se modelan procesos de interes en Ingenieria. Por ejemplo, separaciones por etapas, cinéticas de polimerización, trenes de carga, problemas de control óptimo involucrando sistemas discretos en tiempo, etc. En estos casos, los estados del sistema son representados por secuencias con un gran número, finito ó infinito, de elementos. Además, la naturaleza ordenada del vector secuencia sugiere la posibilidad de aproximar los estados de sistema en términos de secuencias base de dimension reducida, que sean adecuadas y fácil de contruir. Desde el punto de vista de modelado, esto significa la posibilidad de tener un modelo con un reducido número de ecuaciones. La utilidad de las metodologias de reducción tiene su justificacion en situaciones donde el proceso es parte de un problema mayusculo, tal como en unidades de simulación, sintesis de procesos, estimacion y control en linea, etc. En estos casos, la disponibilidad de modelos reducidos disminuye el esfuerzo de computo significativamente ó hace manejable problemas, que en su forma original, pueden ser intratables.

Generalmente, los problemas involucrando operadores SD han sido aproximados por operadores integro-diferenciales (ID) [1,2,3,4,5]. Entonces, la version continuificada es tratada con técnicas de aproximación para funciones. Cuando el problema involucra secuencias infinitas, la aproximación continua lleva a ecuaciones definidas en dominios seminfinitos

Hulburt y Katz [6] desarrollaron modelos para poblaciones de partículas los cuales conducen a ecuaciones definidas en dominios semi-infinitos. Estos autores sugirieron polinomios estándar de Laguerre como funciones base para aproximar la distribución de partículas. Subramanian et al. [7] aproximaron la solución de ecuaciones integro-parcial-diferenciales resultantes de modelar poblaciones de células mediante la implementación del método de residuos ponderados (MWR) en un dominio semi-infinito. Las funciones aproximantes fueron funciones estándar de Laguerre, y las funciones de ponderación fueron escogidas con un esquema iterativo. Los autores reportan fallas en la aproximación cuando se implementó como puntos de colocación, los ceros de un polinomio estándar de Laguerre. Es pertinente hacer notar que el dominio de importancia de las funciones aproximantes deberían coincidir con la región del dominio donde la función a aproximar tiene mayor importancia. Una estrategia y resultados semejantes son reportados por Singh et al. [8], los cuales trabajaron en modelos de cristalizadores continuos.

Zeman y Amundson [1, 2] trabajaron con ecuaciones SD que resultan de modelar reactores con cinéticas de polimerización por radicales libres. Debido al elevado número de especies químicas involucradas en la polimerización, la aproximación continua parece ser apropiada. Sin embargo, la metodología debe ser aplicada con precaución ya que puede inducir cambios en la naturaleza del problema.

Tulig et al. [9] resolvieron la versión continuificada de la

polimerización del MMA por medio de la técnica de elemento finito (EF). Saldivar et al. [10, 11] agregaron la estrategia de malla adaptable a la técnica de EF para resolver el mismo problema; estos investigadores obtuvieron mejoras en la aproximación y en esfuerzo de cómputo a los resultados reportados por Tulig et al. [9].

Los resultados disponibles en problemas de polimerización [1, 2, 9, 10] muestran que las distribuciones de cadenas poliméricas son curvas suaves y "bien comportadas". Por esta razón, la aproximación global por polinomios parece ser una estrategia adecuada en este caso.

Por otro lado, el modelado de procesos de separación por etapas (columnas de destilación, absorción, etc.) conduce a operadores en diferencias sobre secuencias finitas. Inicialmente, este problema fue abordado con el método de continuificación [4]; sin embargo, pronto fue abandonado debido a problemas en la conservación de la naturaleza del proceso [12]. Joseph y colaboradores [12 a 14] aplicaron la técnica de colocación ortogonal de Jacobi [15], desarrollada para aproximación de funciones, para atacar problemas de ecuaciones en diferencia. No obstante, el anterior grupo de trabajos conceptualiza el problema en términos de aproximación de funciones. El siguiente paso fue tomado por Stewart et al. [16] al desarrollar una metodología análoga a Jacobi para la aproximación de secuencias; el resultado es la técnica de colocación de Hahn. En ambos casos, los polinomios de aproximación están restringidos por un conjunto de dos parámetros. Sin embargo, la elección de tales parámetros

involucra un proceso de prueba y error para cada problema específico. Recientemente, Martínez [17], desarrolló un algoritmo para la aproximación de perfiles de concentración en columnas de destilación. Los resultados obtenidos superan los reportados por Stewart et al. [16].

La esencia de este trabajo consiste en abordar el problema de aproximación de modelos en diferencias en su estructura original, y desarrollar estrategias de solución en una forma más sistemática. La aplicación es restringida a secuencias solución cuyas gráficas es trazada por una función continua susceptible de aproximación global por polinomios. La idea central es tomar ventaja de la fácil implementación de la técnica de colocación y desarrollar criterios para la construcción de secuencias de aproximación adecuadas a cada problema particular. Para realizar esto, la técnica de colocación es planteada como un problema generalizado de mínimos cuadrados en un espacio de secuencias. Esta conceptualización muestra el papel que juega el peso asignado a la aproximación de la solución en el dominio del operador SD [18], también como su manifestación en un problema equivalente de mínimos cuadrados ponderados para el residuo en el rango del operador. Enseguida esta estructura es usada para sugerir secuencias de funciones de aproximación. El resultado es una metodología, quizás iterativa, para resolver ecuaciones SD . Considerando las secuencias de aproximación, no existen restricciones para las secuencias de ponderación que las definen. Dentro de esta perspectiva, la estrategia de polinomios de Hahn se establece como un caso particular.

desde un punto de vista de esfuerzo computacional, y tomando como referencia la estrategia de Hahn, el trabajo numérico adicional invertido en extender la clase de funciones de aproximación es modesto.

En el capítulo II haremos una revisión de los resultados reportados en la literatura para la aproximación de modelos en diferencias en Ingeniería Química.

En el capítulo III se presenta el planteamiento del problema de aproximación de secuencias en un contexto de mínimos cuadrados ponderados, tanto en el dominio como en el rango del operador. Para el caso lineal, se establece la equivalencia entre tales problemas.

La implementación numérica y las herramientas algorítmicas que sirven de apoyo al desarrollo del trabajo son discutidas en el capítulo IV.

En el capítulo V se ilustra la metodología con problemas lineales y no lineales tomados de procesos de separación por etapas y reactores de polimerización, ambos en estado estacionario. Mientras tanto, en el capítulo VI se extiende la estrategia de solución a casos dinámicos.

Por último, en el capítulo VII se hace una discusión general y se establece un conjunto de conclusiones globales derivadas del trabajo presentado. También se presenta un grupo de recomendaciones para trabajos a futuro.

2. APROXIMACION DE MODELOS EN DIFERENCIAS. EL ESTADO DEL ARTE

En este capítulo haremos una revisión de los principales resultados obtenidos hasta ahora, y reportados en la literatura sobre la aproximación de modelos en diferencias. El objetivo aquí, es tener elementos para llegar a establecer una contrastación entre las metodologías utilizadas hasta ahora y las sugeridas en este trabajo.

2.1 Sistemas de separación por etapas

Los separadores por etapas son operaciones ampliamente utilizados en en la Industria, cuyo fin principal es purificar alguna corriente. Los principales procesos de separación son absorbedores y fraccionadores. El modelado de estas operaciones involucra, en su forma más general, sistemas de ecuaciones diferenciales-en diferencias que en la mayoría de los casos son de naturaleza no lineal. La resolución de este sistema de ecuaciones para el caso de sistemas multicomponentes, involucra un gran número de ellas lo que exige un gran esfuerzo de cómputo. Visto así, es justificable el intento de desarrollar técnicas alternativas que conduzcan a una descripción aceptable del sistema. Entre estas alternativas, los modelos cortos y reducidos han tomado un gran auge en los últimos años.

En esta sección haremos una breve descripción de los métodos reducidos y cortos más conocidos que se han utilizado como alternativa a los modelos estrictos. Martínez [17] hace una descripción más detallada de estos procedimientos de reducción.

2.1.1 Métodos de continuificación

Este método originalmente estudiado por Zeman et al. en sistemas de polimerización, fuè extendido por Rosenbrock et al. [19] y Gould [3] a columnas de destilación. Aquí, el modelo original en diferencias es aproximado mediante un desarrollo en series de Taylor truncado a cierto orden, a un modelo en derivadas parciales. Sin embargo, estos autores no prosiguieron hacia la solución del modelo. Wong et al. [4] y Cho et al. [12] aproximaron modelos de columnas de destilación y absorbedores mediante esta técnica, para luego resolver las ecuaciones resultantes mediante técnicas de colocación para funciones .

Martínez [17] hace un análisis crítico acerca de las ventajas y desventajas de esta técnica. Entre las ventajas podemos mencionar

- i) El modelo continuo exhibe las formas en que se propagan y se disipan las perturbaciones en la columna
- ii) Como las condiciones a la frontera están definidas puntualmente, la dinámica del sistema recae únicamente en el interior de la columna

Las desventajas de este método son

- i) La ecuación en derivadas parciales que resulta, es altamente no lineal. Las no linealidades aparecen no solo en la relación de equilibrio, sino también en las derivadas.
- ii) El modelo continuificado presenta problemas de conservación de la masa.

2.1.2 El método de agregación.

Originalmente propuesto por Dahlquist [20] en columnas de destilación binaria, y posteriormente desarrollado por

Benallou et al. [21]. En este procedimiento se intenta que en el procedimiento de reducción, los parámetros no pierdan su significado físico.

Esencialmente, el método consiste en agrupar conjunto de etapas formando módulos, Los diferentes módulos se conectan por medio de flujos de líquido y vapor, de tal forma que el flujo de vapor que sale del módulo es el mismo que deja su etapa superior. La dinámica de un módulo se asocia con la de una etapa, denominada "etapa sensitiva" [21]. El líquido acumulado en cada módulo es la suma de los acumulados en las etapas que lo conforman.

La ventaja de este método es que puede llegar a ser eficiente numericamente. Sin embargo, el modelo reducido funciona para la parte dinámica y como auxiliar necesita calcular con el modelo completo las relaciones entrada - salida de los módulos a partir de las ecuaciones algebraicas.

La desventaja más seria es que adolece de criterios sistematicos para la elección de los módulos y etapas sensitivas. Stewart [16] menciona que otra desventaja es que no puede ser implementado para sistemas multicomponentes y para Termodinamicas arbitrarias.

2.1.3 Reducción de discreto a discreto

En esta técnica, el objetivo es pasar de un modelo discreto a otro también discreto. Propuesto por Stewart consiste en utilizar la versión análoga de la técnica de colocación ortogonal con polinomios definidos con productos internos discretos. El resultado es la técnica de colocación de Hahn. Este método tiene ventajas sobre los anteriores. Es

sencillo de implementar, preserva la estructura de etapas del sistema, el utilizar polinomios discretos permite calcular la malla de colocación, de manera natural, en un dominio discreto. Sin embargo, tiene la desventaja de que la localización de las raíces depende de un grupo de parámetros cuya determinación se efectúa mediante prueba y error.

Cho et al. [13, 14] presentan un desarrollo muy semejante al de Stewart et al. [16]. Sin embargo ellos utilizan como estrategia de colocación, polinomios ortogonales de Jacobi, que constituyen una herramienta de la aproximación de funciones. Aunque para algunos casos obtienen buenos resultados, se comete un error de conceptualización, ya que el problema original es la aproximación de una secuencia. Aquí también, la localización de la malla es función de un conjunto de parámetros evaluados a prueba y error.

Srivastava et al. [22] comparan la aproximación en absorbedores, entre los polinomios de Hahn y de Jacobi, encontrando que los primeros son mejores. En este trabajo hacen un intento de seleccionar los parámetros de ponderación (α, β) en forma sistemática. Sin embargo, sólo funciona para el caso particular de absorbedores, sin poder extenderse a otros casos.

Martínez [17] es el primero que plantea la reducción como un problema de mínimos cuadrados. Trabajando en columnas de destilación, prueba que polinomios ortogonales definidos a partir de secuencias de ponderación obtenidas a partir del sistema a aproximar (derivadas, radios de curvatura, etc.) conducen a mejores resultados que los obtenidos con

polinomios de Hahn. Además, construyó un algoritmo automático que itera sobre el número de nodos, hasta encontrar la mejor malla de colocación. Hay que mencionar que este autor no establece relación alguna entre el error en la aproximación y el residuo en el operador.

2.2 Sistemas de polimerización

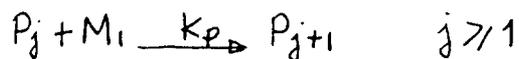
Las diversas técnicas de polimerización son difíciles de clasificar. Platzner [23] sugiere una clasificación dependiendo de cómo el monómero es distribuido en el medio de polimerización. Bajo este criterio se distinguen tres grupos principales: en masa, en emulsión, en suspensión. También las polimerizaciones pueden ser homogéneas y heterogéneas. Otro nivel de clasificación es de acuerdo al tipo de reactor. Por ejemplo, el reactor por lotes es uno donde todos los ingredientes son cargados al principio de la reacción, y ésta procede sobre un período de tiempo. Este mismo reactor puede ser operado como uno de semi-lotes al adicionar el monómero y el iniciador en el curso de la reacción. Reactores continuos, tal como uno de tanque agitado o uno tubular, pueden ser utilizados para polimerización.

El modelado de estos sistemas de polimerización, teóricamente conduce a un conjunto infinito de ecuaciones que, dependiendo del proceso y del tipo de reactor, pueden ser en diferencias o diferenciales en tiempo y en diferencias en espacio.

La naturaleza de las reacciones de polimerización requiere el uso de técnicas matemáticas especiales para resolver el conjunto infinito de ecuaciones diferenciales en

diferencias el cual describe la distribución de cadenas y pesos moleculares. Shinar y Katz[24] y Ray[25] hacen una revisión mas o menos profunda de estos métodos. Aquí solo daremos una breve descripción.

Para ilustrar estos métodos, seguiremos el desarrollo de Ray[25], y consideraremos un mecanismo muy simple de radicales libres con iniciación rápida.



donde P representa el polímero y M el monómero. Haciendo el balance de materia para un reactor por lotes y aplicando un cambio de variable sobre el tiempo del tipo

$$\tau = \int_0^t k_p M dt'$$

nos conduce al sistema de ecuaciones

$$\frac{dP_1}{d\tau} = -P_1 \quad P_1(0) = P_0 \quad (2.1)$$

$$\frac{dP_j}{d\tau} = -(P_j - P_{j-1}) \quad P_j(0) = 0 \quad j > 1 \quad (2.2)$$

Ahora procedamos a discutir las técnicas para la solución de este problema.

2.2.1 Integración numérica

Una aproximación obvia al problema es la integración del conjunto (2.1)-(2.2) para obtener $P(t), M$. Existe un número de aplicaciones con esta opción en una amplia variedad de sistemas de polimerización. Sin embargo solo es aplicable a sistemas en los cuales la longitud de cadena, j , no es muy grande ($j < 100$). En otra forma, su aplicación puede ser numericamente intratable.

2.2.2 Funciones generadoras. Transformada Z

Una alternativa muy usada en polimerización y que puede ser utilizada para obtener la distribución de pesos moleculares (MWR) es la técnica de funciones generadoras.

Consideremos el sistema (2.1)-(2.2). La función generadora para este sistema está definida como

$$G(s, \tau) = \sum_{k=1}^{\infty} s^k P_k(\tau) \quad (2.3)$$

Las ecuaciones para $G(s, \tau)$ en el reactor por lotes para el sistema pueden ser obtenidas al multiplicar cada ecuación por

s^k y sumada sobre k

$$\frac{\partial G(s, \tau)}{\partial \tau} = (s-1) G(s, \tau)$$

cuya solución en series de potencia en s conduce a

$$G(s, \tau) = P_1(0) \frac{\tau^{k-1}}{(k-1)!} \quad k \geq 1 \quad (2.4)$$

comparada con (2.3) uno obtiene

$$P_j(\tau) = P_1(0) \frac{\tau^{j-1}}{(j-1)!} \quad j \geq 1$$

Si se sustituye $s = 1/z$ en (2.3) y (2.4), entonces el método es uno de transformada Z.

Aunque aquí se obtiene una expresión para $P_j(\tau)$, este método tiene la desventaja de que solo es aplicable a esquemas sencillos de polimerización, o en aquellos en los que se pueden hacer simplificaciones más o menos importantes. Además no es aplicable en situaciones no lineales, como en aquellos en los que la cinética es función de la longitud de

cadena (efecto gel).

2.2.3 Aproximación con variable continuificada

En esta técnica, introducida por Zeman y Amundson es ampliamente utilizada en simulación de sistemas de polimerización. Aunque será discutida más adelante, introduciremos algunos conceptos

Si la longitud de cadena media es grande, entonces es posible aproximar las ecuaciones diferenciales-en diferencias a una ecuación diferencial parcial en la variable continua j , al desarrollar $P_{j-1} \sim P(j-1)$ en series de Taylor alrededor de P_j

$$P(j-1) = P(j) - \frac{\partial P(j)}{\partial j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P(j)}{\partial j^2} + O(\Delta j)^3$$

Entonces, si se trunca a segundo orden, (2.1) y (2.2)

conducen a

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial P}{\partial j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial j^2} \quad (2.5)$$

$$P(j,0) = P_{10} \delta(j-1) \quad , \quad \lim_{j \rightarrow \infty} P(j,t) = 0$$

Enseguida, (2.5) puede ser resuelta con una técnica estándar para funciones, ya sea analítica o numéricamente. La desventaja de este método es que puede inducir fenómenos artificiales en el sistema, tal como que se deba requerir condiciones frontera adicionales que pueden ser no fáciles de establecer.

Muchos sistemas han sido tratados por esta técnica y se ha encontrado que la exactitud de la aproximación es dependiente del número de términos retenidos en el desarrollo de Taylor y de la longitud de cadena media.

2.2.4 Método de los momentos

Esta tecnica ha sido ampliamente utilizada para abordar problemas de balances poblacionales. Aquí, la distribución de cadenas de polimeros y la MWR son caracterizados por sus primeros momentos λ_k definidos como

$$\lambda_k(t) = \sum_{j=1}^{\infty} j^k p_j(t) \quad k \geq 0$$

Los primeros momentos ($k = 0, 1, 2$) tienen significado físico, lo que ayuda en el modelado del sistema de polimerización. Por ejemplo λ_0 es la concentración total de polimero, y λ_1 es el número total de unidades de monomero en el polimero. También, la longitud de cadena promedio \bar{J} se puede obtener a partir de estos

$$\bar{J} = \lambda_1 / \lambda_0$$

Una medida de importancia en la caracterización del producto es la polidispersividad, que también puede ser obtenida

$$\sigma = \lambda_2 \lambda_0 / \lambda_1^2$$

La función generadora $G(s, t)$ puede ser usada directamente para generar los momentos de la distribución

$$\lambda_k = \sum_{i=0}^k a_{ki} \left[\frac{\partial^i G(s)}{\partial s^i} \right]_{s=1} \quad ; \quad k \geq 0$$

Para una discusión más completa de este método se puede consultar a Ray [25].

El método es relativamente fácil de implementar. Sin embargo, como en el método de la función generadora, tiene la desventaja de ser solo aplicable a sistemas sencillos. Para sistemas en los cuales fenómenos no-lineales, tal como el

efecto gel, hacen que el la MWR tenga más riqueza estructural, la aplicación de ésta técnica produce la pérdida de información importante, e incluso, su implementación puede ser difícil.

2.3 Sumario

En este capítulo revisamos los diferentes procedimientos de aproximación y reducción de modelos en diferencias resultantes en Ing. Química, que se han propuesto hasta ahora. Además se han expuesto sus principales ventajas y desventajas.

En comparación a lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es desarrollar estrategias de colocación más sistemáticas y fundamentadas que las reportadas en la literatura, que funcionen para secuencias finitas e infinitas susceptibles de aproximación global por polinomios; así como también para situaciones estáticas y dinámicas.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE APROXIMACION

En esta sección trataremos el problema de aproximar una secuencia en un espacio de dimensión M en términos de una representación en un subespacio de dimensión menor N , $N < M$. El objetivo es dual. Primero, establecer la conexión entre el problema de mínimos cuadrados ponderados y la técnica de interpolación de Lagrange. Segundo, preparar el esquema para el problema de aproximar secuencias que son solución de ecuaciones sumatorio-en diferencias (SD). Algunos de los conceptos son ya conocidos y aplicados en la aproximación de funciones por la técnica de colocación [15], éstos son sólo extendidos al caso de secuencias. Conceptos tales como ecuaciones normales relacionados al método de colocación, así como también el análisis de error son tratados.

En el desarrollo nos concretamos a establecer y comentar los conceptos y resultados principales. Para mayores detalles puede consultarse la referencia [18].

3.1 Aproximación de secuencias

Planteemos el problema. Considerar una secuencia dada con M elementos $\{u_i\}_{i=1}^M$, y una base de secuencias de dimensión N , $[b_i]$. Supongamos una representación de u en términos de la base

$$u \sim \sum_{j=1}^N c_j b_j = u^0 \quad (3.1)$$

ya que $N < M$, un error es introducido

$$e = u - u^0 \quad (3.2)$$

Ahora, la bondad de la aproximación es medida de la forma siguiente

$$J = \sum_{j=1}^M w_j e_j^2 \quad (3.3)$$

donde la secuencia de ponderación w_j debe de cumplir con las condiciones de ser positiva y de cuadrado sumable

$$\sum_{j=1}^M w_j^2 < \infty \quad , \quad w_j > 0$$

La secuencia w permite asignar una importancia relativa a los elementos de la secuencia de error. Siguiendo la técnica de mínimos cuadrados, el problema es

$$\text{Min } J \quad \text{s.a.} \quad (3.1) \text{ y } (3.2)$$

3.1.1 Proyección en un subespacio

Definamos un espacio vectorial de trabajo. Sea H un espacio de Hilbert de dimensión M cuyos elementos son secuencias reales de cuadrado sumable

$$H: \left\{ u \mid \sum_{i=1}^M u_i^2 < \infty \right\}$$

H es equipado con el siguiente producto interno, donde la norma es heredada a partir de éste

$$\langle u, v \rangle = \sum_{j=1}^M w_j u_j v_j \quad , \quad \|u\| = \langle u, u \rangle^{1/2} \quad , \quad u, v \in H$$

Para satisfacer la continuidad del producto interno w está también en H . Si M es finito, H es un espacio real euclidiano. Cuando $M = \infty$ H es el conocido espacio de secuencias $\ell_2(1, \infty)$. Es bien sabido [26] que H es completo, esto significa que toda secuencia fundamental en H converge a un límite en H . También, H es separable. En términos de aproximación, esto implica que cualquier secuencia $u \in H$ puede

los coeficientes C_j en (3.1). De ahí, la condición de ortogonalidad toma la forma

$$\langle u - u^0, b_i \rangle = 0 \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (3.7)$$

La sustitución de (3.1) en la condición anterior conduce al conjunto de ecuaciones lineales

$$\underline{A} \underline{c} = \underline{h} \quad , \quad \underline{c}, \underline{h} \in R^N \quad , \quad \underline{A} \in R^{N \times N} \quad (3.8)$$

donde

$$h_i = \langle u, b_i \rangle \quad y \quad a_{ij} = \langle b_i, b_j \rangle \quad (3.9)$$

Este conjunto es conocido en la literatura como ecuaciones normales [27]. Ya que $[b_i]$ es un conjunto independiente, el determinante de A es diferente de cero, y la solución a (3.8) existe y es única

$$\underline{c} = \underline{A}^{-1} \underline{h}$$

El error de proyección viene dado por

$$\|u - u^0\|^2 = \|u\|^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_i c_j \langle b_i, b_j \rangle \quad (3.10)$$

Es bien conocido [27] que si existe error en el cálculo de los elementos de A y h, éste se propagará a los valores del vector c en (3.8). Consideremos δh como el error cometido al calcular h. El error inducido en el vector de coeficientes c está acotado por la desigualdad

$$\|\delta c\|_N \leq \delta_A \frac{\|c\|_N}{\|h\|_N} \|\delta h\|_N \quad (3.11)$$

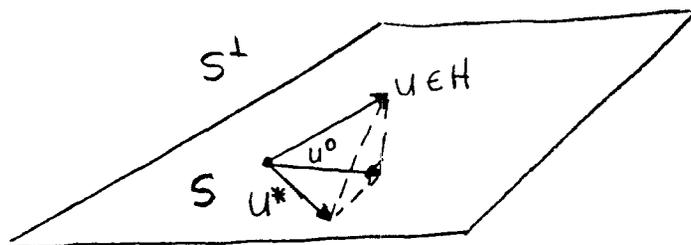
donde δ_A es el número de condición de la matriz A y $\|\cdot\|_N$ es la norma usual en un espacio euclidiano. Ahora denotemos por u^* el valor de u^0 obtenido de las ecuaciones normales

perturbadas. El error en u^0 es dado por

$$u^0 - u^* = \sum_{j=1}^N \delta c_j b_j \quad (3.13)$$

Esta relación muestra que $u^0 - u^*$ está en S ; de ahí que el error global es dado por

$$\|u - u^*\|^2 = \|u - u^0\|^2 + \|u^0 - u^*\|^2 \quad (3.14)$$



Esta desigualdad muestra que (i) El error de proyección depende de la naturaleza y dimensión del espacio aproximante. esto significa que diferentes bases generando el mismo subespacio conducen al mismo error de proyección. esto puede ser tomado como el límite obtenible cuando se resuelve exactamente las ecuaciones normales. (ii) El segundo error $\|u^0 - u^*\|$ depende de la configuración de la matriz A y de los vectores c y d . En otras palabras, depende de la selección particular de la base. (iii) Aunque el uso de grandes dimensiones para S conduce a una reducción del error de proyección (3.13), el uso de bases arbitrarias tiene un efecto negativo en la norma del error global. es bien conocido [28] que bases arbitrarias conducen a valores grandes de κ_A y de $\|C\|_N$.

Al desarrollar (3.13) y combinandolo con (3.11), además haciendo uso de la desigualdad de Schwarz, se obtiene una expresión para el error debido a la perturbación δh

$$\|u^0 - u^*\| \leq \delta_A \alpha \frac{\|c\|_N}{\|h\|_N} \|\delta h\|_N, \quad \alpha = \max |\langle b_i, b_j \rangle| \quad (3.15)$$

3.1.3 Construcción de bases ortogonales

En esta subsección introduciremos una versión aproximada de las ecuaciones normales (3.8). De acuerdo al análisis de error previo, debemos construir una base tal que la cota de la norma del error (3.15) sea lo más pequeña posible.

Primero, el uso de una base ortonormal conduciría a una matriz diagonal A en (3.8) con un número de condición igual a uno.

Segundo, es sabido [28] que bases ortogonales producen coeficientes de expansión pequeños; esto es, a pequeños valores de $\|\delta c\|_N$ en (3.8).

En principio, comenzando con una base arbitraria, sea $b_i = \{b_j^i\}$, es posible construir una ortogonal por medio de un procedimiento de Gram-Schmidt [27]. El procedimiento garantiza que es única, excepto por factores constantes. Sin embargo, en la mayoría de los casos resulta impráctica la aplicación de este método. La idea es planear una relación funcional que aplique las entradas de números cardinales en los valores de entrada de las secuencias base. Realizemos este procedimiento por medio de funciones polinomiales

$$b_j^i = p_{i-1}(j) \quad 1 \leq j \leq M$$

La independencia del conjunto $[p_0, \dots, p_{N-1}]$ asegura la independencia de la base $[b_1, \dots, b_N]$ generada. Si la base construida es ortogonal, ésta debe satisfacer

$$\langle b_i, b_j \rangle = \sum_{k=1}^M W_k P_{i-1}(k) P_{j-1}(k) = \eta_i \delta_{ij} \quad (3.17)$$

Esta formulación nos lleva a una familia de polinomios ortogonales .

Una forma alternativa es generar la base de secuencias en término de polinomios de Lagrange. De acuerdo a (3.1) y a (3.16), las entradas de la secuencia u pueden ser representadas como

$$u_i^0 = U(i) = \sum_{j=1}^N C_j P_{j-1}(i) \quad (3.18)$$

Es importante puntualizar que hay una diferencia conceptual entre u_i^0 y $U(i)$. Mientras $U(i)$ es una correspondencia entre números reales, u es la imagen del argumento i . $U(i)$ e i pueden ser cualquier número real; sin embargo, las salidas están definidas solo para i entero. $U(i)$ es un polinomio de grado $N-1$, con lo que puede ser escrito como una forma de Lagrange

$$u^0(i) = \sum_{j=1}^N u^0(r_j) \lambda_j(i) \quad (3.19)$$

$$\lambda_j(i) = \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{i - r_k}{r_j - r_k}$$

La representación es única. $\{r_k\}$ es el conjunto de los puntos de interpolación. Cuando el conjunto $\{r_k\}$ es escogido en forma arbitraria, es posible aproximar exactamente una secuencia polinomial u^0 de grado menor o igual a $n-1$. Si los puntos de interpolación son escogidos como las raíces de un polinomio

ortogonal de grado N (en el sentido de (3.7)), el conjunto de polinomios de Lagrange es ortogonal

$$\sum_{k=1}^M W_k \lambda_i(k) \lambda_j(k) = \eta_i \delta_{ij}$$

De ahí que una representación para u^0 es

$$u^0 = \sum_{j=1}^N d_j t_j, \quad t_j \in S$$

donde t_j es ahora las secuencias base que genera S . Las entradas de cada secuencia están definidas por

$$t_i = \{t_1^i, t_2^i, \dots, t_M^i\}, \quad t_j^i = \lambda_i(j)$$

y los coeficientes de expansión son

$$d_j = u^0(r_j), \quad r_j \in \{\text{raíces de } P_N(j)\} \quad (3.20)$$

Ahora, para completar el análisis de error, un criterio de error es presentado. Supongamos que para una secuencia dada $u \in H$, y un $\epsilon > 0$, existe una función continua $F(i) \in L_2[1, M)$ tal que

$$\max_i |u_i - F(i)| < \delta \quad (3.21)$$

Entonces, $F(i)$ es aproximada en términos de una fórmula de Lagrange

$$F(i) \sim u^0(i) = \sum_{j=1}^N F(r_j) \lambda_j(i)$$

El error de aproximación es acotado por la siguiente desigualdad

$$|F(i) - u^0(i)| \leq \nu \pi(i) \quad (3.22)$$

$$\gamma = \frac{\text{Max} |F^N(i)|}{N!}$$

$$\pi(i) = \prod_{j=1}^N (i - r_j)$$

Combinando (3.22) y (3.20)

$$|u_i - u_i^0| \leq \delta + \gamma \pi(i) \quad (3.22)$$

donde δ mide el grado de dificultad para pasar una función continua a través de la gráfica (u_i^0, i) . La desigualdad manifiesta que el error de aproximación depende también de la selección de los puntos de interpolación y de la "suavidad" de la función continua $F(i)$ que traza la gráfica (u_i^0, i) .

3.1.4 El método de colocación

En esta subsección, una fórmula de cuadratura gaussiana para sumas es utilizada para obtener una versión aproximada de las ecuaciones normales. En esta parte el análisis de error [28] es utilizado para disminuir la propagación de error. El procedimiento conduce al método de colocación.

Suponga que la base ortogonal de dimensión N que genera S es construida utilizando (3.16). Si las sumas involucradas en la relación de ortogonalidad (3.7) son aproximadas por una fórmula de cuadratura de tamaño N , se obtiene

$$\langle u - u^0, b_i \rangle = \sum_{j=1}^N \omega_j (u_{r_j} - u_{r_j}^0) b_{r_j} + \delta h_i = 0$$

donde ω_j son los pesos de cuadratura, y δh son los errores de cuadratura. En este caso la fórmula aproxima exactamente sumas con sumandos, $(u_k - u_k^0) b_k^i$, aproximables por un

polinomio de grado menor o igual a $N - 1$. Sustituyendo (3.1) en la anterior ecuación resulta una versión aproximada de las ecuaciones normales (3.8). En este caso

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^N \omega_k P_{i-1}(r_k) P_{j-1}(r_k), \quad h_i = \sum_{k=1}^N \omega_k U(r_k) P_{i-1}(r_k) \quad (3.23)$$

El error $\|\delta h\|_N$ en (3.12) puede ser reducido significativamente si los puntos de cuadratura son escogidos como raíces de $p_N(i)$. En tal situación, la fórmula es exacta para sumandos generados por polinomios de grado menor o igual a $2N - 1$. Sin embargo, existe un detalle: la secuencia u esta solamente definida para argumentos enteros. Así que introduciremos una aproximación adicional. Sea $U(r_k)$ algun valor estimado de la secuencia en términos de los elementos u_i ; esto introduce un pequeño error. Finalmente, si consideramos que u puede ser aproximado por un polinomio de grado $N - 1$, obtenemos

$$a_{ij} = \langle b_i, b_j \rangle, \quad h_i = \langle u, b_i \rangle, \quad b_i = [P_i(1), \dots, P_i(M)]$$

$[b_i]$ es ortogonal y podemos resolver para el vector de coeficientes

$$c_i = \frac{\langle u, b_i \rangle}{\|b_i\|^2} \quad (3.24)$$

El error por la aproximación es acotado por (3.12)

$$\|\delta c\|_N \leq \gamma_A \frac{\|c\|_N}{\|h\|_N} \|\delta h\|_N \quad (3.25)$$

donde

$$\gamma_A = \frac{\text{Max } \|b_i\|^2}{\text{Min } \|b_i\|^2}, \quad \|c\|_N = \left[\sum_{j=1}^M \frac{\langle u, b_j \rangle^2}{\|b_j\|^4} \right]^{1/2}$$

$$\|h\|_N = \left[\sum_{j=1}^M \langle u, b_j \rangle^2 \right]^{1/2}$$

y el error (3.15) viene acotado por

$$\|u^0 - u^*\|^2 \leq \gamma_A \alpha \frac{\|C\|_N}{\|h\|_N} \| \delta h \|_N, \quad \alpha = \text{Max} \|b_i\|^2 \quad (3.26)$$

Ahora tomemos el valor calculado de los coeficientes (3.24) y escribamoslo como sigue

$$\langle u, b_i \rangle = C_i \langle b_i, b_i \rangle = \sum_{k=1}^N C_k \langle b_i, b_k \rangle$$

Ahora aproximemos con una fórmula gaussiana

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \omega_j U(r_j) P_{i-1}(r_j) &= \sum_{k=1}^N C_k \sum_{j=1}^N \omega_j P_{i-1}(r_k) P_{k-1}(r_k) \\ &= \sum_{k=1}^N \omega_j \left[\sum_{k=1}^N C_k P_{k-1}(r_k) \right] P_{i-1}(r_k) \end{aligned}$$

Comparando la primera y la última expresión obtenemos

$$U(r_j) = \sum_{k=1}^N C_k P_{k-1}(r_k), \quad j=1, \dots, N$$

Esta representación corresponde a la versión para secuencias del método de colocación ortogonal. En términos de la notación introducida en (3.19), la condición de colocación es

$$E(r_k) = U(r_k) - u^0(r_k) \quad k=1, \dots, N \quad (3.27)$$

donde $E(\cdot)$ es una aproximación de la secuencia de error (3.4) para evaluar su valor en los puntos de colocación.

Recíprocamente, comenzando desde la condición (3.17) se obtienen los mismos coeficientes de expansión como en (3.24).

Si se usa como base ortogonal la secuencia generada por polinomios de Lagrange, obtenemos las siguientes ecuaciones normales

$$a_{ij} = \omega_i \delta_{ij} \quad , \quad h_i = \omega_i U(r_i)$$

de ahí que los coeficientes de expansión (3.21) son

$$d_j = U(r_j) \tag{4.28}$$

El error inducido en estos coeficientes está acotado por (3.12).

3.2 Aproximación de secuencias en operadores

En la anterior sección el problema de aproximar una secuencia dada fue tratado. Es clara la importancia de la secuencia de ponderación en la estrategia de aproximación. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones la secuencia a ser aproximada no está dada explícitamente; en lugar de esto, resulta como una variable dependiente satisfaciendo una ecuación sumatorio-en diferencias. En esta sección establecemos la relación entre el problema de aproximación de la secuencia de residuo y el problema de aproximación de la secuencia solución. El desarrollo es hecho principalmente para operadores lineales. En ambas formas, provee un esquema para entender y resolver el caso no-lineal, y también sugiere estrategias para tratar los casos no-lineales.

3.2.1 Los problemas del error y del residuo, y su equivalencia

Considere la siguiente ecuación

$$Lu = f, \quad u, f \in H \quad (3.30)$$

donde L es un operador lineal sumatorio en diferencias definido sobre el dominio $D_L \in H$. El operador produce salidas en el rango $R_L \in H$. Si L es uno a uno, acotado por debajo, y si f está en el complemento ortogonal del operador adjunto L , entonces, existe una solución única a (3.30). Supongamos que esta solución, u , está dada; de ahí el problema de aproximación es

$$\text{Min}_{u^0} \langle e, w e \rangle \quad \text{s.a.} \quad e = u - u^0 \quad (3.31)$$

y la solución a este problema está caracterizado por la condición

$$e \in S_D^\perp$$

Ya que u no es conocido, el problema debe ser planteado en términos de la ecuación del residuo. Este residuo es generado después de sustituir un vector aproximante $\bar{u} \in S_D$, esto es,

$$e = f - L\bar{u}$$

En este caso el problema de aproximación es

$$\text{Min}_{\bar{u}} \langle e, \Omega e \rangle \quad \text{s.a.} \quad e = f - L\bar{u} \quad (3.32)$$

El siguiente teorema caracteriza la relación entre el problema en el error y el residuo (prueba en Alvarez et al.)

Teorema: Sea W y Ω en (2.32) y (2.31) respectivamente, dos operadores positivos autoadjuntos; entonces

i) (3.31) y (3.32) tienen la misma solución, esto es, $u^o = \bar{u}$, si y sólo si $\Omega = \bar{L}' W \bar{L}$. \bar{L} es el adjunto de L .

ii) Sea $[b_i]$ una base que genera a S_D , $[q_i]$ a S_R . Entonces $u^o \in S$ y $\bar{f} \in S_R$ pueden ser representados como sigue

$$u^o = \sum_{i=1}^N c_i b_i \quad c_i = \frac{\langle u, W \hat{b}_i \rangle}{\langle b_i, \hat{b}_i \rangle} \quad (3.33)$$

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N d_i q_i \quad d_i = \frac{\langle f, \Omega \hat{q}_i \rangle}{\langle q_i, \hat{q}_i \rangle} \quad (3.34)$$

donde $\hat{}$ denota los elementos base recíproca.

Habiendo probado que Ω y W están relacionados como en (i),

$c_i = d_i$ si y sólo si

$$g_i = L b_i$$

La norma del error de proyección y computación están caracterizadas por el siguiente corolario

Corolario: Sea $\|u^0\|_D^2 = \langle u^0, W u^0 \rangle$ y $\|f^0\|_R^2 = \langle f^0, \Omega f^0 \rangle$ con $f^0 = L u^0$. u^* y f^* denotan los valores calculados de u^0 y f^0 después de resolver las ecuaciones normales. Si (3.30) y (3.31) son equivalentes, entonces

$$\begin{aligned} \text{i)} \quad \|u - u^*\|_D^2 &= \|u - u^0\|_D^2 + \|u^0 - u^*\|_D^2 \\ \|f - f^*\|_R^2 &= \|f - f^0\|_R^2 + \|f^0 - f^*\|_R^2 \end{aligned} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} \text{ii)} \quad \|u - u^0\|_D &= \|f - f^0\|_R \\ \|u^0 - u^*\|_D &= \|f^0 - f^*\|_R \\ \|u - u^*\|_D &= \|f - f^*\|_R \end{aligned} \quad (3.36)$$

iii) $[b_i]$ es W -ortogonal si y solo si $[g_i]$ es Ω -ortogonal

Los anteriores resultados muestran que es posible plantear el problema del error en el rango. El corolario anterior establece que la norma del error en el residuo está conectada con la norma del error de la solución.

3.2.2 El problema planteado en el residuo

La anterior subsección mostró el procedimiento para establecer el problema equivalente de mínimos cuadrados en el residuo. El desarrollo implica la disponibilidad de dos bases, una para generar el dominio y otra para el rango.

Ahora, la base en el rango es utilizada para generar el subespacio aproximante, tanto en el dominio como en el rango

Considere el problema

$$\text{Min } \langle \epsilon, \Omega \epsilon \rangle \quad \text{s. a.} \quad \epsilon = f - Lu^o \quad (3.37)$$

$$u^o = \sum_{i=1}^N d_i g_i \quad (3.38)$$

Si las secuencias base, $[g_i]$, es generada por medio de una fórmula como en (3.19), $[g_i]$ también generará el subespacio aproximante en el dominio; entonces, el mismo error de proyección es obtenido.

Ahora, investiguemos desde el punto de vista de la aproximación a las ecuaciones normales, el efecto de tener sólo una base. La condición necesaria y suficiente para caracterizar la solución de (3.37) está dada por (3.6)

$$\langle \epsilon, \Omega g_i \rangle = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.39)$$

La representación de f en S es

$$f \sim f^o = \sum_{i=1}^N c_i g_i$$

La norma del error inducido en los coeficientes de expansión por aproximación en las ecuaciones normales (3.8) está acotado por la desigualdad (3.11)

$$\| \delta c \|_N \leq \gamma_A \| c \|_N \| \delta h \|_N / \| h \|_N \quad (3.40)$$

donde

$$c_i = \langle f, \Omega g_i \rangle / \| g_i \|^2 \quad ; \quad h_i = \langle f, \Omega g_i \rangle$$

$$\gamma_A = \beta^o / \beta_0 \quad ; \quad \beta^o = \text{Max}_i \| g_i \|_R^2 \quad ; \quad \beta_0 = \text{Min}_i \| g_i \|_R^2$$

La substitución de (3.38) conduce al sistema de ecuaciones lineales

$$Gd = h, \quad d, h \in \mathbb{R}^N \quad G \in \mathbb{R}^{N \times N} \quad (3.41)$$

donde $g_{ij} = \langle Lq_i, \Omega q_j \rangle$

En este caso, el error inducido en el vector de coeficientes está acotado por

$$\|\delta d\|_N \leq \delta_G \|d\|_N \|\delta h\|_N / \|h\|_N \quad (3.42)$$

donde $\delta_G = \|G\|_N / \|G^{-1}\|_N$

Los errores δh_i están relacionados a los errores δc_i por la desigualdad

$$\|\delta h\|_N \leq \beta^0 \|\delta c\|_N$$

Esta relación permite relacionar la desigualdad (3.42) y (3.40) para obtener

$$\|\delta d\|_N \leq \delta_G \beta^0 \|d\|_N \|\delta c\|_N / \|h\|_N \quad (3.43)$$

En resumen, cuando solamente la base del rango es utilizada, se obtiene el mismo error de proyección. Sin embargo, un precio es pagado en el error por usar una versión aproximada de las ecuaciones normales. Esto puede verse en la desigualdad (3.43), el error en el vector de coeficientes, es más grande. La matriz G en (3.41) no es diagonal. Con esto, existe un efecto negativo en la norma del error global, $\|d - P^0 d\|_N$, obtenible con esta aproximación.

3.2.3 Restricciones de frontera

Cuando la secuencia a aproximar satisface restricciones en las fronteras, el método de colocación interior es usado.

Esto es, las condiciones frontera son satisfechas exactamente y, la secuencia es aproximada en el interior del dominio. Como en la aproximación de funciones [12], la esencia del método se conserva en la misma forma. Los puntos de colocación interior N_I son obtenidos como se indicó en la sección 3.2.2 y, los puntos frontera N_B son incluidos en el esquema de interpolación. De ahí que la colocación interior nos conduce N_I ecuaciones, y las condiciones frontera a N_B ecuaciones. Ya que las fronteras no coinciden con las abscisas de cuadratura gaussiana, la capacidad de aproximación es disminuida ligeramente. La cuadratura será solamente exacta para sumatorias con una representación polinomial hasta un grado de $2N_I - 1 + N_B$. Además, la base generada con los polinomios interpolantes de Lagrange (3.19) retiene, en cierta extensión, propiedades de la base ortogonal. Por ejemplo, los coeficientes de expansión (3.24) pueden ser también obtenidos a partir de un sistema diagonal.

3.3.4 Solución en el residuo

En general, el problema en el residuo involucra un producto interior de la forma

$$\langle \epsilon, \Omega \epsilon \rangle = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^M \omega_{ij} \epsilon_i \epsilon_j$$

La secuencia doble ω_{ij} es calculada en términos de las dobles secuencias doble $[q_{ij}]$ y $[\bar{q}_{ij}]$, que son secuencias kernel de sumas paralelas a las funciones de Green para la representación sumatoria de L^1 y \bar{L}^1 , respectivamente. Si $V_i = \{q_{i1}, \dots, q_{iM}\}$ y $\bar{V}_i = \{\bar{q}_{i1}, \dots, \bar{q}_{iM}\}$ denotan la secuencia de respuesta a errores en el sistema y su adjunto a una

entrada unitaria en el residuo ($\epsilon_i = 1, \epsilon_j = 0, i \neq j$) respectivamente, los pesos en el residuo pueden ser escritos como $w_{ij} = \langle \bar{v}_i, W v_j \rangle$.

El uso de bases ortogonales, como las desarrolladas en la sección 3.2, el producto interno en el residuo solo involucra una sumatoria. Ya que Ω es un operador autoadjunto, positivo definido, tomemos como una aproximación la traza del operador para definir el producto interno. El problema (3.37) se puede escribir como

$$\text{Min}_{d_i} \langle \epsilon, D \epsilon \rangle$$

donde $D = \text{diag} [L^{-1} W L^{-1}]$

$$\langle \epsilon, D \epsilon \rangle = \sum_{i=1}^M w_i \epsilon_i^2$$

Aquí

$$w_i = \sum_{j=1}^M w_j q_{ji}^2$$

Ahora, las ecuaciones son satisfechas en las raíces de un polinomio D-ortogonal. Sin embargo, hemos considerado que los pesos del error en el dominio, w , han sido dados. Aquí, la cota del error local obtenida a partir de análisis de interpolación puede ser aplicada. Como se menciona, W podría estar dada en términos del valor de cierta derivada de una función continua, aproximación a u .

3.3 Sumario

Como conclusión, los desarrollos en éste capítulo han mostrado la conexión entre la aproximación de secuencias y la minimización del residuo en una aproximación con restricciones operacionales. El tratamiento mostró que, en

principio, la estrategia para seleccionar las funciones aproximantes para el problema en el residuo debe incorporar información acerca de la secuencia a ser aproximada, también como la relación entre el error y el residuo. Para problemas no-lineales, este procedimiento debería ser válido para una linealización alrededor de la solución. Para los objetivos de este trabajo, las observaciones anteriores son tomadas como validación y motivación para generar esquemas simples de aproximación.

4. IMPLEMENTACION NUMERICA

En esta sección los aspectos numéricos involucrados en la implementación de la estrategia de colocación para secuencias son presentados. Específicamente, generación de polinomios ortogonales, polinomios de interpolación de Lagrange, fórmulas de cuadratura y subrutinas de apoyo son consideradas.

4.1 Generación de polinomios ortogonales.

Consideremos una fórmula de polinomios definidos por una secuencia de ponderación, $W \in H$, arbitraria; en forma tal que cumplan la condición de ortogonalidad

$$\langle j^k, P_{N-1}(j) \rangle = \sum_{j=1}^M W_j j^k P_{N-1}(j) = 0 \quad (4.1)$$

$k < N-1$

Desde el punto de vista numérico la forma más conveniente para generar la familia de polinomios ortogonales es aprovechando que éstos satisfacen una fórmula recursiva de tres términos [27]

$$P_{i+1}(j) = A_i (j - B_i) P_i(j) - C_i P_{i-1}(j) \quad (4.2)$$

donde

$$A_i = \alpha_{i+1} / \alpha_i$$

$$B_i = \langle j P_i(j), P_i(j) \rangle / S_i \quad (4.3)$$

$$C_i = \begin{cases} \text{Arbitrario} & i = 0 \\ A_i S_i / A_{i-1} S_{i-1} & i > 0 \end{cases}$$

generalmente, el coeficiente líder α_i es escogido igual a uno para todo i ; con lo que el primer coeficiente de recursión A_i es igual a la unidad

$A_i = 1$ para todo i

El conjunto de coeficientes A, B, C definen exactamente la familia de polinomios ortogonales

La recursión es inicializada tomando $p_{-1}(j) = 0$ y $p_0(j) = 1$. Una vez que la secuencia de ponderación w es dada, los coeficientes de recursión $B_i, C_i, i=1, 2, \dots, N-1$, pueden ser calculados y almacenados. Para secuencias finitas de tamaño razonable, las sumas requeridas por el producto interno son completamente evaluadas. Sin embargo, para secuencias muy grandes ($M > 250$), es conveniente aproximar los productos internos con sumas económicas compuestas. Estas constituyen el análogo para sumas de las reglas compuestas para integración (rectángulo, punto medio, Simpson, etc.). En nuestro caso utilizamos una regla de punto medio (Apendice A). Los polinomios ortogonales de Hahn pueden ser obtenidos como un caso particular si la siguiente secuencia de ponderación es alimentada al algoritmo

$$w_j = \binom{\alpha + j - 1}{j - 1} \binom{\beta + M - j}{M - j} \quad \alpha, \beta \geq -1$$

Para este caso, existen expresiones analíticas para los coeficientes de recursión; sin embargo, su evaluación numérica implica solo un pequeño esfuerzo de computo. Dentro del contexto del esfuerzo total aplicado a la solución, el computo adicional es insignificante.

La estrategia para evaluar las raíces de $p_N(j)$ es esencialmente la misma que la utilizada en la técnica de colocación estándar para ecuaciones diferenciales [12]. Las raíces son evaluadas, de izquierda a derecha, con un

algoritmo de Newton-Raphson con deflación (Apendice B). En el caso de tener condiciones frontera, las abscisas de las fronteras son incorporadas al esquema de interpolación. Si designamos por N el número de condiciones frontera, entonces el esquema de interpolación será de grado $NT = N_I + N_B$. Para el caso de problemas de valor inicial $N_B = 1$ y para problemas de valores a la frontera $N_B = 2$, generalmente.

Para minimizar errores debidos a abscisas no escalonadas, los cálculos computacionales fueron hechos escalando la variable j en u_j . Para secuencias finitas, el dominio fue $[0,1]$. Para secuencias infinitas, una cota basada en estimaciones físicas fue hecha. En la mayoría de los casos el dominio de interés correspondió a dominios escalados de $[0,100]$. Debemos remarcar que el escalamiento fue hecho sólo para propósitos numéricos, y, las secuencias generadas permanecieron en su dimensión original M . En el apendice C se muestra un diagrama de flujo que indica la secuencia de cálculo de polinomios ortogonales.

4.2 Polinomios de interpolación de Lagrange.

A lo largo de este trabajo, el esquema de interpolación utilizado es de la forma de Lagrange. Las funciones base se definen como

$$l_i(j) = \prod_{\substack{K=1 \\ K \neq i}}^{NT} \frac{j - r_K}{r_i - r_K} \quad (4.4)$$

donde $\{r_K\}$ es la malla de interpolación.

Una forma alternativa para calcular los polinomios interpolantes viene dada por la expresión

$$l_i(j) = \frac{P_{NT}(j)}{P'_{NT}(r_i)} \frac{1}{(j-r_i)} \quad (4.5)$$

donde P'_{NT} es la derivada del polinomio de aproximación.

Aunque la forma (4.4) es equivalente a (4.5), desde el punto de vista numérico, ésta es más fácil de implementar ya que exige menos operaciones.

Cuando se trabaja con un operador diferencial o con una versión continuificada de un operador en diferencias, uno debe contar con expresiones para las derivadas de los polinomios interpolantes, $l_i^{(k)}(j)$, en los puntos de colocación. Otra vez, esto se hace aprovechando una fórmula de recurrencia

$$l_i^{(k-1)}(j) = \frac{1}{k} \frac{P_{NT}^{(k)}(j)}{P'_{NT}(r_i)} \quad (4.6)$$

$$l_i^{(k)}(j) = \frac{1}{j-r_i} \left[\frac{P_{NT}^{(k)}(j)}{P'_{NT}(r_i)} - k l_i^{(k-1)}(j) \right]$$

Para la mayoría de las aplicaciones, los valores más importantes son la primera y la segunda derivadas calculadas en los puntos de colocación $\{r_i\}$ (Apendice C).

Para un tratamiento directo de operadores en diferencia, lo anterior no es necesario; uno sólo debe evaluar diferencias de polinomios interpolantes de la forma

$$l_i(j) - l_i(j \pm 1) = \Delta l_i \quad (4.7)$$

Esto puede ser hecho por medio de la ecuación (4.5). Para la mayoría de los ejemplos de aplicación ($j \leq 10^5$) una aritmética computacional de 16 dígitos (HP-3000) puede manejar éstas

diferencias con suficiente exactitud.

4.3 Fórmulas de cuadratura Gaussiana

Cuando se trabaja con ecuaciones sumatorio- en diferencias(SD) o con ecuaciones integro-diferenciales(ID) es necesario evaluar funciones de sumas o de integrales, respectivamente. En éste trabajo, ambos casos fueron aproximados por medio de cuadraturas Gaussianas

$$\int_a^b W(x) f(x) dx \sim \sum_{k=1}^{NT} A_k f(r_k) \quad (4.8)$$

$$\sum_{j=1}^M W_j f_j \sim \sum_{j=1}^{NT} A_k F(r_k) \quad (4.9)$$

donde A_k son los pesos de cuadratura y F denota la extensión a argumento continuo de la secuencia arbitraria f_j .

Aquí, usamos como puntos de cuadratura r_j , los puntos de colocación, excluyendo los puntos frontera; que como se discutió en secciones anteriores, son las raíces de un polinomio ortogonal(en el sentido de W) de grado $N - 1$. Se puede demostrar[29] que (4.8) es exacta cuando $f(x)$ es un polinomio de grado $2N - 1$, y que (4.9) es exacta para toda secuencia cuya gráfica (f_j, j) puede ser trazada por un polinomio de grado $2N - 1$ (apendice D)

Para el caso de integrales (4.8), tanto con límites finitos(cuadraturas de Jacobi, Legendre) como para infinitos(cuadraturas de Laguerre, Hermite) existen expresiones analíticas para los pesos de cuadratura. Sin embargo, para sumas (4.9) fué necesario evaluarlos numéricamente con una expresión de la forma(Apendice D)

$$A_k = \sum_{j=1}^M W_j l_k(j) \quad (4.10)$$

donde l_k son los polinomios interpolantes de Lagrange de orden N . Otra vez, para secuencias grandes ($M > 250$), los anteriores pesos fueron calculados por medio de reglas compuestas para sumas (punto medio).

Para problemas de polimerización, se requiere calcular los momentos de la distribución de cadenas. En éste caso, una fórmula como en (4.7) es aplicada. Para el n -avo momento

$$\lambda_n = \sum_{j=1}^M j^n f_j$$

los pesos de cuadratura se definen como

$$A_{k,n} = \sum_{j=1}^M W_j j^n l_k(j)$$

4.4 Subrutinas de apoyo

La discretización de ecuaciones por el método de colocación ortogonal conduce, en el caso dinámico, a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de valor inicial, mientras que, en el caso estacionario a un sistema de ecuaciones algebraicas lineales o no-lineales.

Para sistemas de ecuaciones algebraicas lineales se utilizó un método de eliminación Gaussiana para invertir las matrices [30]. En la mayoría de los casos, la matriz a invertir era densa y de dimensión no mayor a doce.

Sistemas de ecuaciones algebraicas no-lineales se resolvieron por medio de la subrutina Hybrid de la biblioteca del IIMAS-UNAM [31]. Este código utiliza un método

de linealización de cuasi-Newton, con actualización tipo Broyden y búsqueda de paso tipo Podwell[32]. Las tolerancias asignadas en este método fueron del orden de 10^{-5} - 10^{-8} .

Un Runge-Kutta de 4/5 orden de paso variable, también de la biblioteca del IIMAS[31], se utilizó para integrar los problemas diferenciales de valor inicial. Las tolerancias asignadas a este método fueron del orden de 10^{-5} - 10^{-6} , en la mayoría de los casos.

5. APLICACIONES. CASO ESTÁTICO

En secciones anteriores se estableció una metodología para la aproximación de secuencias que satisfacen una ecuación SD. Se estudió la influencia de la secuencia de ponderación, tanto en el problema de aproximación planteado en el dominio como en el rango. Con el fin de validar tal metodología, en este capítulo se aplica a modelos discretos, la mayoría lineales, en estado estacionario. En base a los resultados se generan estrategias de solución para casos no-lineales dinámicos.

5.1 Sistemas de polimerización

La descripción de la distribución de cadenas de polímeros es un problema de importancia en Ingeniería Química. Estas distribuciones resultan de la solución de modelos descritos por ecuaciones en diferencias que en la mayoría de los casos son lineales; sin embargo, algunos sistemas de polimerización tal como el MMA, PVC, etc., presentan fenómenos de difusión que inducen no linealidades importantes. Cuando se trabaja con un esquema de simulación y/o control se hace imperante contar con un modelo aproximado el cual describa satisfactoriamente dicha distribución para, a partir de ésta, estimar propiedades de importancia comercial del producto final (dispersividad, peso molecular, etc.) y estados del sistema para el control de la reacción. Este problema de solución de esquema de polimerización ha sido abordado por varios investigadores. Liu y Amundson [33] resuelven el modelo completo sin ocuparse de la reducción, aunque la descripción obtenida es buena, exige un gran

esfuerzo de computo. Los métodos de las funciones generadoras y la transformada Z han sido revisados por Ray [25]; éstos métodos tienen la desventaja de ser aplicables a mecanismos de reacción sencillos o cuando se hacen simplificaciones importantes al modelo. El método de los momentos es ampliamente utilizado para sistemas de polimerización. Aquí se renuncia a la descripción completa de la distribución y se trabaja solo con los primeros momentos de ésta. El procedimiento sólo es válido para cierta familia de sistemas y aplicaciones; por ejemplo en procesos en los que posibles complicaciones de la distribución tenga poco impacto en el producto que se desea obtener. Zeman y Amundson [1,2] introdujeron la continuificación en sistemas de polimerización. Aquí, el modelo en diferencias es transformado a un modelo de variable continua por medio de un desarrollo en series de Taylor. Recientemente Tirrel et al. resolvieron la versión continuificada del modelo de polimerización del MMA con técnicas de elemento finito. Saldívar [10] sobre el mismo sistema aplicó EF con malla adaptable reportando ahorros de hasta el 60% en los tiempos de cómputo.

De lo anterior, podemos observar que en polimerización la descripción de la distribución de cadenas se hace a partir de modelos simplificados o con estrategias de aproximación que exigen mayor esfuerzo de computo. En esta sección aplicaremos estrategias de aproximación polinomial desarrolladas en el capítulo a procesos de polimerización.

5.1.1 Esquema cinético y modelo matemático

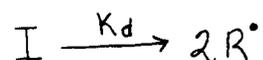
Enfocaremos nuestro análisis a procesos de polimerización via radicales libres, en masa o en solución, efectuados en reactores operados en forma intermitente o continua.

Cuando la polimerización se lleva a cabo por radicales libres se pueden distinguir varias etapas de reacción.

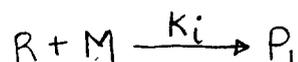
a) Iniciación.

Un compuesto orgánico, generalmente un peróxido, añadido en muy pequeña cantidad al monómero, sufre una reacción de descomposición generando dos especies muy activas que desencadenan la polimerización. Esta etapa consta de dos pasos

-Descomposición del iniciador



-Reacción del radical primario R con monómero



b) Propagación

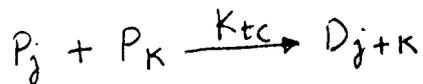
En esta etapa una cadena activa de tamaño j reacciona con monómero incrementando en uno su longitud



c) Terminación

Finalmente, dos cadenas activas de longitud j y k respectivamente, reaccionan desactivándose y proporcionando polímero estable D. Existen dos tipos de terminación

-Combinación



-Desproporción



Las reacciones de polimerización tienen la característica de que a altas conversiones, se presenta el llamado efecto gel o Tommsdorf. Aquí, debido a que el polímero tiene viscosidad mayor que el monómero, la reacción de terminación se ve afectada negativamente; esto hace que la reacción de propagación se vea favorecida liberando una gran cantidad de calor. Todo esto se traduce en una funcionalidad de las constantes cinéticas con la longitud de cadena y la conversión [34]

$$K_p = K_p(i, j, X) \quad K_t = K_t(i, j, X)$$

El modelado de reactores de polimerización se basa en sendos balances poblacionales para cada especie química presente en la reacción, lo que conduce a las siguientes expresiones

Descomposición de iniciador

$$\frac{dI}{dt} = -K_d I \quad (5.1)$$

Radicales primarios

$$\frac{dR}{dt} = 2f K_d I - K_i R M \quad (5.2)$$

Consumo de monómero

$$\frac{dM}{dt} = -K_i R M - K_p M \sum_{k=1}^{\infty} P_k \quad (5.3)$$

Radicales poliméricos de longitud 1.

$$\frac{dP_1}{dt} = K_i R M - K_p P_1 M - P_1 \sum_{k=1}^{\infty} K_t P_k \quad (5.4)$$

Radicales de longitud j

$$\frac{dP_j}{dt} = K_p M (P_{j-1} - P_j) - P_j \sum_{k=1}^{\infty} K_t P_k \quad (5.5)$$

Polímero estable o "muerto" de longitud j

$$\frac{dD_j}{dt} = P_j \sum_{k=1}^{\infty} K_{td} P_k + \sum_{i=1}^k P_i \sum K_{tc} P_k$$

Este sistema de ecuaciones está formado por ecuaciones diferenciales en tiempo (problema de valores iniciales), sumatorio en diferencias (problema de valores en los extremos). La solución se dificulta especialmente por que, como ya se dijo, para algunos sistemas a altas conversiones de monómero la constante de terminación, k_t , toma funcionalidades complicadas con la longitud de cadena [34]. Si la terminación fuese independiente de la longitud de cadena, las ecuaciones tendrían solución analítica bajo algunas simplificaciones.

5.1.2 Modelo continuo

El modelo desarrollado hasta este punto involucra un conjunto muy grande (infinito) de ecuaciones diferenciales. Zeman y Amundson [1,2] han resuelto problemas de modelado de sistemas poliméricos empleando la versión continua, en la cual la longitud de cadena j se aproxima como variable continua.

$$P_j \sim P(j)$$

Desarrollando las diferencias en forma de series de Taylor truncadas a segundo orden

$$P_{j-1} - P_j \sim - \frac{\partial P}{\partial j} \Big|_j + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 P}{\partial j^2} \Big|_j \quad (5.7)$$

Por otro lado, las sumatorias infinitas se pueden aproximar por la fórmula de Euler-Mc Laurin

$$\sum_{j=1}^{\infty} f_j \sim \int_1^{\infty} f(j) dj + \frac{1}{2} f(1) + \frac{1}{2} f(\infty) \quad (5.8)$$

donde los dos últimos términos pueden despreciarse. Aplicando los anteriores conceptos al sistema de ecuaciones (5.1 a 6), se transforman en el siguiente sistema de ecuaciones

Monómero

$$\frac{dM}{dt} = -K_i R M - K_p M \int_1^{\infty} P(k, t) dt \quad (5.9)$$

Polímero activo

$$\frac{\partial P(j, t)}{\partial t} = K_p M \left(- \frac{\partial P(j, t)}{\partial j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P(j, t)}{\partial j^2} \right) - P(j, t) \int_1^{\infty} K_t(j, k) P(k, t) dk \quad (5.10)$$

Polímero muerto

$$\frac{\partial D(j, t)}{\partial t} = P(j, t) \int_1^{\infty} K_t(j, k) P(k, t) dk \quad 1 < j < \infty \quad (5.11)$$

con condiciones a la frontera e iniciales

$$\frac{dP(1, t)}{dt} = K_i R M - K_p P(1, t) M - P(1, t) \int_1^{\infty} K_t(1, k) P(k, t) dk \quad (5.12)$$

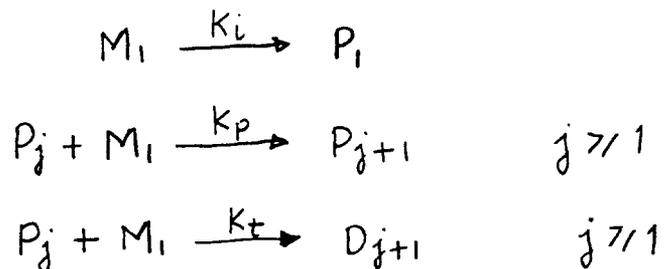
$$P(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0, \quad P(j, 0) = P_{j0} \quad j \geq 1$$

En este nuevo sistema tenemos ecuaciones diferenciales en tiempo e integro-diferenciales en espacio. Hay que hacer

notar que la evolución de la distribución de especies activas $P(j,t)$ no depende de $D(j,t)$. Por lo tanto se puede resolver para la especie activa P y alimentar la solución como función exógena a la ecuación (5.12).

5.1.3 Polimerización irreversible

El problema considerado aquí corresponde a una polimerización por adición llevándose a cabo en un reactor continuo agitado en condiciones isotérmicas. El mecanismo cinético es el siguiente



donde M es la concentración de monómero, D es la concentración de polímero muerto, P es la concentración de polímero activado. A altas conversiones y debido al efecto gel, las tasas de propagación y terminación exhiben dependencia con la longitud de cadena j de la especie activada [9].

El estado estacionario, para estas condiciones, es descrito a partir de balances para cada especie, esto es

$$\begin{aligned}
 -P_j + M_1 \theta [K_{p_{j-1}} P_{j-1} - K_{p_j} P_j] - \theta M_1 P_j &= -P_{j e} \quad j \geq 2 \\
 -P_1 + \theta K_i M_1 - \theta K_{p_1} M_1 P_1 - \theta K_{t_1} M_1 P_1 &= -P_{1 e}
 \end{aligned}$$

(5.13)

$$-M_i - M_i \theta \left[K_i + \sum_{j=1}^{\infty} (K_{pj} + K_{tj}) P_j \right] = -M_{ie}$$

$$-D_j + \theta M_i K_{tj-1} P_{j-1} = -D_{je} \quad j \geq 2$$

El problema anterior es uno de valor inicial ($j = 1$) con respecto al operador en diferencias. Si consideramos que solamente monómero es alimentado al reactor y que no hay dependencia de la cinética con la longitud de cadena, $k_{pj} = k_p$ y $k_{tj} = k_t$, la ecuación (5.13) tiene la solución siguiente [35]

$$P_j = A^j \quad j \geq 1 \quad (5.14)$$

donde

$$A = \frac{\theta K_p M_i}{1 + \theta (K_p + K_t) M_i}$$

$$M = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$a = \theta^2 (K_p + K_t) K_i - \theta K_t - \theta^2 K_i K_t$$

$$b = \theta K_i + \theta K_t M_{ie} - 1$$

$$c = M_{ie}$$

La solución del modelo se llevó a cabo tanto con modelo continuo (ecns. 5.9 a 5.12) como con discreto (ecn 5.13). El caso continuo se hizo para contrastar, y se utilizaron técnicas estándares para ecuaciones integrodiferenciales

En ambos casos el punto importante es ver la bondad de la aproximación en términos de diversas estrategias de ponderación. Las que se estudiaron son

- 1) Sobre modelo continuo, polinomios ortogonales de Jacobi definidos a partir de la función de ponderación

$$w(x) = (1-x)^\alpha x^\beta, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad \alpha, \beta > -1$$

- 2) Sobre modelo continuo, polinomios ortogonales de Laguerre definidos en un dominio continuo semi-infinito $[0, \infty)$ a partir de la función

$$w(x) = e^{-\lambda x} \quad x \geq 0 \quad \lambda > 0$$

- 3) Polinomios ortogonales de Hahn en dominios finitos discretos .

$$w_j = \binom{\alpha+j-1}{j-1} \binom{\beta+M-j}{M-j} \quad 1 \leq j \leq M$$

- 4) En modelo discreto, polinomios ortogonales definidos a partir del criterio desarrollado en el capítulo anterior (B1).

Esto es

$$w_j = \sum_{i=1}^M w_i g_{ij} g_{ji} \quad j = 1, 2, \dots, M$$

- 5) Polinomios ortogonales definidos a partir de una distribución Gaussiana tomada en puntos discretos

$$w_j = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{j-m}{\sigma}\right)^2} \quad j = 1, 2, \dots, M$$

donde m es la media y σ es la varianza.

- 6) Sobre modelo discreto, polinomios ortogonales definidos a partir de una secuencia geométrica

$$w_j = A^n \quad n \geq 1 \quad j = 1, 2, \dots, M$$

donde el parámetro A se escoge como en (5.14), y está relacionado con la longitud de cadena promedio, \bar{J} , por la siguiente relación

$$A = \bar{J} - 1 / \bar{J} \quad (5.15)$$

Esta secuencia de ponderación tiene la misma funcionalidad que la secuencia a aproximar, tal como es recomendado por Ramkrishna [36].

Ahora, pasemos a analizar la aproximación para un caso particular. La fig(5.1a) muestra la solución analítica para $k_i = 0.03$, $k_p = 1000$, $k_t = 2$, $M_{1e} = 1.0$, $\Theta = 50$, cuando sólo monómero es alimentado al sistema. Mientras tanto, la fig(5.1b) ilustra su correspondiente secuencia de Green.

Para asignar la bondad de la aproximación, la siguiente medida del error es introducida

$$\bar{e} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{L_{max}} (P_j - \hat{P}_j)^2}{L_{max}}}$$

La fig(5.2a, b, c) muestra el error, referido a la solución analítica (5.14), cuando se utiliza la técnica de colocación. La fig(5.2a) señala la gráfica de error cuando el modelo (5.13) es continuificado por un desarrollo en series de Taylor a segundo orden, y entonces, aproximarle como una función continua. Hay que hacer notar que ahora la versión continuificada es un problema de valores a la frontera de dos puntos; de ahí que una condición adicional es requerida. En éste caso $P_\infty = 0$. El modelo continuo fue resuelto primero como un problema de dominio finito. El dominio fue $[0, L_{max}]$, con $L_{max} = 550$ tal que la zona de importancia de la curva

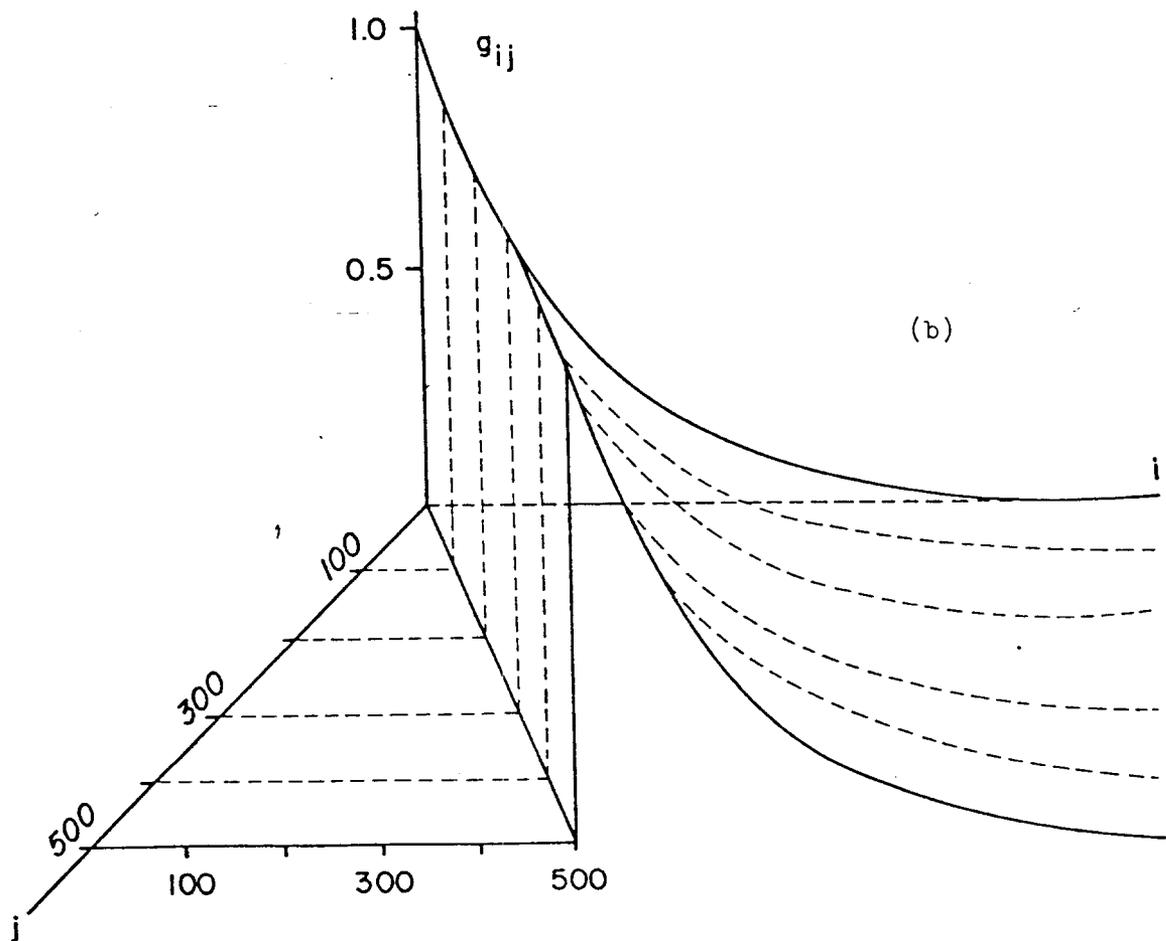
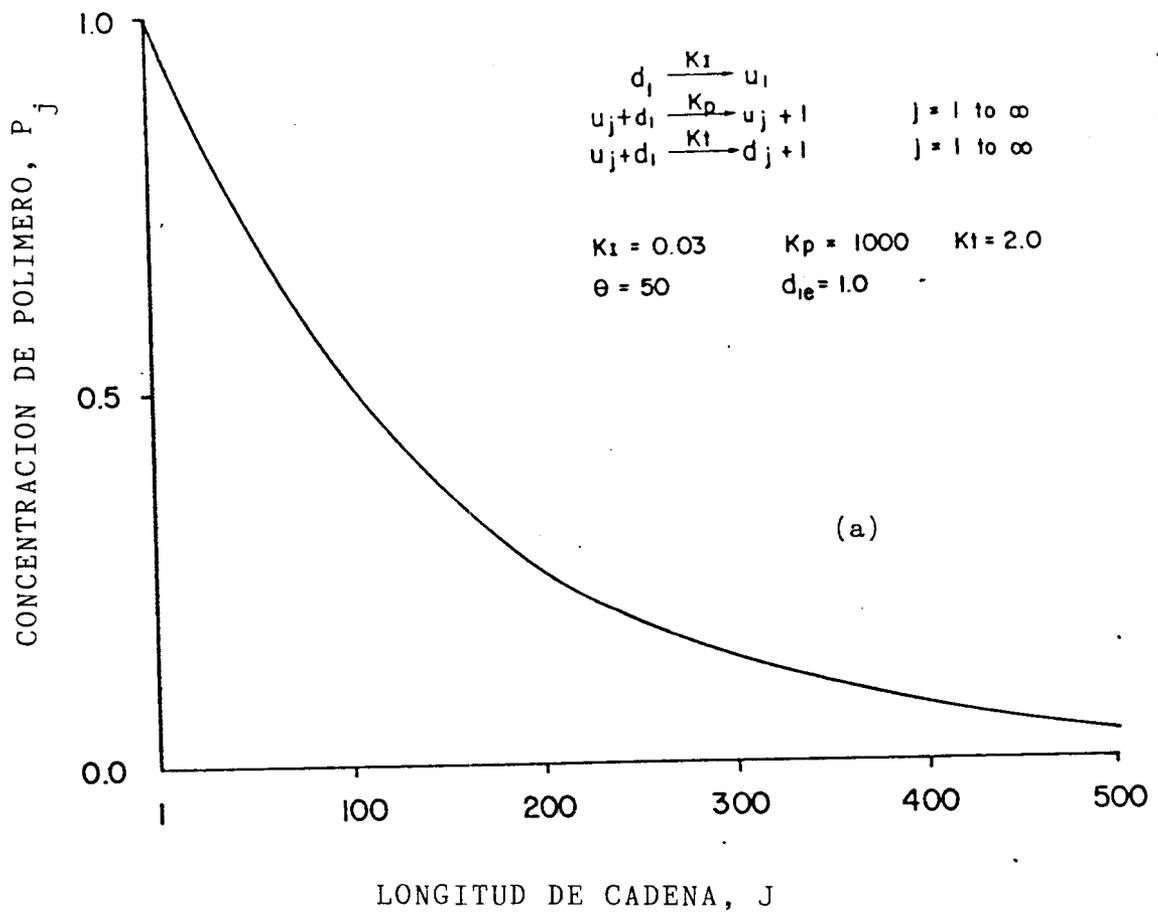
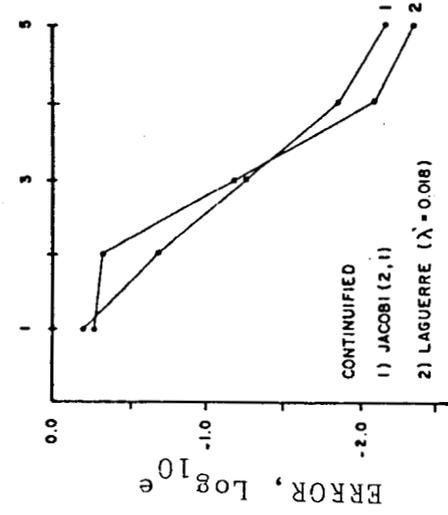
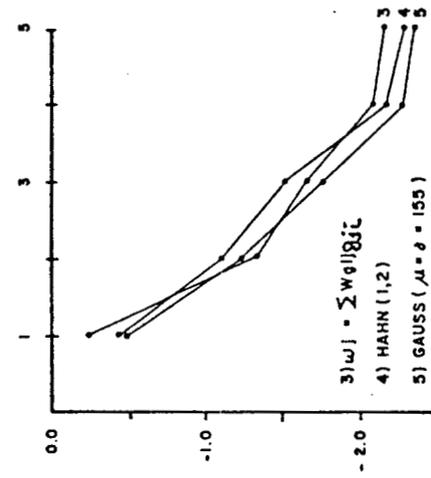


Fig. 5.1 (a) Solución analítica para una polimerización lineal irreversible en un reactor de tanque agitado. And (b) su correspondiente doble secuencia de Green.

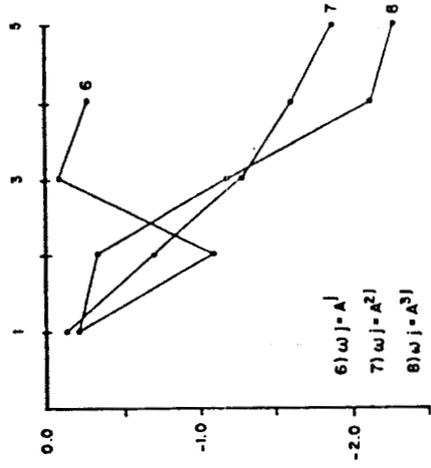
NUMERO DE PUNTOS DE COLOCACION INTERIOR, N



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.2 Error de aproximación en términos de los puntos de colocación, para la polimerización de la Fig. 5.1 (a) Versión continuificada a 2º orden. (b) y (c) Modelo original SD.

fuera incluida. La técnica de colocación correspondió al uso de polinomios ortogonales de Jacobi (α, β) , $\alpha = 2$ y $\beta = 1$. Estos parámetros fueron seleccionados mediante un procedimiento de prueba y error. La segunda aproximación para el modelo continuo mantuvo el dominio semi-infinito al hacer la colocación en las raíces de los polinomios de Laguerre. Tal como lo reporto Subramanian et al. [7] y Singh et al. [8], la técnica de colocación con polinomios estándar de Laguerre ($W(x) = e^{-\lambda x}$, $\lambda = 1$) falló. Cuando el parámetro es escogido para pesar (y considerar) la región de importancia del dominio, la estrategia de colocación funcionó. La gráfica mostrada en la fig(5.2a) fue calculada con $\lambda = 0.018$.

Las fig(5.2a, b) ilustra los resultados para casos donde las ecuaciones SD fueron directamente tratadas. La fig(5.2b) muestra los resultados para varias secuencias de ponderación. En ella se puede observar que la secuencia generada por una fórmula Gaussiana con media y varianza igual a la longitud de cadena media nos lleva a mejores resultados que cuando se usó la secuencia generada a partir de las secuencias de Green.

Finalmente, la fig(5.2c) muestra la gráfica de error para la secuencia de ponderación geométrica. Los resultados muestran que este criterio conduce a una capacidad de aproximación semejante a la secuencia de ponderación Gaussiana.

Para probar los criterios generados y la técnica de colocación en cinéticas no-lineales, dos problemas fueron tratados. Primero con $k_p = 5000$ y con la siguiente expresión para la constante de terminación fue usada

$$K_{tj} = 2.0 \exp(-0.004(j-1)) \quad j \geq 1$$

Un esquema de iteración involucrando la longitud de cadena media fue generado. La fig(5.3) muestra el procedimiento de aproximación para cinco puntos internos de colocación y una esperanza inicial de $\bar{J} = 220$. En cada iteración, la secuencia de ponderación $\omega_j = A^n j$, y su correspondiente conjunto de puntos de colocación fueron calculados. Comenzando con \bar{J} , y asignando un 2.5% como máxima diferencia relativa para el proceso, nos conduce a la solución en dos iteraciones ($\bar{J}_2 = \bar{J}_3 \dots = 350$). La fig(5.4) muestra los resultados correspondientes para una cinética de propagación y terminación no-lineal caracterizada por [1,2].

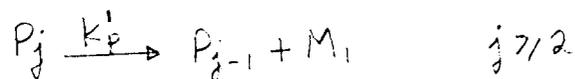
$$K_{pj} = 5000 \exp(-0.004(j-1))$$

$$K_{tj} = 2.0 \exp(-0.005(j-1))$$

En este caso se alimentó una $\bar{J}_0 = 125$ y en dos iteraciones se llegó a $\bar{J}_\infty = 252$

5.2 Polimerización reversible

En este esquema, hay una reacción adicional en el esquema cinético [1,2]. Esto es



De ahí que el estado estacionario en un reactor continuo agitado isotérmico es descrito por la ecuación en diferencias de segundo orden

$$-P_j + \theta M_1 [K_{p_{j-1}} P_{j-1} - K_{p_j} P_j + K'_{p_{j+1}} P_{j+1} - K'_{p_j} P_j] - \theta M_1 K_{t_j} P_j = 0 \quad j \geq 2$$

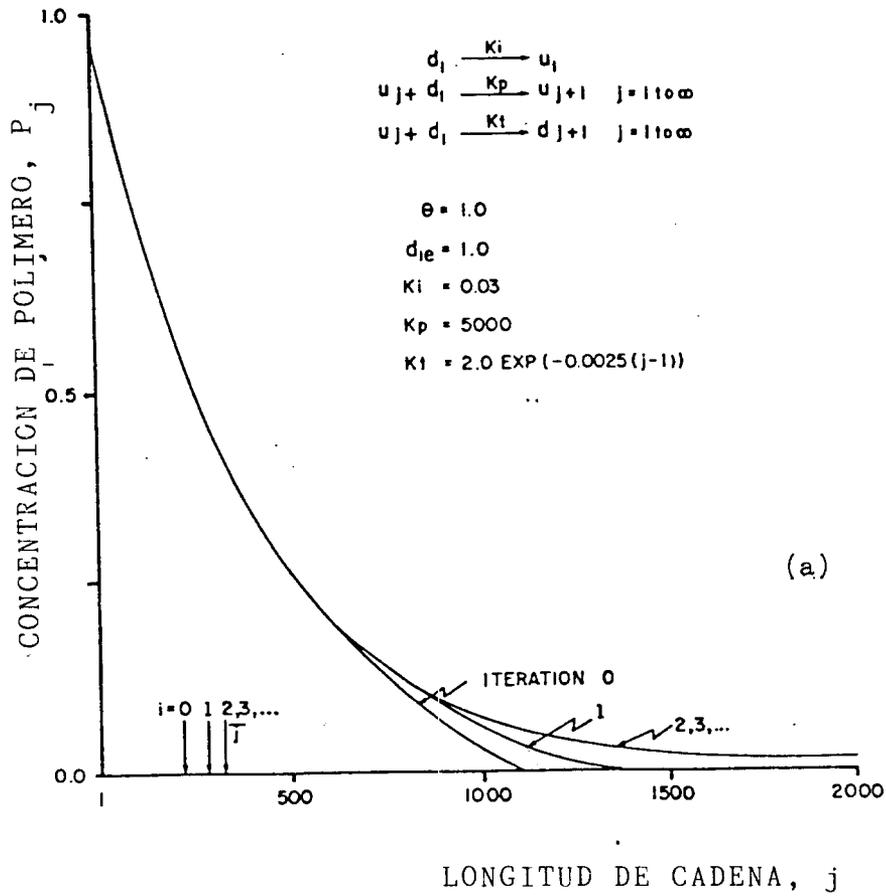


Fig. 5.3 Solución iterativa para polimerización no-lineal irreversible, en un reactor de tanque agitado(CSTR).

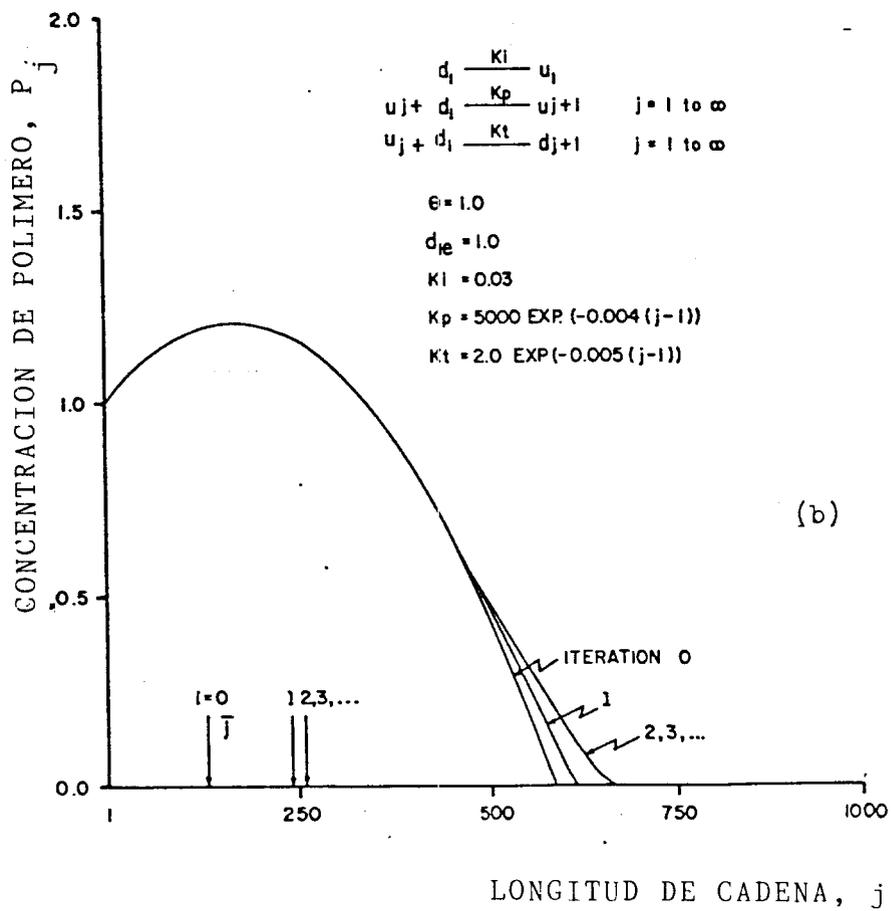


Fig. 5.4 Solución iterativa para polimerización no-lineal irreversible, en un reactor de tanque agitado(CSTR).

$$-P_1 + \theta K_i M_1 - \theta M_1 [k_{p_1} P_1 - k'_{p_1} P_2] - \theta M_1 k_t P_1 = 0$$

$$-M_1 - \theta M_1 \left[\sum_{j=1}^{\infty} k_{p_j} P_j + \sum_{j=2}^{\infty} k'_{p_j} P_j \right] - \theta M_1 \sum_{j=1}^{\infty} k_{t_j} P_j = M_1 e$$

$$\theta M_1 k_{t_j} - D_{j+1} = 0 \quad j \gg 1 \quad (5.16)$$

$$P_{\infty} = 0$$

La reversibilidad induce una naturaleza difusiva en el operador en diferencias. Ahora, tenemos un problema de valores a la frontera en dos puntos: $j = 1$ y $j = \infty$. Aquí, si la cinética es independiente de la longitud de cadena, $k_{p_j} = k_p$, $k_{t_j} = k_t$ y $k'_{p_j} = k'_p$, uno termina con un problema no-lineal en P y en M . Sin embargo, cuando dos consideraciones son hechas el sistema presenta solución analítica [1]. Estas son i) $\sum_{j=1}^{\infty} P_j \gg P_1$ y ii) $P_1 \sim P_2$. Ambas son adecuadas para problemas involucrando longitud de cadena media más grande que 50. Bajo estas simplificaciones, la solución a (5.16) es dada por la siguiente expresión

$$P_j = \alpha r_1^{j-1} \quad j \gg 1 \quad 0 < r_1 < 1 \quad (5.17)$$

donde

$$\alpha = \frac{\theta K_i M_1}{1 + \theta(k_p + k_t) M_1 - \theta k'_p}$$

$$M = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$r_{1,2} = \frac{-e \pm \sqrt{e^2 - 4df}}{2d}$$

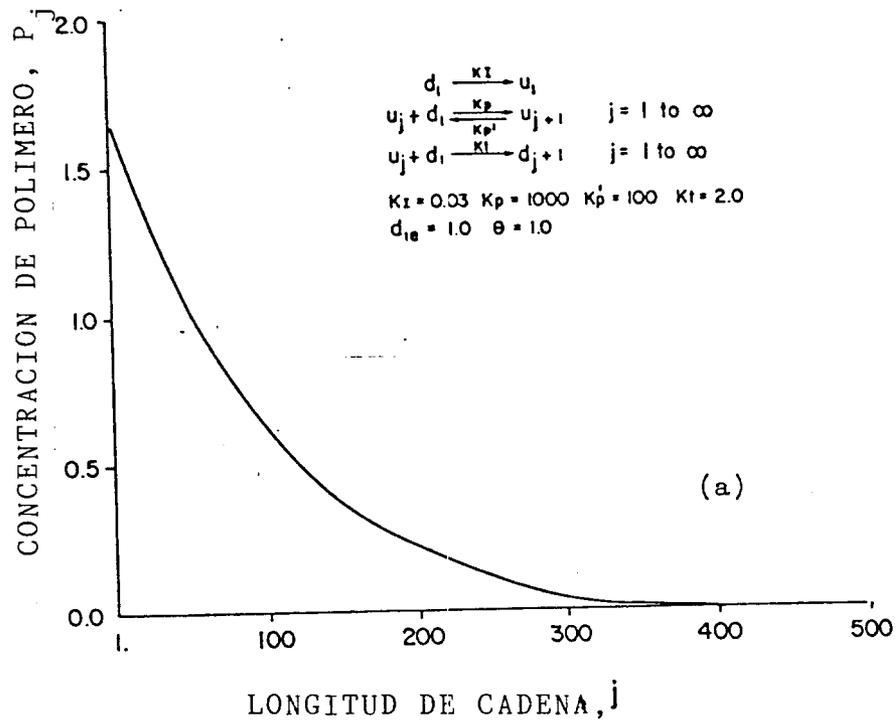


Fig. 5.5 Solución analítica de polimerización lineal reversible en CSTR.

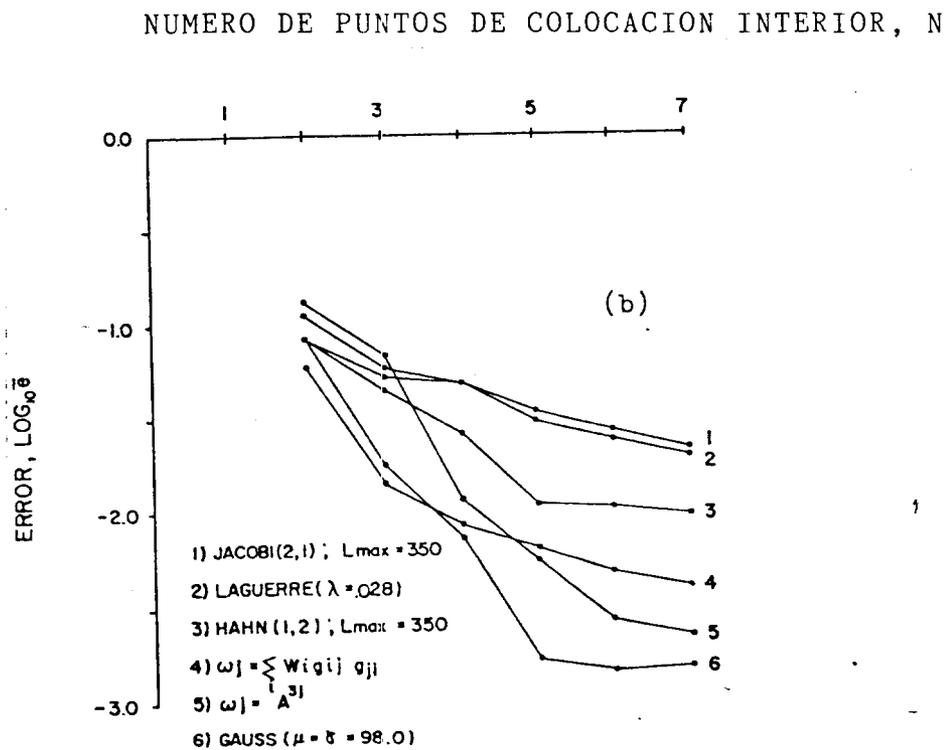


Fig. 5.6 Error de aproximación en términos del número de puntos de colocación. 1) y 2) corresponden a la versión continua, a a 2º orden. Y 3) a 6) corresponden al modelo original en diferencias(SD).

$$a = (1 + \theta k_i) \theta k_t + \theta^2 k_i (k_p + k_t)$$

$$d = \theta k_p'$$

$$b = (1 + \theta k_i) - \theta k_t M_{ie} - \theta k_p' k_t$$

$$e = -1 - \theta (k_p + k_t) M_i - \theta k_p'$$

$$c = M_{ie}$$

$$f = \theta k_p M_i$$

La fig(5.5) muestra la secuencia solución para $k_i = 0.03$, $k_p = 1000$, $k_p' = 100$, $k_t = 2$, $\theta = 50$ y $M_{ie} = 1.0$. La fig(5.6) ilustra la gráfica de error para varias estrategias de colocación; igual que en el caso irreversible, la gráfica correspondiente a Jacobi y Laguerre fueron obtenidas con un modelo continuificado. Los resultados muestran los mismos hechos observados en el caso de polimerización irreversible. De ahí que para el caso de polimerización no-lineal reversible también una estrategia de ponderación iterativa debe ser adecuada.

5.3 Absorbedor por etapas

El problema de encontrar modelos reducidos para torres de separación por etapas ha sido abordado por varios investigadores. Wong y Luss[4] hicieron una continuación del modelo en diferencias para luego aplicar una estrategia de Jacobi. Aunque para algunos casos obtuvieron buenos resultados, pronto fue abandonado. Joseph y colaboradores [12,13,14] presentan metodologías para atacar este problema. Trabajan con el modelo en diferencias, sin embargo, su estrategia de colocación se basa en polinomios ortogonales de Jacobi de son de naturaleza continua. Hay que hacer notar que las metodologías que presentan se basan en un procedimiento de prueba y error sobre un grupo de parámetros. Stewart et al. [16] trabajando en columnas de destilación, extendieron la teoría de aproximación de funciones a secuencias, logrando con esto, implementar un método de colocación basado en polinomios de Hahn definidos en dominios discretos. Martínez logró implementar una estrategia para la aproximación de los perfiles de concentración en columnas de destilación. La estrategia tiene la ventaja sobre las demás de que utiliza información de la secuencia a aproximar; aunque para algunos casos falla.

En esta sección extenderemos las estrategias ya desarrolladas, en el problema del absorbedor binario, tanto en el caso lineal como en el no-lineal. Los resultados muestran las posibilidades y limitaciones del método.

5.3.1 El modelo de torres de absorción

Una columna de absorción es un sistema que separa un

componente de una corriente gaseosa absorbiendolo selectivamente en una corriente liquida. Desde un punto de vista fundamental, el modelamiento de este proceso consiste en el planteamiento de las ecuaciones de conservación de energía y masa. A esto hay que añadir las ecuaciones de fenomenos de transporte y la Termodinámica del proceso. La Termodinámica de equilibrio se supone valida debido a que los tiempos de relajación de los procesos es muy cortos en comparación a las dinámicas que gobiernan los demás fenomenos de la columna. Para modelos de procesos por etapas la suposición de rapidez hacia el equilibrio se lleva hasta el grado de suponer fases perfectamente mezcladas y con mecanismos instantaneos de transporte de masa y calor. El error cometido al hacer este tipo de suposiciones queda englobado en un parámetro fenomenologico denominado factor de eficiencia de la separación.

Como ya se mencionò antes, el problema de aproximación depende de la complejidad de la secuencia solución y no de la complejidad del modelo del que son solución. Entonces, nuestra discusión la podemos probar con modelos de absorbedores por etapas. En el entendido de que la metodología es válida para sistemas de separación por etapas.

5.3.2 Absorbedor binario

El modelo considerado corresponde a la desorción de un gas simple tomando lugar en una columna a contracorriente. Para mantener la mayor atención en los puntos del esquema de aproximación, las siguientes consideraciones son hechas

i) Etapas ideales

ii) Flujos constantes de líquido y gas

iii) Operación isotérmica

En el estado estacionario, el modelo descrito en la sección anterior se reduce a la siguiente ecuación en diferencias de segundo orden

$$X_{j+1} - X_j + \frac{V}{L} [g(x_{j-1}) - g(x_j)] = 0 \quad 2 \leq j \leq M+1 \quad (5.18)$$

donde x es la secuencia de concentración, L y V son el flujo de líquido y vapor, respectivamente. $g(\cdot)$ es la relación de equilibrio líquido-vapor. x_1 y y_{M+2} son la concentración en la alimentación de líquido y vapor, respectivamente.

Para empezar, una relación de equilibrio líquido-vapor lineal es considerada

$$g(x_j) = Kx_j$$

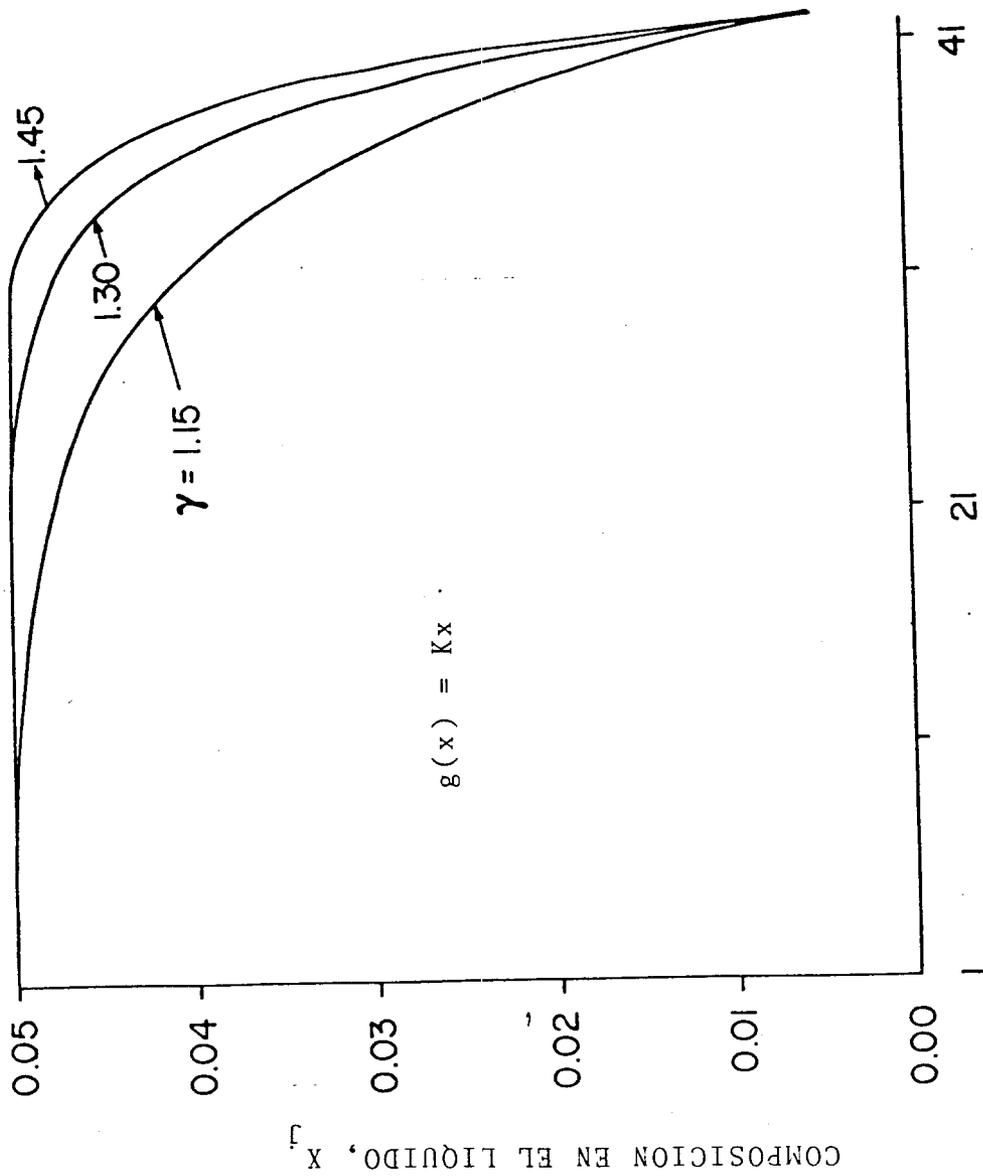
bajo esta situación, la ecuación (5.18) tiene la solución [35]

$$X_j = \frac{1}{r^{M+1} + 1} \left[(r^{M+1} - r^{j-1})x_1 + (r^{j-1} - 1)y_{M+2}/K \right] \quad (5.19)$$

$$r = L/VK$$

La fig(5.7) muestra la solución analítica (5.19) para $M=42$, $r = 1.15, 1.30$ y 1.45 . Las correspondientes secuencias de Green para $r = 1.15$ y 1.45 son mostradas en la fig(5.8). A un cierto plano discreto, $j = \text{constante}$, la secuencia g_{ij} corresponde a la secuencia del error, como una respuesta a un residuo unitario. Se puede observar que la magnitud y la abruptez de la respuesta al error dependen de las condiciones de operación.

Asignamos la bondad de la aproximación a partir de la



ETAPA, j

Fig. 5.7 Solución analítica a un absorbedor lineal ($M=42$) para tres valores de

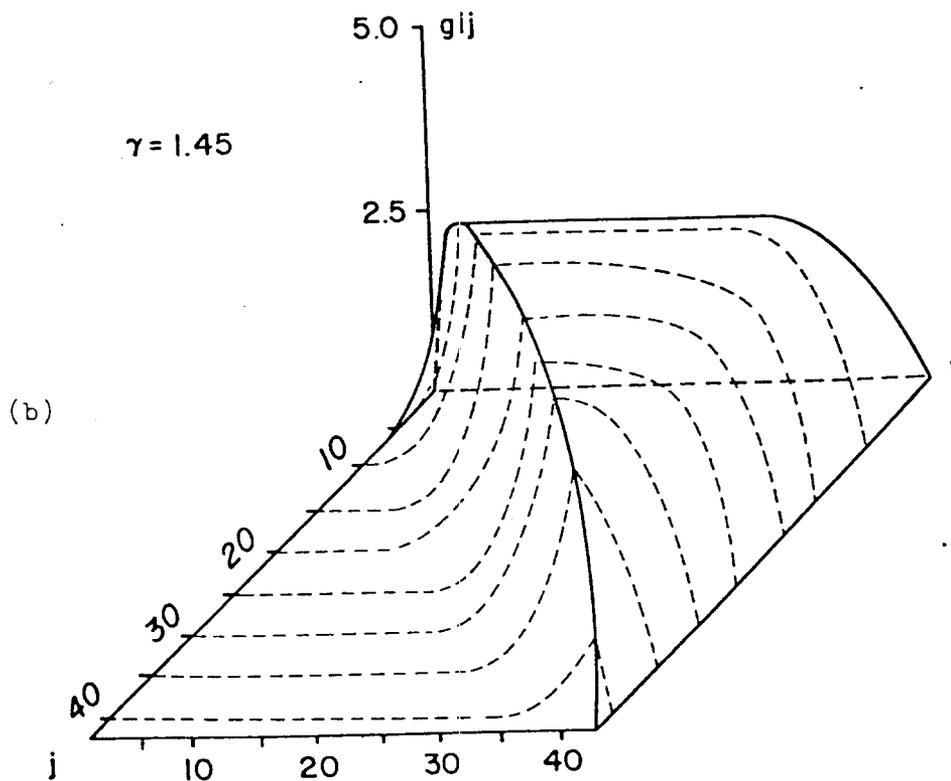
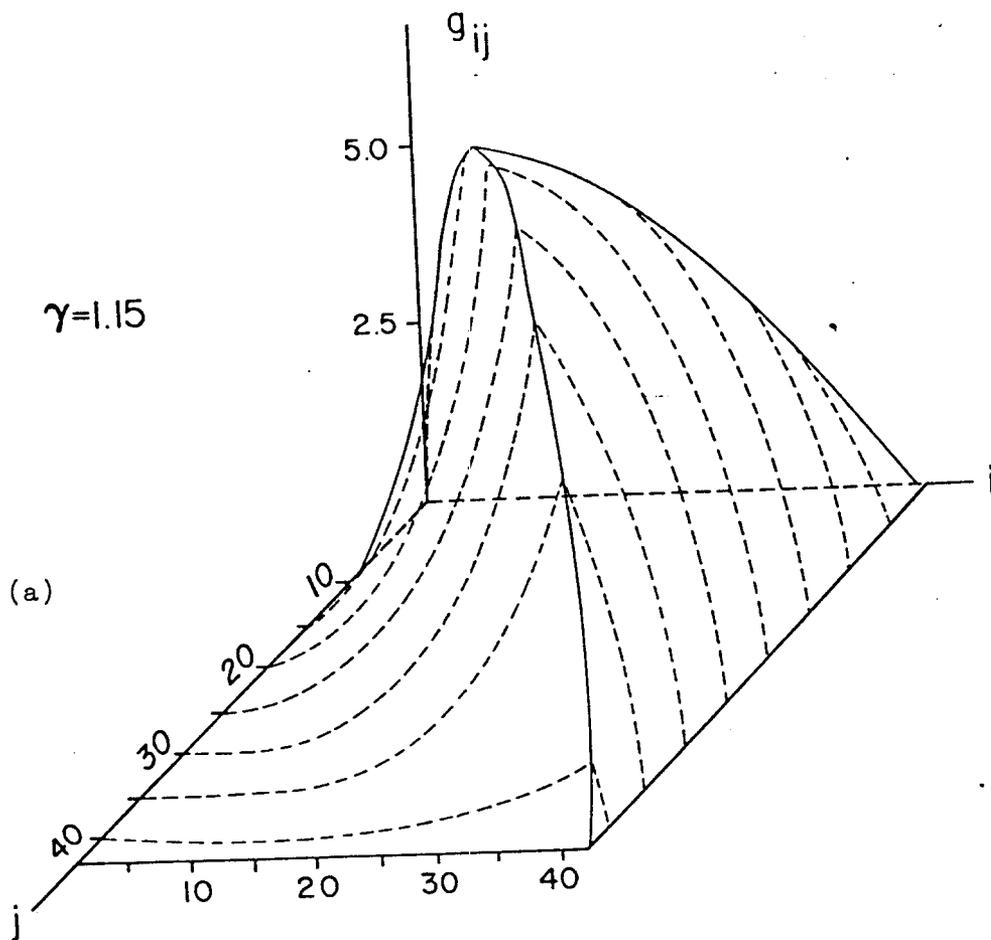


Fig. 5.8 Doble secuencia de Green para el absorbedor lineal ($M=42$)
 (a) Correspondiente a $\gamma=1.15$ y (b) a $\gamma=1.45$.

siguiente medida del error

$$\bar{e} = \sqrt{\sum_{j=1}^M (x_j - \hat{x}_j)^2 / M} \quad (5.20)$$

donde $\hat{}$ denota la aproximación.

Las figuras (5.9a, b y c) muestran el error en función del número de puntos de colocación, N , correspondientes a secuencias de ponderación de Hahn(α, β). Las gráficas muestran el error para los tres valores de δ mencionados. Tal y como fué hecho por Stewart et al.[16] y Srivastava et al.[22], el procedimiento es uno de prueba y error. Para ésta aplicación y para las secuencias de Hahn intentadas, los mejores resultados fueron obtenidos con Hahn($1/2, 1/2$). este corresponde al análogo discreto de los polinomios de Chevisyev. Srivastava et al. fijaron β y corrieron un procedimiento de prueba sobre α . Sin embargo, los resultados sugieren que β es tambien un candidato como parámetro ajustable.

La fig(5.9d) ilustra los resultados cuando la secuencia de ponderación en el dominio es tomada como un Hahn($1, 2$) y, el peso en el rango es representado en términos de los elementos diagonales de lá secuencia de Green. Aquí, existe una secuencia de ponderación para cada valor de j . La fig(5.9e) muestra los resultados cuando la secuencia de ponderación es construida de acuerdo a las estrategias desarrolladas en el capítulo anterior, es decir, en función de la la secuencia de Green. La gráfica muestra que ésta estrategia se la que nos conduce a mejores resultados.

Finalmente, la fig(5.9f) muestra el error cuando se utiliza una secuencia de ponderación geométrica. Se puede observar que ésta conduce a resultados semejantes a los obtenidos con la secuencia de ponderación teórica.

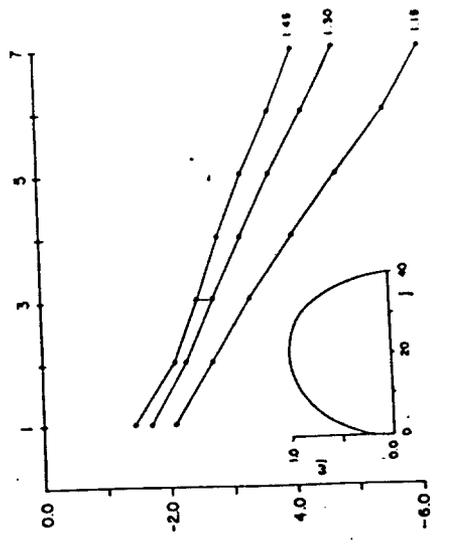
En todos los casos anteriores, es fácil observar que a medida que aumenta el valor de γ , la dificultad de la aproximación es mayor. Esto es debido a que a valores grandes de éste parámetro, la secuencia a aproximar presenta mayor abruptez; incluso puede llegar a situaciones en que la aproximación global por polinomios sea difícil.

El caso no-lineal fue generado con la relación de equilibrio

$$g(x) = KX / [1 + (1 + 1/k)X] \quad (5.21)$$

Ya que la solución del caso no-lineal se comporta, en su forma más esencial, parecido al caso lineal, la secuencia de ponderación geométrica fue utilizada. La estrategia involucro un esquema iterativo, como en polimerización. Primero, una esperanza inicial \bar{J} para el primer momento de la secuencia de concentración fue dado. Entonces, los pesos fueron generados y el sistema fue resuelto con N puntos de colocación interior. Una vez que esto fue hecho, el valor de la etapa media en concentración (\bar{J}) fue calculado. Si \bar{J} era similar a \bar{J} dentro de una tolerancia dada (2.5% de desviación relativa), el proceso es parado. De otra forma, una nueva secuencia de ponderación fue generada en términos de J. este procedimiento es ilustrado en la fig(5.10). El ejemplo corresponde a 22 etapas, $K = 0.35$, $L/V = 0.5$ y $N = 4$. La esperanza inicial para la etapa media en concentración fue

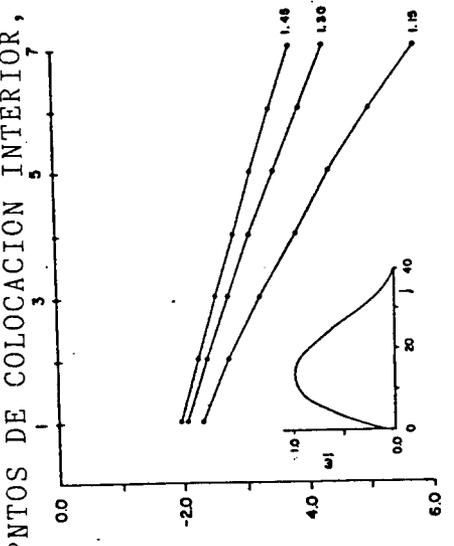
NUMERO DE PNTOS DE COLOCACION INTERIOR, N



$$[\omega_j] = \text{HAHN}(0,0).$$

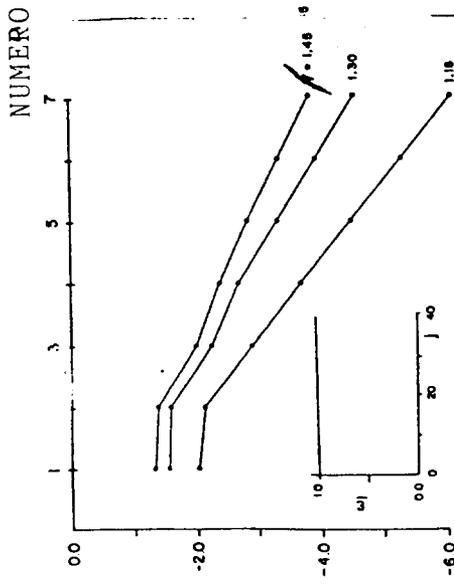
(a)

ERROR, $\text{Log}_{10} e$



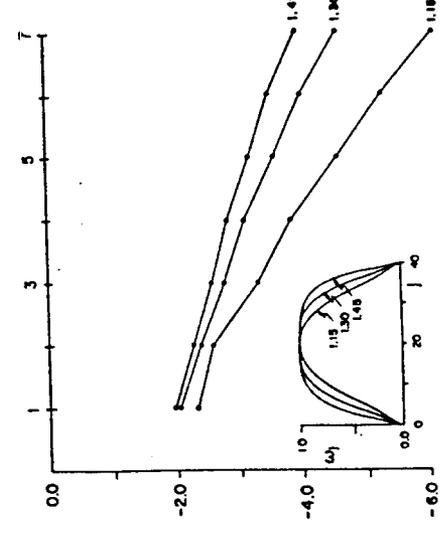
$$[\omega_j] = \text{HAHN}(1,2)$$

(b)



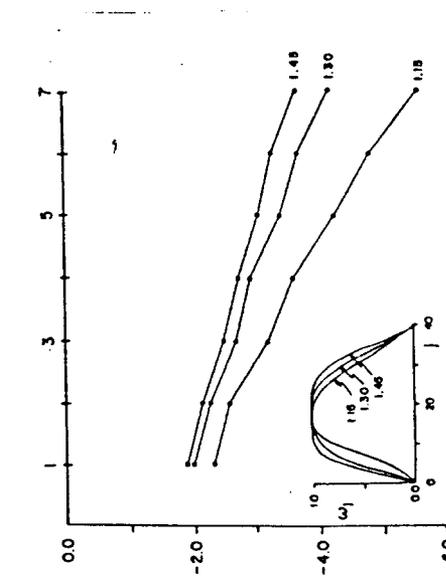
$$[\omega_j] = \text{HAHN}(1/2,1/2)$$

(c)



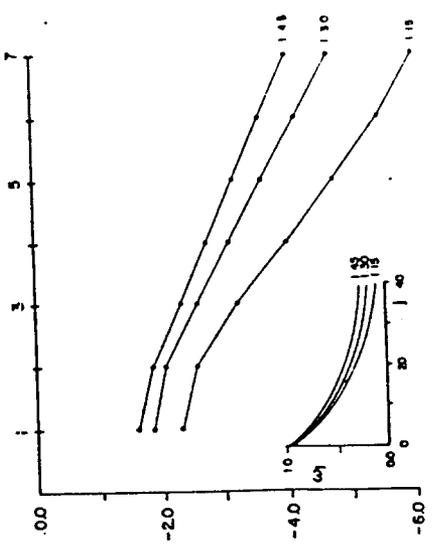
$$\omega_j = \frac{\sum W_i |g_i|}{\sum W_i} \quad W_i = \delta^i$$

(d)



$$\omega_j = W_j \delta^j, \quad [W_i] = \text{HAHN}(1,2)$$

(e)



$$\omega_j = A^j$$

(f)

Fig. 5.9 Error de aproximación en términos del número de puntos de colocación para el absorbedor li lineal (M=42). Cada gráfica muestra los resultados para una estrategia de ponderación específica. Las curvas de error son mostradas para tres valores de .

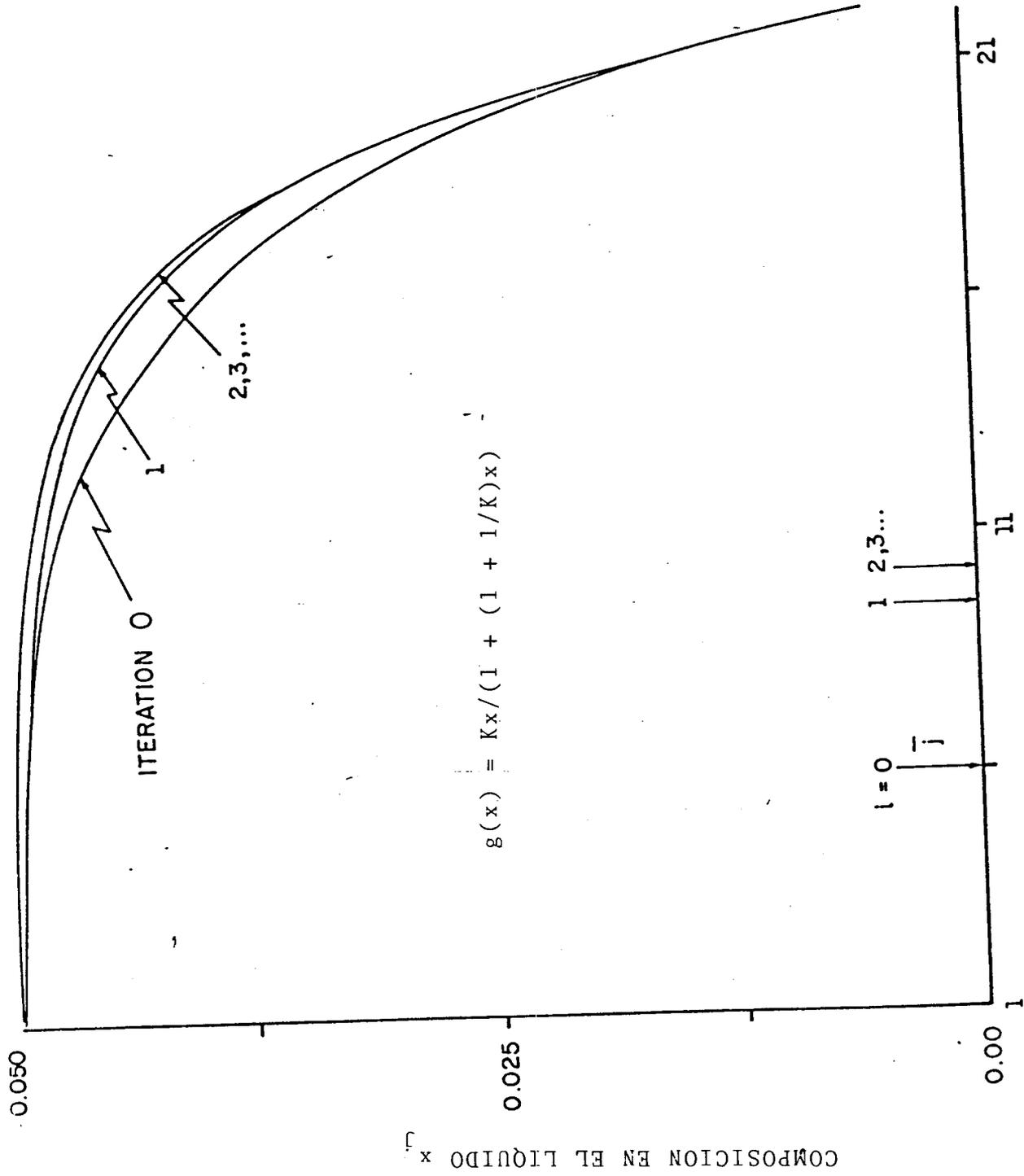


Fig 5.10 Solución iterativa para un absorbedor no-lineal. M=22 y N=4

$\bar{J}_0 = 5.0$. Para este caso, la estrategia convergió después de dos iteraciones.

5.3.3 Aproximación y valores propios

En esta sección analizaremos numéricamente la relación existente entre los valores propios del operador en diferencia y los valores propios del sistema reducido.

Deseamos saber si al aproximar satisfactoriamente la secuencia solución del modelo completo también se satisface la aproximación de los valores propios del operador en diferencias. Esto es de importancia cuando se tienen modelos dinámicos, ya que es deseable que en la reducción se hereden los valores propios que dominan la dinámica del sistema. Estos son los valores propios más pequeños del operador [37].

Para estudiar tal situación se generaron dos ejemplos, $\gamma = 1.15$ y 1.70 , ambos con 40 etapas para un absorbedor lineal que se describe como en la ecuación (5.18). El primer caso es aproximable por polinomios, mientras que el segundo presenta dificultades debidas a la abruptez de la secuencia. La fig(5.11) muestra la solución analítica para ambos casos, mientras que la tabla(5.1) ilustra los cinco valores propios más pequeños del operador en diferencias. Para ambos casos, éstos son reales y negativos.

TABLA 5.1

γ	$-\lambda$				
1.15	0.16072	0.10518	0.06165	0.03037	0.01153
1.70	0.28136	0.21310	0.16090	0.12280	0.09996

En primer lugar analizemos para $\gamma = 1.15$. De la sección anterior podemos ver que este caso es fácilmente aproximable ($\bar{\epsilon} = -3.7$) con una estrategia de colocación de Hahn(0,0) y con 4 puntos de colocación interior. Los valores propios del modelo reducido con esta aproximación son

$$-\lambda = 0.09015, 0.05715, 0.03010, 0.01152$$

La fig(5.12) muestra la aproximación a la secuencia solución. Los valores propios del modelo reducido son reales y negativos, además, aproximan a los valores propios del modelo completo. Esto nos conduce a decir que un modelo dinámico en una vecindad de la solución para $\gamma = 1.15$ es bien descrito con un modelo reducido utilizando polinomios de Hahn(0,0).

Ahora pasemos al segundo caso conservando cuatro puntos de colocación interior y la estrategia de Hahn(0,0), con el fin de poder realizar comparaciones. La fig(5.13a) muestra la aproximación obtenida con esta estrategia. El error en la aproximación es bastante grande ($\bar{\epsilon} = 0.93$); además, podemos observar que el polinomio aproximante presenta oscilaciones. Mientras tanto, los valores propios del modelo reducido son

$$-\lambda = 0.19165, 0.04306 \pm 0.0914i, 0.03328$$

Aunque todos son negativos, existe uno que es complejo

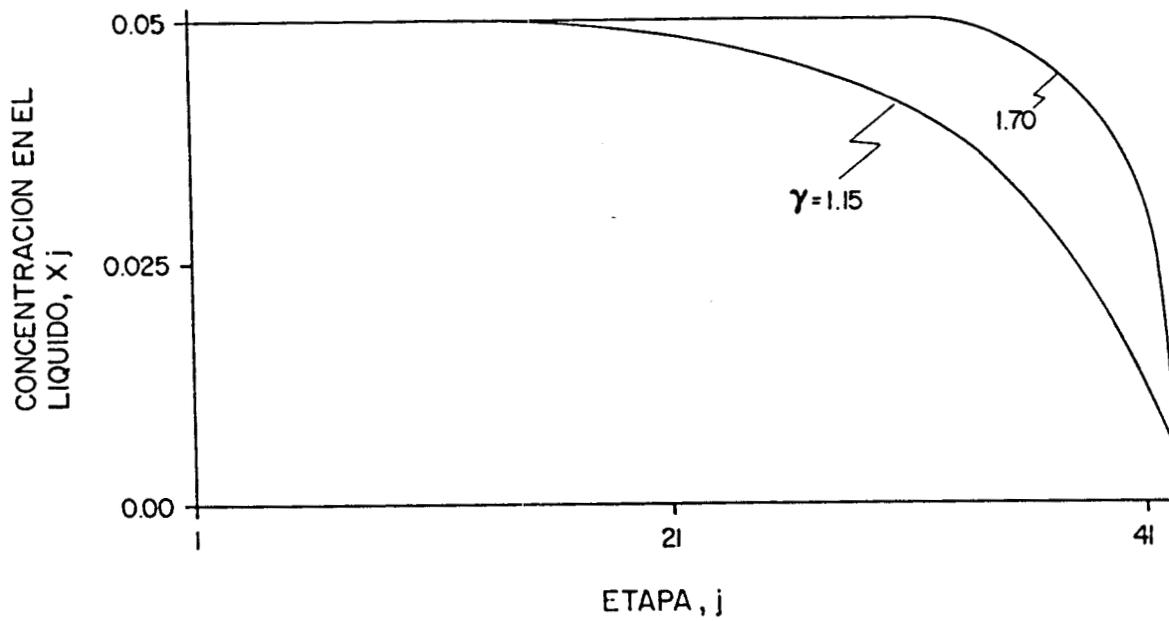


Fig. 5.11. Solución analítica para un absorbedor binario

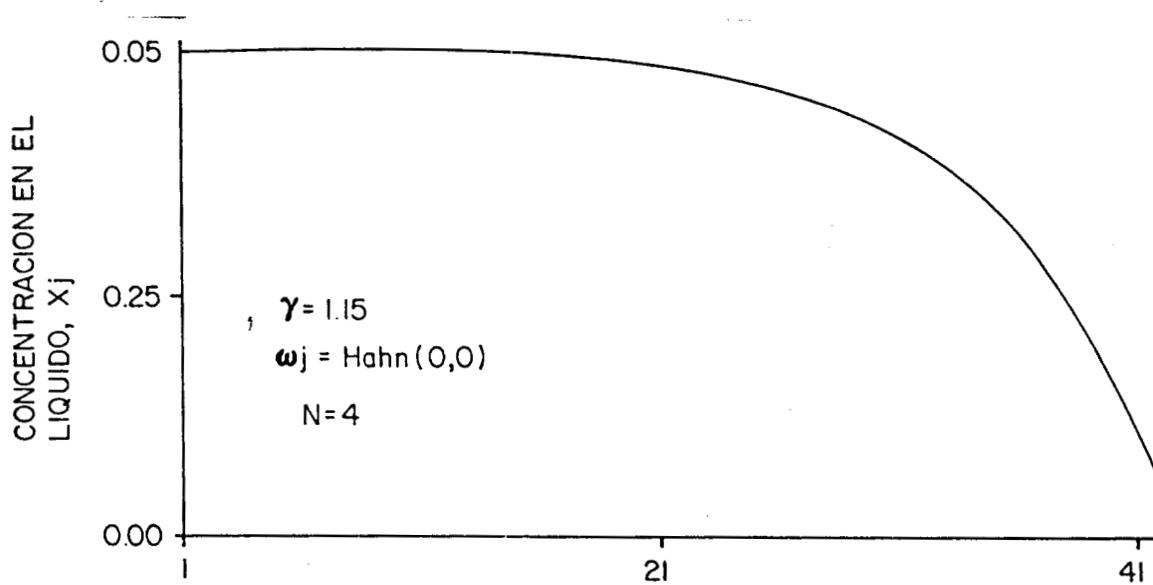
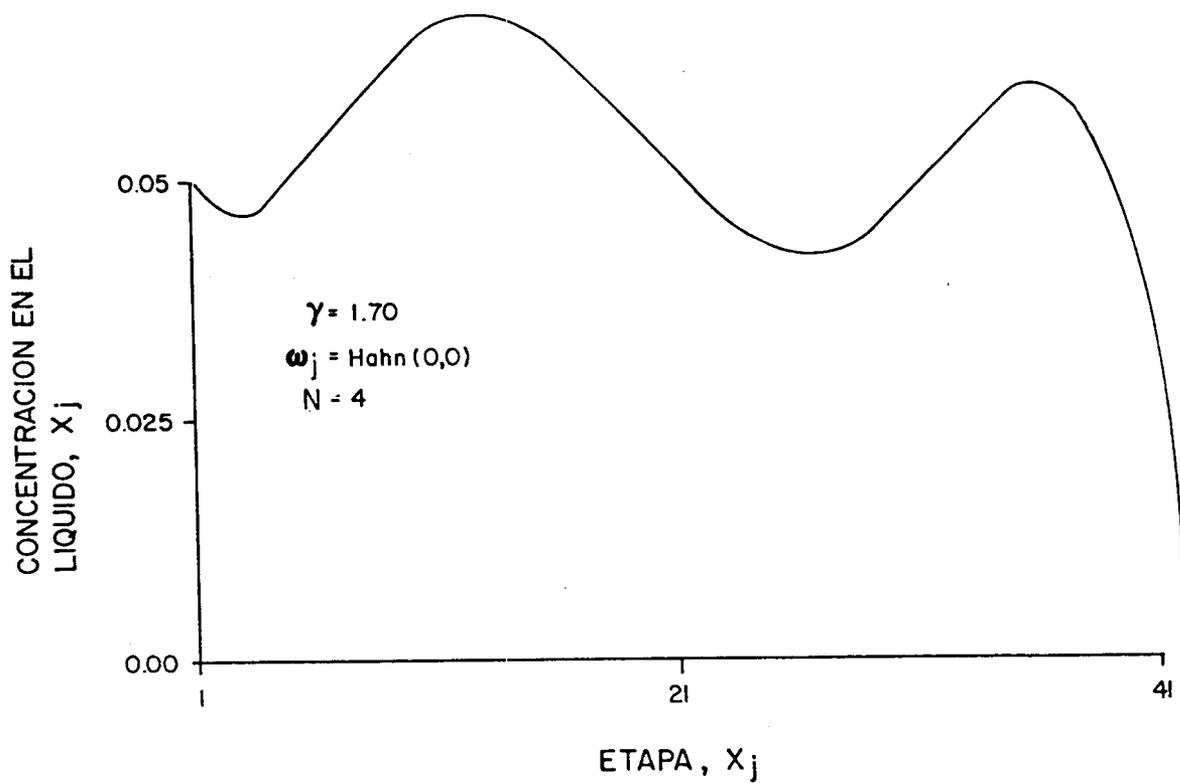
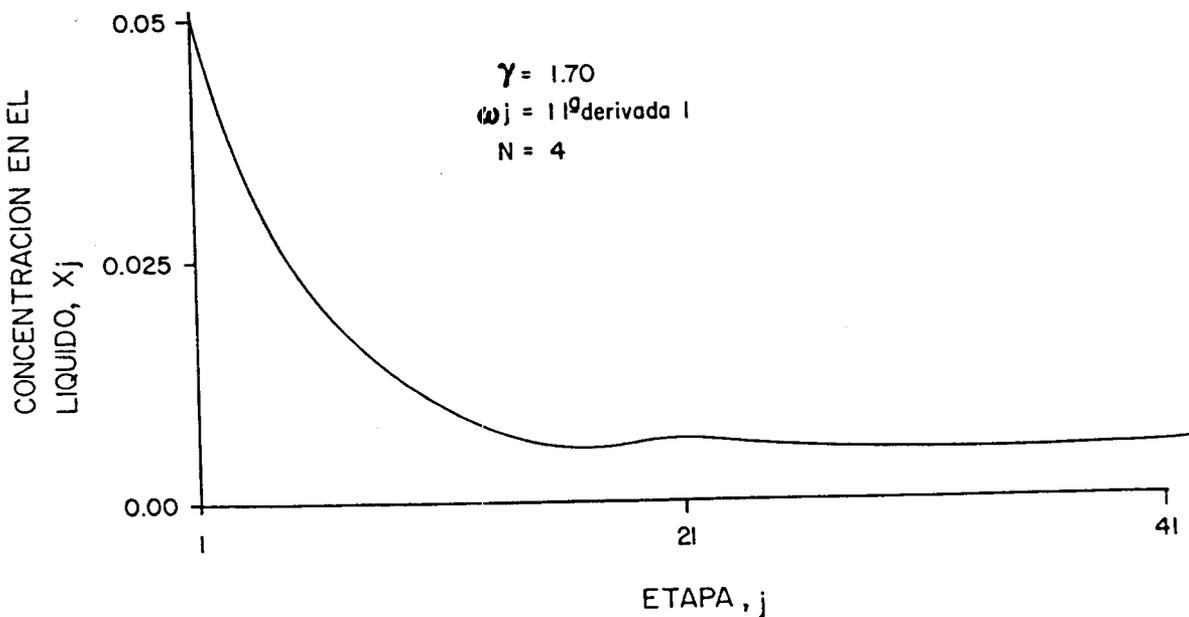


Fig. 5.12. Aproximación polinomial para la concentración en un absorbedor binario; para $L/VK=1.15$.



(a)



(b)

Fig. 5.13. Aproximación polinomial para la concentración en un absorbedor binario. $L/VK=1.70$. (a) Polinomios de Hahn(0,0). (b) Polinomios ortogonales 1ª der.

conjugado el cual posiblemente tiene que ver con las oscilaciones en espacio de la aproximación.

si ahora utilizamos como secuencia de ponderación el valor absoluto de la primera derivada de la función continua que traza a la secuencia solución, los resultados son desastrosos ($\epsilon = 2.10$). Esto se ilustra en la fig(5.13b). Lo mismo ocurre con los valores propios del modelo reducido

$$-\lambda = 0.1361 \pm 0.1853i, -0.09723 \pm 0.09354i$$

Aquí podemos observar que además de ser complejos conjugados, la parte real de uno de ellos es positiva. Es decir, el modelo aproximado es inestable. Hay que hacer notar que al aumentar el número de puntos de colocación, la secuencia de aproximación diverge, tal como en el caso de Runge [28]. Para éste caso, trabajar con un modelo dinámico con tales estrategias de colocación erróneas.

De lo anterior podemos establecer conclusiones para el caso lineal

- i) Si la aproximación es satisfactoria, los valores propios del modelo reducido aproximan a los valores propios del modelo completo.
- ii) Si el polinomio aproximante presenta oscilaciones, algún valor propio del modelo reducido es complejo.
- iii) Si la secuencia de aproximación diverge, los valores propios del modelo reducido también divergen de los valores propios del modelo completo.

Aunque lo anterior se establece para un modelo lineal, podemos decir que para describir satisfactoriamente la

dinámica de cualquier sistema (lineal o no-lineal) a partir de un modelo reducido es necesario entender el comportamiento local (linealizado). Entonces el análisis hecho anteriormente es válido también para el caso no lineal dinámico.

5.4 Sumario

En este capítulo hemos visto que es posible obtener criterios de colocación sencillos, de capacidad de aproximación igual o mayor que el criterio teórico desarrollado en el capítulo 3. Estos criterios en general, se basan en alguna propiedad geométrica de la secuencia a aproximar. Además, son fáciles de obtener e implementar. También se demostró, por medio de ejemplos, que tales criterios son aplicables a casos no-lineales.

En la sección 5.3 se hizo notar la importancia de que las estrategias de aproximación generadas sean aplicables a casos en donde la aproximación polinomial sea posible.

Se estableció una conexión entre la capacidad de descripción de la secuencia y la capacidad de aproximación a los valores propios locales del sistema.

6. APLICACIONES. CASO DINAMICO

En el capítulo anterior se desarrollaron estrategias de colocación de fácil implementación, para el caso del absorbedor y de polimerización en estado estacionario. En estas estrategias se toma en cuenta información de la secuencia a aproximar. Ahora, en este capítulo extenderemos estas estrategias de colocación para aplicarlas a casos dinámicos. También aquí se intenta que la metodología sea de fácil implementación.

6.1 Absorbedor binario

Igual que en el capítulo anterior, consideraremos un absorbedor por etapas. Las fases líquida y gaseosas pasan a contracorriente a través de la columna, poniéndose en contacto en cada etapa y alcanzando el equilibrio. Las consideraciones sobre el modelo son las mismas que para el caso estacionario. De ahí que la ecuación de conservación para cada etapa en estado dinámico es

$$h \frac{dx_j}{dt} = Lx_{j-1} + Vg(x_{j+1}) - Lx_j - Vg(x_j) \quad j \geq 2 \quad (6.1)$$

donde h es la constante de retención de líquido inerte en cada etapa. Ahora, uno puede especificar x_1 y $g(x_{M+2})$, la alimentación gaseosa en la etapa final y la alimentación líquida en la etapa inicial, respectivamente. El valor inicial de la composición líquida debe también ser especificado

$$t=0 \quad x_j = x_j^0 \quad j \geq 2$$

Si consideramos una relación de equilibrio lineal

$$g(x) = Kx$$

entonces (6.1) puede escribirse como

$$\frac{dx_j}{d\tau} = Lx_{j+1} - (L+VK)x_j + Vx_{j-1} \quad j \geq 2 \quad (6.2)$$

donde $\tau = t/h$

Las dinámicas fueron inducidas en el absorbedor mediante dos tipos de perturbaciones en el flujo de líquido L ; estas fueron

- i) Entrada en escalon
- ii) Entrada senosoidal

La fig(6.1) muestra la respuesta al escalon para el modelo completo y el reducido en un absorbedor de 25 etapas con $VK = 20$ y $L = 24$. La perturbación fue un 15% del estado estacionario inicial. Para el modelo reducido la aproximación se llevó a cabo con 4 puntos internos de colocación. La fig(6.2) ilustra la respuesta para el segundo caso, cuando la alimentación líquida es perturbada mediante la siguiente funcionalidad senosoidal

$$L(t) = 24.0 \left(1.0 + 0.15 \cos\left(\frac{\pi t}{0.5}\right) \right)$$

Para este caso la aproximación se realizó con 5 puntos internos de colocación.

Para ambos casos podemos observar que la respuesta del modelo reducido es aceptable en comparación al modelo completo. Sin embargo, el número de ED a resolver fue disminuido hasta en un 75%, lo que implica ahorros considerables en el esfuerzo de cómputo.

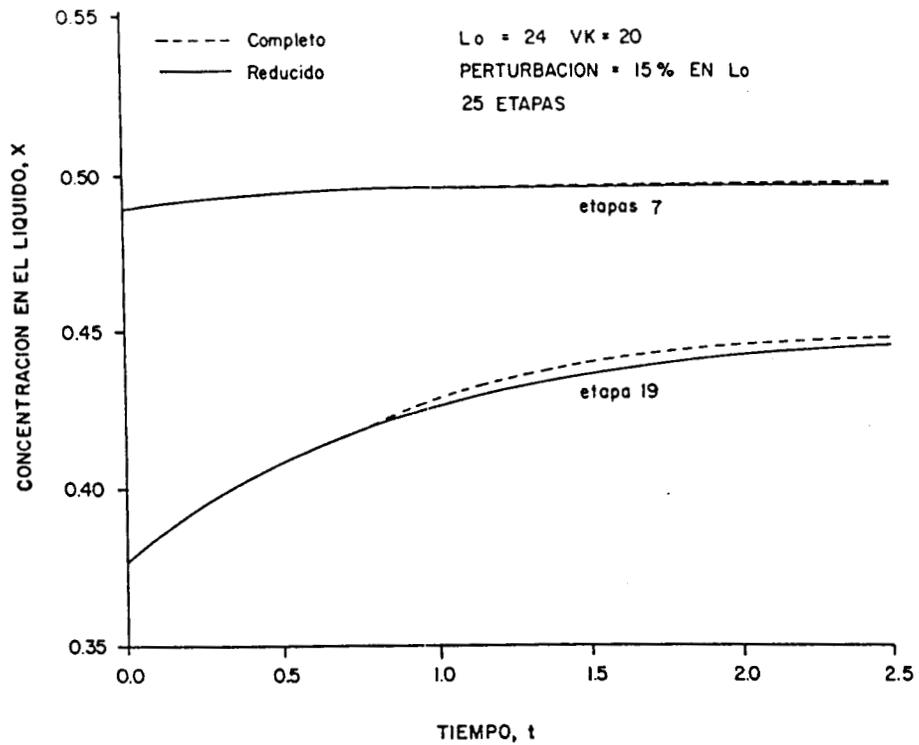


Fig. 6.1 Respuesta a una entrada en escalon en la alimentación líquida, en un absorbedor binario por etapas.

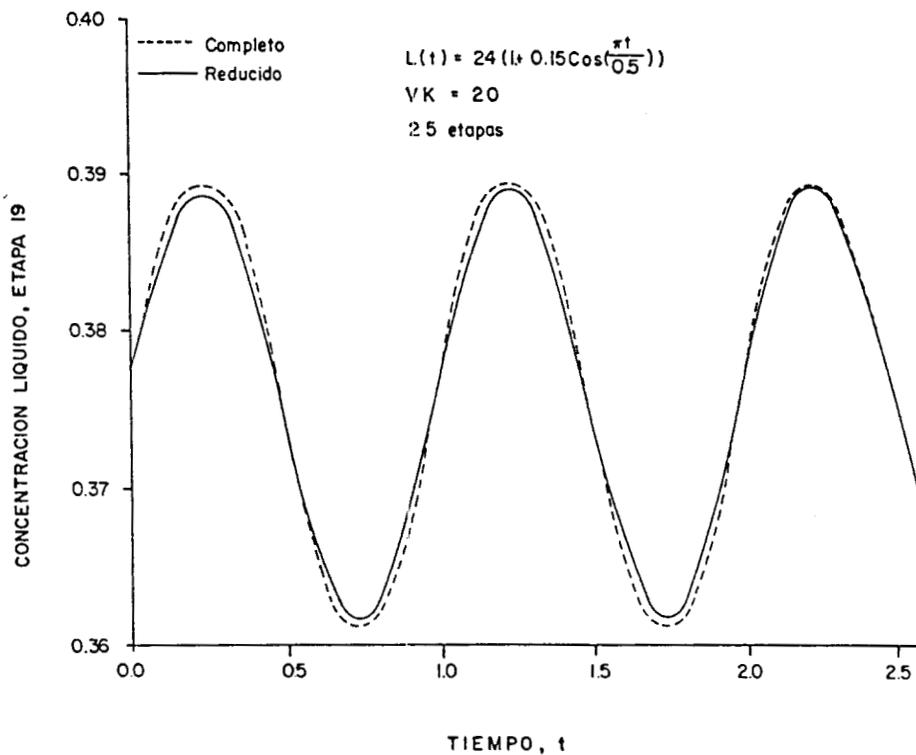


Fig.6.2 Respuesta a una perturbación senosoidal en la alimentación líquida, en un absorbedor binario por etapas.

La estrategia de colocación fue una semejante a la utilizada en el caso no lineal del capítulo 4. Se basa en una secuencia de ponderación geométrica obtenida a partir de la etapa media en composición

$$\omega_j = A^j, \quad A = (\bar{J}-1)/\bar{J}$$

donde

$$\bar{J} = \frac{\sum_{j=1}^{M+2} j X_j}{\sum_{j=1}^{M+2} X_j}$$

Esta estrategia puede esquematizarse en el siguiente algoritmo

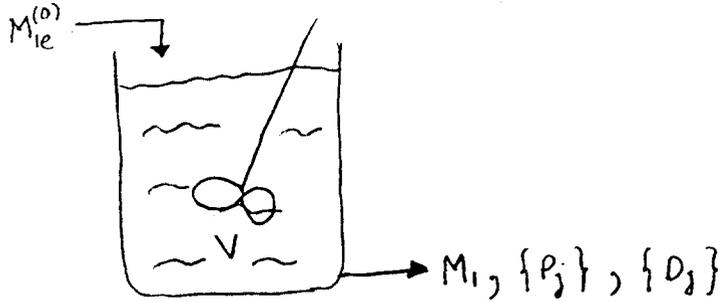
1. En $t = 0$, seleccionar la malla de colocación para N puntos internos con una estrategia basada en una secuencia de ponderación geométrica (como en el caso estático).
2. Integrar el modelo reducido hasta un Δt mayor o igual al paso de integración. Parar.
3. Calcular la etapa media en concentración
4. Ver si la media se movió dentro de cierta tolerancia. En caso negativo ir a 6. En caso positivo continuar e 5.
5. Actualizar la malla de colocación.
6. Repetir desde 2 hasta t -final.

6.2 Polimerización en tanque continuo agitado. Estado dinámico

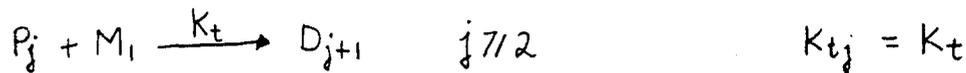
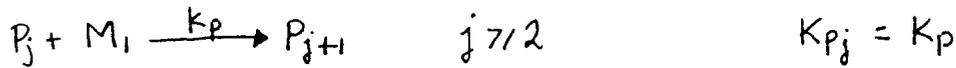
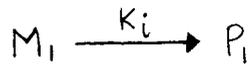
En esta sección utilizaremos las estrategias desarrolladas en el capítulo anterior para polimerización en tanque agitado, en estado estacionario. Investigamos su aplicabilidad en el caso dinámico.

Propongamos el problema. Supongamos una polimerización que se lleva a cabo en un reactor continua agitado en

estacionario bajo ciertas condiciones de operación



y con un esquema de reacción como el siguiente



En esta situación, en el reactor existirá una distribución de cadenas de polímeros, p_j , bien establecida tal como una descrita por la ecuación (5.12). Si ahora, en $t = 0$ se induce en el reactor una perturbación en escalón en la corriente de monómero

$$M_1^{(0)} = M_{1es}^{(0)} + \Delta M_1^{(0)} \quad t = 0$$

entonces, el reactor operará en estado dinámico (lazo abierto) hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. Nos interesa saber cual es el efecto de la perturbación en la distribución de cadenas poliméricas. Ahora, la distribución será una función del tiempo

$$P_j = P_j(t) \quad j \geq 1$$

Si consideramos que el flujo q , y el volumen del reactor V , se mantienen constantes, el estado dinámico en el reactor (isotermico) es descrito por el conjunto de ecuaciones

$$\frac{dP_j}{d\tau} = -P_j + \theta K_p M_1 [P_{j-1} - P_j] - \theta K_t M_1 P_j \quad j \geq 2$$

$$\frac{dP_1}{d\tau} = -P_1 + \theta K_i M_1 - \theta (K_p + K_t) M_1 P_1$$

$$\frac{dM_1}{d\tau} = M_1^{(0)} - M_1 - \theta K_i M_1 - \theta (K_p + K_t) M_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j$$

$$\text{donde } \tau = t/\theta$$

Las condiciones iniciales son

$$\tau = 0 \quad M_1 = M_{10} \quad , \quad P_j = P_{j0} \quad j \geq 1$$

El anterior, constituye un sistema de ecuaciones diferenciales en tiempo y sumatorio-en diferencias en espacio. Para resolver este sistema utilizaremos una estrategia semejante a la aplicada en el caso de polimerización no-lineal. Aquí también se utiliza una estrategia de colocación basada en secuencias de ponderación geométrica en la aproximación en espacio

$$\omega_j = A^{3j} \quad , \quad A = (\bar{J} - 1) / \bar{J} \quad (6.3)$$

Debido a que la secuencia a aproximar es variable en el tiempo se hace uso de una estrategia de malla adaptable el cual puede esquematizarse en algoritmo siguiente

1. en $t = 0$ iniciar una malla con N puntos internos de colocación definidos a partir de la secuencia (5.3) con

$$\bar{J} = \bar{J}|_{\tau=0}$$

2. Integrar con un tamaño de paso $\Delta\tau$
3. Después de un $D\tau \geq \Delta\tau$ parar. Calcular \bar{J}
4. Si $\text{ABS} \left(\frac{\bar{J}_k - \bar{J}_{k-1}}{\bar{J}_k} \right) \leq \epsilon$: seguir con la misma malla hasta

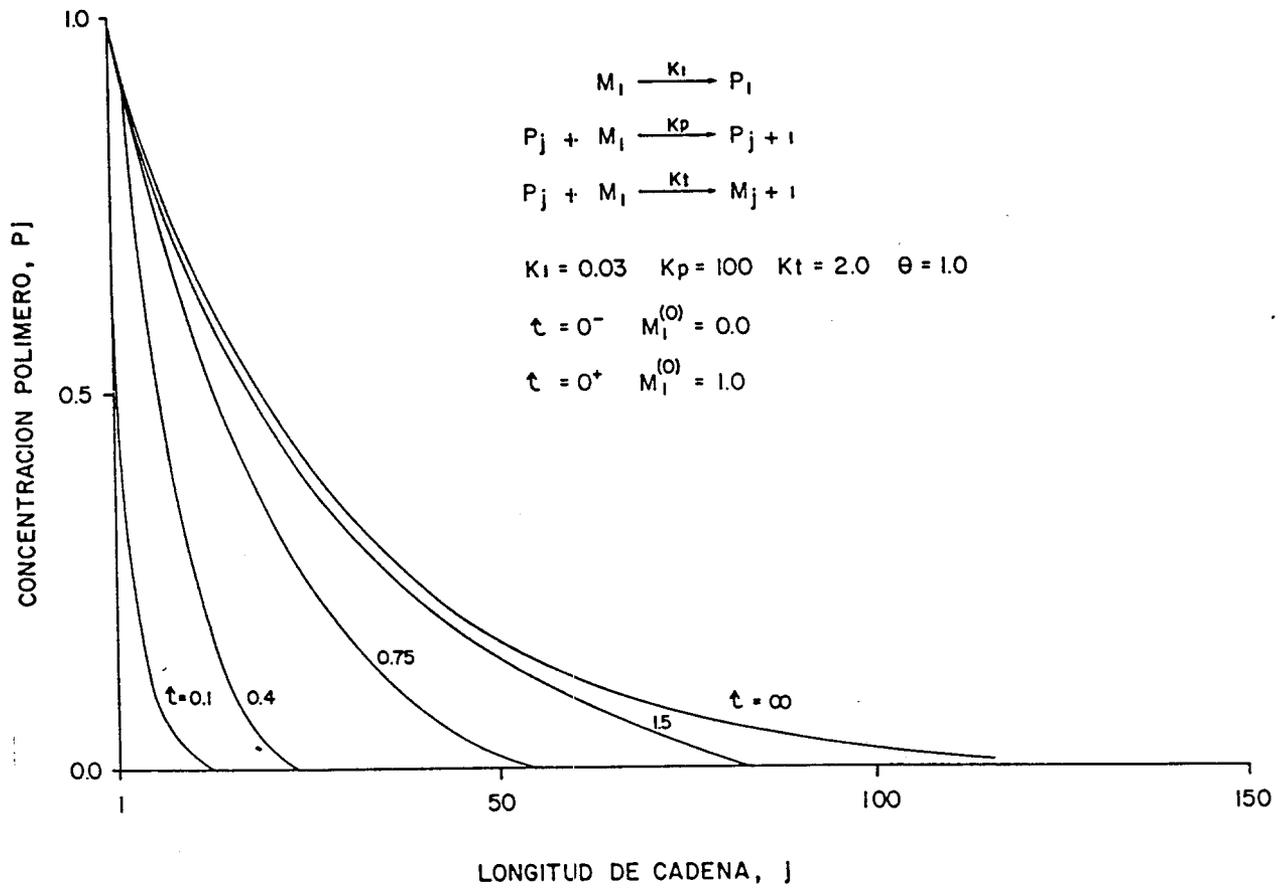


Fig. 6.3 Distribución de cadenas polimericas en unreactor continuo agitado ante una entrada en escalon en la alimentación , de monomero.

Seguir con 3

5. Si $ABS\left(\frac{\bar{J}_k - \bar{J}_{k-1}}{\bar{J}_k}\right) > \epsilon$: Actualizar la malla

6. Integrar hasta $D\hat{t}$. Seguir con 3

7. Iterar hasta t_{final} .

La fig(6.3) muestra la distribución de cadenas poliméricas en el tiempo par $k_i = 0.03$, $k_p = 100$, $k_t = 2$, $\theta = 1..$ En este ejemplo pra $\hat{t} < 0$ la alimentación de monòmero es cero, con lo cual la polimerización es nula, $P_j = 0$ $j \geq 1$; y en $\hat{t} = 0$ fue introducido un escalon unitario en la alimentación, $M_i^{(0)} = 1.0$ Se utilizaron 4 puntos internos de colocación; y la integración se inicializo con un $\bar{J}_0 = 1.0$. En $\hat{t} = \infty$ la longitud de cadena promedio fue $\bar{J}_\infty = 26.5$.

El método de integración fue un Runge - Kutta de 4/5 orden de paso variable; y el intervalo de paso para actualizar la malla, $D\hat{t}$, fue 0.05. El esquema tambien se probò con 5 y 6 puntos de colocación lo que condujo a los mismos resultados.

Aunque el esquema de polimerización es sencillo, esta estrategia debe funcionar para otros más complicados; ya que resultados reportados a partir de otros métodos [1,38], tales como EF, muestran que las secuencias de polimerización son buenos candidatos para ser aproximados por polinomios.

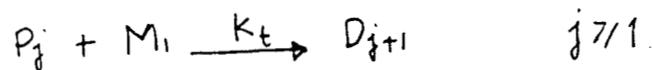
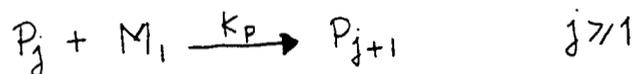
6.3 Polimerización en un reactor por lótes

En esta sección extenderemos las estrategias aplicadas a la polimerización continua en un tanque agitado, a un reactor de polimerización por lotes. Aquí, la polimerización es intermitente y, por lo tanto, progresiva en el tiempo.

En un reactor por lotes se carga una cierta cantidad de

materia prima y se hace reaccionar hasta obtener una transformación a polímero lo más completa posible. En ese momento se descarga el producto del reactor y se inicia un nuevo ciclo con nueva materia prima, Los modelos matemáticos que describen la operación de un reactor por lotes incluyen ecuaciones diferenciales en tiempo y sumatorio- en diferencias en espacio.

Para ejemplificar, consideremos el siguiente esquema de polimerización



donde I es un reactivo iniciador. Altos grados de polimerización son obtenidos con este mecanismo. El factor controlante para alcanzar altos grados de polimerización reside en la iniciación más que en la terminación, que para obtenerlo, es necesario mantener la concentración de polímero activado en un nivel bajo. Esto no es posible con iniciación con monómero, como el utilizado en el caso del reactor continuo agitado.

Las ecuaciones que describen la polimerización con tal mecanismo en un reactor por lotes son

$$\frac{dI}{dt} = -K_i I$$

$$\frac{dP_j}{dt} = K_p M_1 (P_{j-1} - P_j) - K_t M_1 P_j \quad j \geq 2$$

$$\frac{dP_i}{dt} = 2K_i I - (K_p + K_t) M_i P_i$$

$$\frac{dM_i}{dt} = -(K_p + K_t) M_i \sum_{i=1}^{\infty} P_i$$

con condiciones iniciales

$$t=0 \quad I = I^{(0)} \quad M_i = M_i^{(0)} \quad P_i = P_i^{(0)}$$

$$P_j = P_j^{(0)} \quad j \geq 2$$

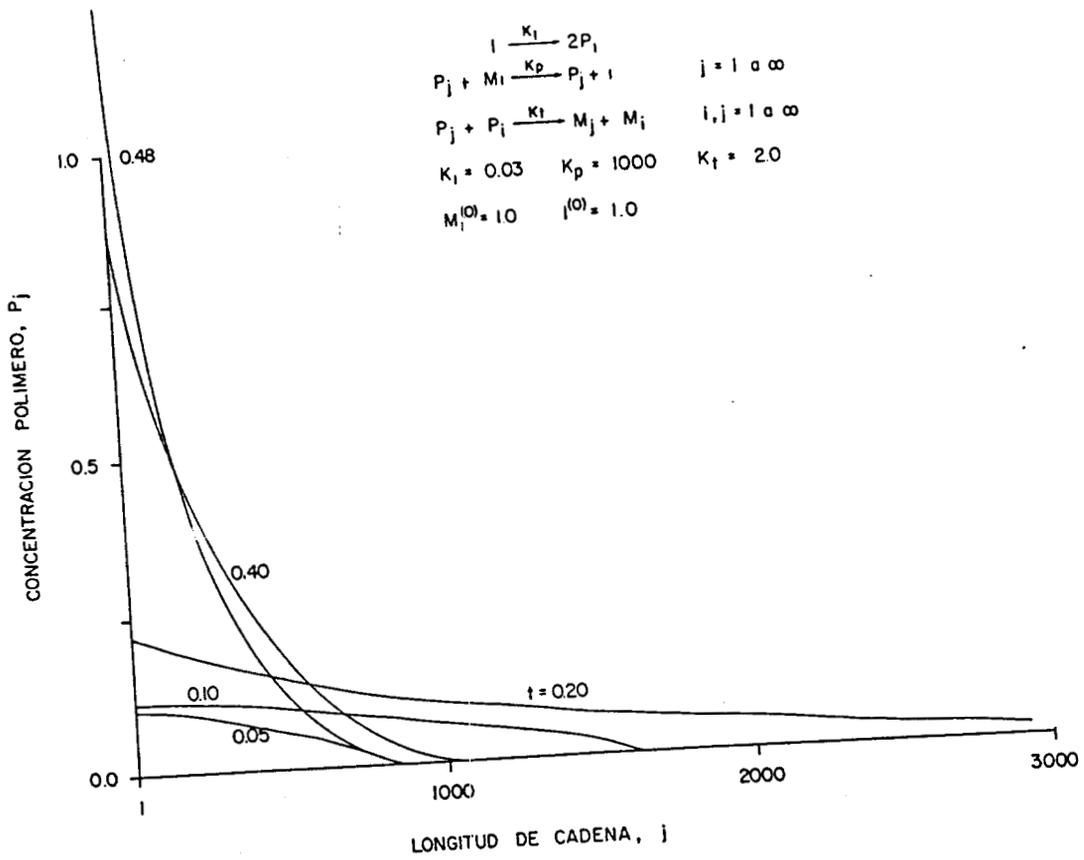
Una suposición, con respecto al esquema anterior, es que el consumo de radicales libres es muy rápida, por lo que se puede plantear un estado cuasi-estacionario para tales especies

$$\frac{dP_j}{dt} \approx 0 \quad j \geq 1$$

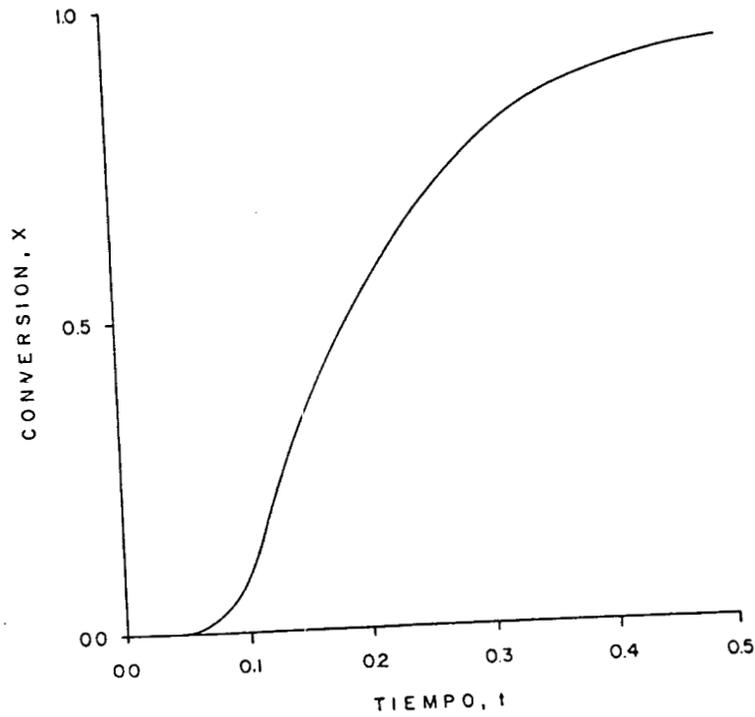
Sin embargo, en algunos casos, como en aquellos en el que se presenta el efecto gel, esta suposición no es correcta [38]. Aquí, en este ejemplo esa suposición no es tomada en cuenta; se resuelve el modelo tomando en cuenta todas sus dinámicas.

La estrategia utilizada para abordar el problema fué la misma que en el caso de polimerización dinámica en tanque agitado continuo, de la sección anterior. Es una estrategia de malla adaptable basada en la longitud de cadena promedio. La malla es generada a partir de una secuencia de ponderación geométrica.

La fig(6.4a) muestra la distribución de cadenas de



(a)



(b)

Fig. 6.4 (a) Distribución de cadenas polimericas en un reactor isotermico por lotes. (b) Conversión de monomero.

polimero activado, P_j , como una función del tiempo para el caso $k_i = 0.03$, $k_p = 1000$, $k_t = 2.0$, $M_i^{(0)} = 1.0$, $I^{(0)} = 0.5$ y con 6 puntos de colocación interior, y en la fig(6.4b) se ilustra la conversión de monómero en función del tiempo. En estas gráficas se puede observar que las distribuciones son suaves y aproximables por polinomios. además el cambio en el tiempo de la zona de importancia de la distribución justifica el uso de una malla adaptable. Así, para este caso la longitud de cadena promedio varia desde $\bar{J} = 85$ para $t = 0.01$ hasta $\bar{J} = 800$ para $t = 0.20$.

Aunque el esquema de polimerización utilizado en este ejemplo, es lineal y relativamente sencillo abarcarlos fenómenos más importantes del proceso. De ahí que la extensión de la estrategia de colocación a casos reales, en los que además se incluye el balance de energía, es posible.

6.4 Sumario

Aquí, en este capítulo hemos hecho la extensión a casos dinámicos, de las estrategias desarrolladas para el caso estático. Se aplicó tanto en situaciones de modelos lineales como en no-lineales. También se diseñaron algoritmos sencillos para su aplicación e implementación en los casos estudiados.

7. CONCLUSIONES

En este ultimo capitulo harémos las conclusiones más generales, producto de este trabajo. También, como una consecuencia, se emiten algunas recomendaciones para trabajos futuros; algunos de ellos ya se estan inicializando en el area de Ingenieria Quimica de esta Universidad.

7.1 Conclusiones generales

En este trabajo se desarrolló una técnica para resolver ecuaciones sumatorio-en diferencias mediante colocación ortogonal. El procedimiento fué diseñado para ser aplicado al conjunto de ecuaciones original. No fue necesario trabajar con aproximaciones continuificadas al conjunto original de ecuaciones. El tratamiento puede manejar problemas involucrando secuencias, finitas o infinitas, susceptibles de aproximación global por polinomios. Muchos sistemas de interes en Ingenieria pertenecen a ésta categoria.

Para entender mejor el papel que juega la secuencia de ponderación en la construcción de las secuencias base para cada problema particular, la ecuación de colocación en el residuo fué derivada de un problema de minimos cuadrados ponderados. Una vez que esto fue validado, criterios para construir secuencias de ponderación fueron sugeridos. También, dependiendo de cada problema particular, secuencias de ponderación sencillas para el residuo pueden ser asignadas a priori u obtenidas a partir de un esquema iterativo.

En general, la metodologia puede verse como una extensión a las secuencias base disponibles para aproximación de secuencias. Así, la técnica de colocación de Hahn,

recientemente desarrollada para abordar secuencias finitas, se obtiene como un caso particular de la técnica aquí presentada.

La aplicabilidad de la metodología fué probada y validada numéricamente. Así, se presentaron ejemplos de aplicación para secuencias finitas e infinitas; también en casos lineales y no-lineales. La técnica se extendió para situaciones de modelos dinámicos y estáticos.

7.2 Recomendaciones para trabajos a futuro

Anteriormente se dijo que este trabajo se limitaba a secuencias que son susceptibles de aproximación global por polinomios. También, la metodología se aplicó a modelos relativamente sencillos, e incluso en algunos casos eran lineales. Creemos que la extensión de ésta trabajo a sistemas más complejos es posible. Bajo este antecedente, establecemos un conjunto de ideas y sugerencias para trabajos posteriores

a) Para secuencias en las que no es posible la aproximación global, combinarla con una estrategia de aproximación por tramos en donde en cada uno de éstos se aplicaría una metodología como la presentada aquí. En ésta línea, Alvarez y Martínez [39] están desarrollando una estrategia para segmentar el dominio. Todo esto, implementado en un proceso iterativo, y aplicado a columnas de destilación con altos reflujo y volatilidades.

b) En caso de resolverse un problema más complicado desde el punto de vista de modelaje y de ecuaciones resultantes, la metodología aquí presentada tiene un gran potencial de aplicación. Por ejemplo, en modelos de procesos de separación

que incluyan hidraulica de plato, Termodinàmica, etc.

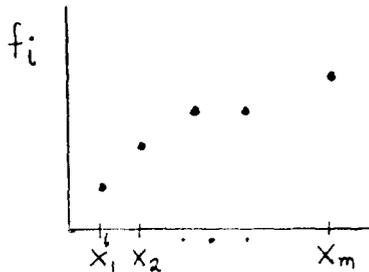
Para polimerizacion, sugerimos probar la metodologia con un caso màs real. Una caso típico en la literatura es la polimerización del MMA que alcanza longitudes de cadena grande ($\sim 10^5$) y presenta un marcado efecto gel. Esto ultimo hace que el problema sea de naturaleza no-lineal.

c) Por ultimo, se sugiere estudiar la aplicación en sistemas mixtos (continuo-discretos) y su extensión a ecuaciones integrales. Este tipo de ecuaciones se presentan en Ingenieria al modelar procesos particulados (balances de poblaciones).

Apendice A

Regla de punto medio para sumas económicas

Sea $f_i = \{f_1, f_2, \dots, f_m\}$ una secuencia definida para $\{x_i\}_{i=1}^m$



Tomemos N datos de f , definidos en para el conjunto $\{x_{ij}\}_{j=1}^N = \{y_j\}_{j=1}^N$ y generemos un polinomio $P_{N-1}(x)$ que cumpla con la condición

$$P_{N-1}(y_j) = F(y_j)$$

donde $F(\cdot)$ es la extensión a función real de f .

$P_{N-1}(x)$ puede expresarse en forma de diferencias divididas como

$$P_{N-1}(x) = F(y_i) + \sum_{s=1}^{N-1} [y_1 y_2 \dots y_{s+1}] \prod_{k=1}^s (x - y_k) \quad (\text{A.1})$$

Entonces $P_{N-1}(x)$ será una aproximación polinomial a la secuencia f , de forma que

$$f_j \sim F(x_j) = P_{N-1}(x_j) + R_N(x_j) \quad (\text{A.2})$$

Ya que $R_N(y_j) = 0$, $j = 1, 2, \dots, N$, existe un $\eta: \min y_j < \eta < \max y_j$ tal que

$$R_N^{(N-1)}(\eta) = 0$$

de forma que

$$F^{(N-1)}(\eta) - P_{N-1}^{(N-1)}(\eta) = 0$$

$$\text{además } [y_1 y_2 \dots y_N] = \frac{F^{(N-1)}(\eta)}{(N-1)!}$$

por inducción

$$[x, y_1, y_2, \dots, y_N] = \frac{F^{(N-1)}(\eta)}{N!}$$

Así obtenemos una expresión para el residuo

$$R_N(x) = \frac{F^{(N-1)}(\eta)}{N!} \prod_{j=1}^N (x - y_j) \quad (A.3)$$

Ahora deseamos evaluar la suma sobre la secuencia

$$S_m = \sum_{j=1}^M f_j = \sum_{j=1}^M F(x_j) \quad (A.4)$$

pero de A.2

$$S_m = \sum_{j=1}^M P_{N-1}(x_j) + \sum_{j=1}^M R(x_j)$$

$$S_m = S_N + E_S$$

donde E_S es el error de sumatoria

Para obtener la regla de punto medio, tomemos m non y

definamos un X^*

$$X^* = \frac{X_1 + X_m}{2}$$

Si además $N = 1$, entonces

$$P_{N-1}(x) = P_0(x) \quad , \quad \{x_{i,j}\}_{j=1}^N = X^*$$

de forma que S_N se expresa como

$$S_N = S_0 = \sum_{j=1}^m P_0(x_j)$$

pero

$$P_0(x_j) = P_0(X^*)$$

así que

$$S_0 = m P_0(X^*) \quad (A.5)$$

que es la expresión para la suma económica de punto medio. El error de sumatoria E_S para esta regla viene dado por

$$E_s = F(\eta) \left\{ m(X_1 - X^*) + \frac{m(m-1)}{2}(X_2 - X^*) \right\} \quad (\text{A.6})$$

Apendice B

Cálculo de las raíces de polinomios ortogonales.

En este apendice se expone la estrategia de Newton-Horner para localizar las raíces de un polinomio ortogonal.

Los ceros de un polinomio ortogonal de grado N tienen las siguientes propiedades [40]

- i) Son reales y distintos
- ii) Se encuentran localizadas en el interior del dominio $D : (a, b)$.

En este esquema se va degradando el polinomio suprimiendo las raíces encontradas. El algoritmo es el siguiente

a) Comenzar a iterar con un Newton a partir de $x_1^0 = a$

$$x_1^{k+1} = x_1^k - p_N(x_1^k) / p_N'(x_1^k)$$

hasta que

$$\|x_1^{k+1} - x_1^k\| < \epsilon$$

donde ϵ es la tolerancia. $p_N(x)$ y $p_N'(x)$ son calculados como en (4.7).

b) Una vez localizada la primera raíz, obtener el polinomio degradado

$$G_{N-1}(x) = p_N(x) / (x - x_1)$$

cuyas raíces se encuentran en (x_1, b) .

Para localizar el siguiente cero, se aplica de nuevo el metodo de Newton comenzando a iterar en x_1

$$x_2^{k+1} = x_2^k - G_{N-1}(x_2^k) / G_{N-1}'(x_2^k)$$

que se puede expresar en terminos de $p_N(x)$ como

$$G_{N-1}(x_2^k) / G_{N-1}'(x_2^k) = \frac{P_N(x_2^k)}{P_N'(x) \left[1 - \frac{P_N(x_2^k)}{(x_2^k - x_1)} \cdot \frac{1}{P_N'(x_2^k)} \right]}$$

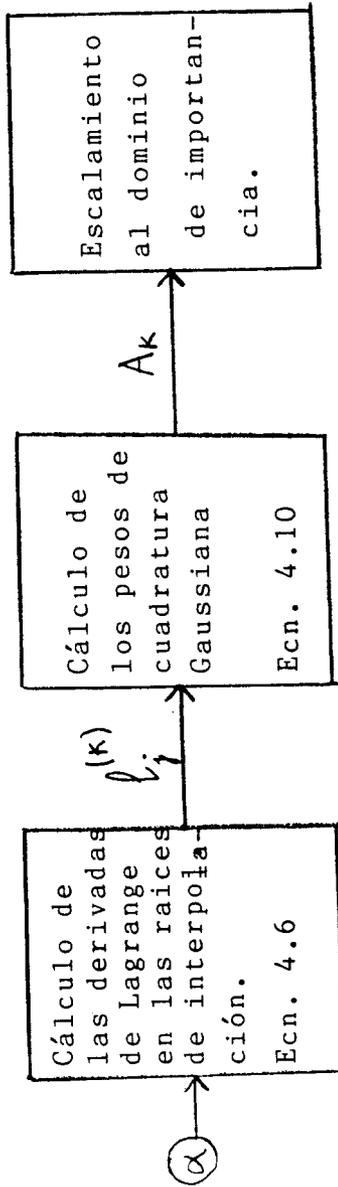
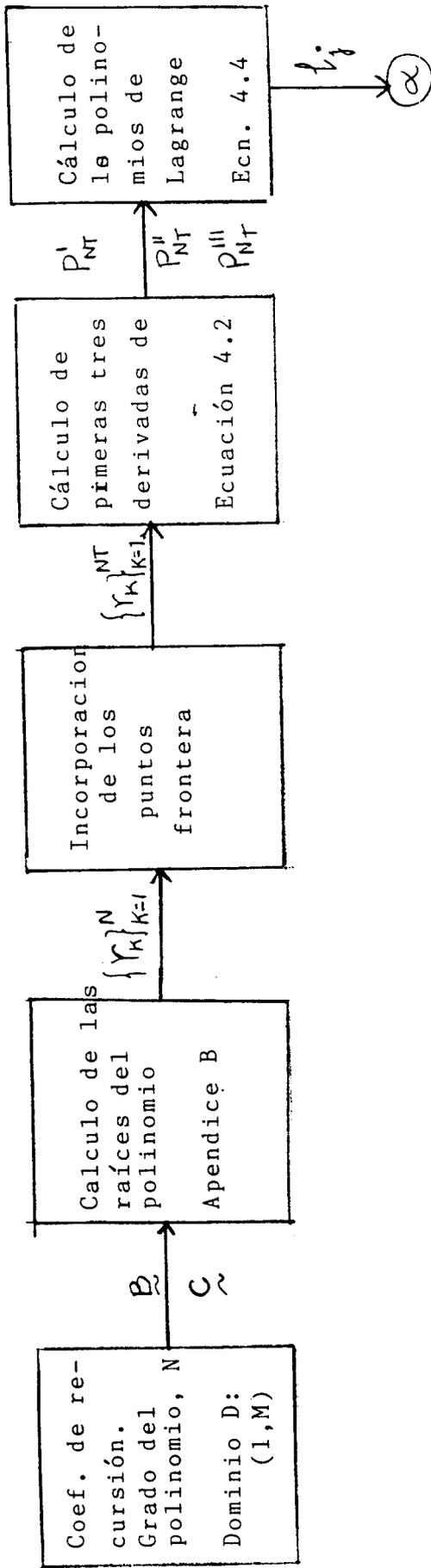
c) Habiendo localizado x_2 , seguir como en b) hasta encontrar las N raíces distintas.

En general, la expresión para el polinomio degradado es

$$G_{N-j}(x) = P_N(x) / \prod_{l=1}^j (x - x_j)$$

y el esquema de Newton para la $(j+1)$ ava raíz es

$$x_{j+1}^{k+1} = x_{j+1}^k - \frac{P_N(x_{j+1}^k)}{P_N'(x_{j+1}^k) \left[1 - \frac{P_N(x_{j+1}^k)}{P_N'(x_{j+1}^k)} \prod_{l=1}^j \frac{1}{(x_{j+1}^k - x_l)} \right]}$$



APENDICE C

Diagrama de cálculo en la generación de polinomios ortogonales.

Apendice D

i) Cuadraturas Gaussianas para secuencias.

El polinomio ortogonal $p_N(j)$ para $j = 1, 2, \dots, M$ y una secuencia de ponderación w_j existe y es único [40].

Tambièn se puede demostrar que los ceros de dicho polinomio son reales y distintos, y se localizan en el interior de $[1, M]$.

En èste apèndice mostraremos que una fòrmula de cuadratura usando estos ceros tiene un grado $2N-1$ [29].

Teorèma 1. Sea x_1, \dots, x_N , ceros de un polinomio ortogonal de grado N , $p_N(j)$ para $[1, M]$ y w_j . Considere que los coeficientes A_1, A_2, \dots, A_N son encontrados tal que

$$\sum_{j=1}^M w_j f_j = \sum_{k=1}^N A_k F(x_k) + E[f] \quad (D.1)$$

donde $F(\cdot)$ es la extensión a argumento continuo de f_j , y E es el error de cuadratura.

es exacta para toda secuencia f_j cuya gráfica (f_j, j) es trazada por una expresión polinomial de grado $N-1$. Entonces (C.1) será exacta para toda secuencia polinomial de grado $2N-1$.

Teorèma 2. La fòrmula (D.1) tiene grado $2N-1$.

Teorèma 3. Si una fòrmula

$$\sum_{j=1}^M w_j f_j = \sum_{k=1}^N A_k F(x_k) + E[f] \quad (D.2)$$

es exacta para toda secuencia polinomial de grado $\leq 2N-1$; entonces los puntos $\{x_k\}$ deben ser ceros de un polinomio ortogonal $p_N(j)$ para $j = 1, 2, \dots, M$ y w_j satisfaciendo

Las pruebas de estos teoremas pueden encontrarse en Stroud [29]

ii) Expresión para los pesos de cuadratura A

Supongamos que la sumatoria I existe

$$I = \sum_{j=1}^M w_j f_j \quad (D.4)$$

donde $w_j > 0$, $\sum_{j=1}^M w_j^2 < \infty$

Deseamos calcular I mediante una fórmula de cuadratura.

expresemos la secuencia f_j como una combinación lineal de polinomios de Lagrange (sección 3.2)

$$f_j \sim F(j) = \sum_{i=1}^N l_i(j) F(r_i) \quad (D.5)$$

donde r_i son ciertos puntos de interpolación

Sustituyendo D.5 en D.4 e invirtiendo el orden de las sumatorias

$$I = \sum_{k=1}^N \left(\sum_{j=1}^M l_k(j) w_j \right) F(r_k) \quad (D.6)$$

Comparando D.6 con D.2 obtenemos la expresión para los pesos de cuadratura

$$A_k = \sum_{j=1}^M l_k(j) w_j \quad (D.7)$$

También, por el Teorema 3, el conjunto de puntos de

cuadratura son raíces de un polinomio ortogonal definido a partir de la condición D.3.

BIBLIOGRAFIA

1. Zeman, R. J. and Neal Amundson, "Continuous Polimerization Models - Part I". Chem. Eng. Sci., 20, 331, 1965.
2. Zeman, R. J. and Neal Amundson, "Continuous Polimerization Models - Part II". Chem. Eng. Sci., 20, 637, 1965.
3. Gould, L. A., Chemical Process Control: Theory and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
4. Wong, K. T. and R. Luss, "Model Reduction of High-Order Multistage Systems by the Method of Orthogonal Collocation", Can J. of Chem. Eng., 58, 382, 1980.
5. Bamford, Bard, Jenkins and Onyon, The Kinetics of Vinyl Polimerization by radical Mechanisms, Butterworths, London, 1958.
6. Hulburt, H. M. and Katz, S., "Some Problems in Particle Technology. A Statistica Mechanical Formulation". Chem. Eng. Sci., 19, 555, 1964.
7. Subramanian, G. and Ramkrishna, D., "On the Solution of Statistical Models of Cell Populations", Math. Biosc., 10, 1, 1971.
8. Singh, P. N. and Ramkrishna, D., "Solution of Population Balance Equations by MWR", Comp. and Chem. Eng., 1, 23, 1977.
9. Coyle, D. J., Tulig, T. J. and Matthew Tirrell, "Finite Element Analysis of High Conversion Free Radical Polimerization", Enviado para publicaci3n, 1985.
10. Saldivar, E., Tesis de Maestria, UNAM, M3xico, 1985.
11. Saldivar, E. and Alvarez, J., "A Mathematical Model for Chain Growth Polymerization in Slab Molds", En

preparación.

12. Cho, Y. S. and B. Joseph, "Reduced-Order Steady-State and Dynamic Models for Separation Processes", *AIChE J.*, 29, 261, 1983.
13. Idem., 270, 1983.
14. Cho, Y. S. and B. Joseph, "Reduced-Order Models for Separation Columns", *Comp. and Chem. Eng.*, 8, 81, 1984.
15. Villadsen, J. V. and M. L. Michelsen. Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1978.
16. Stewart, W. E., Levién, K. L. and Morari, M., "Collocation Methods in Distillation", In *Proc. of 2nd. Int. Conf. on Foundations of Computer-Aided Process Design*. Westerberg, A. W. and Chien, H. H., Eds.. CACHE Corp., N. Y., 1984.
17. Martínez, C., Reducción de Modelos de Columnas de Destilación, Tesis de Maestría, UAM-I, México, 1985.
18. Alvarez, C. J. and Alvarez, R. J., "Solution of Summation-Difference Equations by Collocation Technique", Enviado a revisión, 1986.
19. Rosenbrock, H. H., "An Investigation of the Transient Response of a Distillation Column", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 35, 347, 1957.
20. Dahlgvist, S. A., "Control of the Top and Bottom Compositions in a Pilot Distillation Column", *I. Chem. Eng. Symposium Series*, 56, 25, 1979.
21. Benallou, A., D. E. Seborg and A. Mellichamp, "Low-Order

- Physically-Lumped Dynamic Models for Distillation Column Control", Paper 9a, AIChE Annual Meeting, Los Angeles, 1982.
22. Srivastava, R. K. and Joseph, B., *Comp. and Chem. Eng.*, 9, 601, 1985.
 23. Platzler, N., "Design of Continuous and Batch Polymerization Processes", *Ind. Eng. Chem.*, 6, 62, 1970
 24. Shinnar, R. and Katz, Z., "Polymerization Kinetics and Reactor Design", in Chemical Reactor Engineering., Advances in Chemistry, Vol. 109, p. 56, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1972.
 25. Ray, W. H. and Laurence, R. L., "Polymerization Reaction Engineering", in Chemical Reactor Theory, N. R. Amundson and L. Lapidus, Eds., Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, N. J., 1977.
 26. Davis, P. J., Interpolation and Approximation., Dover Publications, 1975.
 27. Conte, S. D. and C. de Boor, Elementary Numerical Analysis, An Algorithmic Approach. 3rd. ed., Mc. Graw-Hill, 1980.
 28. de Boor, C., A Practical Guide to Splines, Springer Verlag, 1978.
 29. Stroud, A. H., Numerical Quadrature and Solution of Ordinary Differential Equations. Springer-Verlag Ed., 1974.
 30. Forsythe, G. E., Malcon, M. A. and Moler, C. B., Computer Methods for Mathematical Computations. Prentice-Hall, 1977.

31. Manual de Usuario. Subrutinas de Biblioteca. IIMAS, UNAM, México, 1980.
32. Powell, M. J. D., " A Hybrid Method for Nonlinear Equations", in Numerical Methods for Non-Linear Algebraic Equations., P. Rabinowitz, Ed., Gordon and Breach, London, 1970.
33. Liu, S. and Neal Amundson, "Polimerization Reactor Stability", Rubber Chem. Technol., 1961.
34. Tulig, T. J. and Tirrell, M., Macromolecules, 15, 459, 1982.
35. Samarski, A. A. and Nikolaev, E. S., Solution Methods for Difference Equations. MIR, Moscow, 1982.
36. Idem. a 8.
37. Palomares, D. G. Selección de Estructuras de Control para Columnas de Destilación. Tesis de Maestria, UAM-I, México, 1985.
38. Chiu, W. Y., Carratt, G. M. and Soong, D. S., "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization", Macromolecules, 16, 348, 1983.
39. Alvarez, C. J., Comunicación Personal, México, 1986.
40. Szego, G., Orthogonal Polynomials. Am. Math. Soc., New York, 1939.