



03063
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO 3
14

UNIDAD ACADEMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO
DEL COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATEMATICAS
APLICADAS Y SISTEMAS

MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION

ELEMENTO FINITO CON MALLA ADAPTABLE
EN EL MODELADO DE SISTEMAS DE
POLIMERIZACION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION

P R E S E N T A:
ENRIQUE SALDIVAR GUERRA

México, D. F.
1986

TESIS CON
MALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO
DEL COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATEMÁTICAS APLICADAS Y SISTEMAS

MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION

"ELEMENTO FINITO CON MALLA ADAPTABLE
EN EL MODELADO DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
DE LA COMPUTACION, PRESENTA:

ENRIQUE SALDIVAR GUERRA

MEXICO, D. F.

1 9 8 6

JURADO ASIGNADO AL TEMA:

Presidente:	DR. JEAN PIERRE HENNART
Secretario:	DRA. SUSANA GOMEZ GOMEZ
Vocal:	DR. JESUS ALVAREZ CALDERON
1er. Suplente:	DR. PABLO BARRERA SANCHEZ
2° Suplente:	DR. LEONARDO RIOS GUERRERO

México, D. F., febrero 17, 1986

Lic. Manuel Márquez Fuentes
Director de la U.A.C.P. y P. del CCH
Universidad Nacional Autónoma de México
P r e s e n t e .

Me permito informarle que, habiendo revisado la tesis que presentó el Ing. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA como parte de los requisitos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION con el tema "ELEMENTO FINITO CON MALLA ADAPTABLE EN EL MODELAÑO DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION", encuentro que su trabajo satisface los requerimientos académicos correspondientes, por lo que he decidido otorgarle mi voto aprobatorio.

Sin otro particular, quedo de Usted.

Atentamente,



DR. JEAN PIERRE HENNART

J P H A S

J P H A S

*Inc.

México, D. F., febrero 17, 1986

Lic. Manuel Márquez Fuentes
Director de la U.A.C.P. y P. del CCH
Universidad Nacional Autónoma de México
P r e s e n t e .

Me permito informarle que, habiendo revisado la tesis que presentó el Ing. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA como parte de los requisitos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION con el tema "ELEMENTO FINITO CON MALLA ADAPTABLE EN EL MODELADO DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION", encuentro que su trabajo satisface los requerimientos académicos correspondientes, por lo que he decidido otorgarle mi voto aprobatorio.

Sin otro particular, quedo de Usted.

Atentamente,


DRA. SUSANA GOMEZ GOMEZ

I I M A S
U N A M

*Inc.

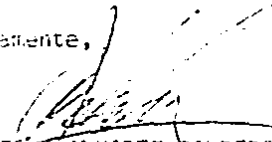
México, D. F., febrero 17, 1986

Lic. Manuel Márquez Fuentes
Director de la U.A.C.P. y P. del CCH
Universidad Nacional Autónoma de México
P r e s e n t e .

Me permito informarle que, habiendo revisado la tesis que presentó el Ing. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA como parte de los requisitos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION con el tema "ELEMENTO FINITO CON MALLA ADAPTABLE EN EL MODELADO DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION", encuentro que su trabajo satisface los requerimientos académicos correspondientes, por lo que he decidido otorgarle mi voto aprobatorio. La dirección de este trabajo estuvo a mi cargo.

Sin otro particular, quedo de Usted.

Atentamente,



DR. JESUS ALVAREZ CALDERON
Depto. de Ing. Química
UAM Iztapalapa

*Inc.


México, D. F., febrero 17, 1986

Lic. Manuel Márquez Fuentes
Director de la U.A.C.P. y P. del CCH
Universidad Nacional Autónoma de México
P r e s e n t e .

Me permito informarle que, habiendo revisado la tesis que presentó el Ing. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA como parte de los requisitos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION con el tema "ELEMENTO FINITO CON MALLA ADAPTABLE EN EL MODELADO DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION", encuentro que su trabajo satisface los requerimientos académicos correspondientes, por lo que he decidido otorgarle mi voto aprobatorio.

Sin otro particular, quedo de Usted.

Atentamente,


DR. PABLO BARRERA SANCHEZ
Secretario General
Facultad de Ciencias
U N A M

*1cc.

México, D. F., febrero 17, 1986

Lic. Manuel Márquez Fuentes
Director de la U.A.C.P. y P. del CCH
Universidad Nacional Autónoma de México
P r e s e n t e .

Me permito informarle que, habiendo revisado la tesis que presentó el Ing. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA como parte de los requisitos para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LA COMPUTACION con el tema "ELEMENTO FINITO CON MALLA ADAPTABLE EN EL MODELAO DE SISTEMAS DE POLIMERIZACION", encuentro que su trabajo satisface los requerimientos académicos correspondientes, por lo que he decidido otorgarle mi voto aprobatorio.

Sin otro particular, quedo de Usted.

Atentamente,



DR. LEONARDO RIOS GUERRERO
Facultad de Química
División de Estudios de Posgrado
U N A M

*lcc.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
1. GENESIS DEL PROBLEMA	1-1
1.1 PROCESOS DE POLIMERIZACION	1-2
1.2 ESQUEMA CINETICO Y MODELO MATEMATICO ORIGINAL	1-5
1.3 EFECTO GEL O AUTOACELERACION	1-8
2. MODELO CONTINUO	2-1
3. FORMULACION DEL PROBLEMA	3-1
3.1 ANTECEDENTES	3-2
3.2 MOTIVACION Y ESPECIFICACION DEL PROBLEMA	3-4
3.3 ESTRATEGIA DE SOLUCION Y RESUMEN	3-7
4. DISCRETIZACION DEL SISTEMA CONTINUO MEDIANTE TECNICAS DE ELEMENTO FINITO	4-1
4.1 DISCRETIZACION DE LAS ECUACIONES	4-2
4.2 NOTACION MATRICIAL	4-7
5. SOLUCION DEL SISTEMA RESULTANTE DE EDO'S MALLA FIJA	5-1
5.1 METODO DE RUNGE-KUTTA	5-2
5.2 METODO DE NEWTON-RUNGE-KUTTA. APROXIMACION QUASI-ESTACIONARIA PARA LAS ESPECIES VIVAS	5-3
5.3 METODO DE EULER. DIFERENCIAS HACIA ATRAS.	5-4
5.4 DISCUSION	5-7
5.5 APLICACION. SIMULACIONES DE LA EVOLUCION DE DPM'S CON ESQUEMA DE MALLA FIJA	5-8
5.5.1 Reactor Intermitente (por lotes), 90°C	5-8
5.5.2 Reactor Semicontinuo, 90°C	5-9
5.5.3 Reactor Intermitente a 70°C	5-11
5.5.4 Reactor Semicontinuo, 70°C	5-11
6. MALLA ADAPTABLE	6-1

6.1	INTRODUCCION	6-2
6.2	TEORIA DE ELEMENTO FINITO ADAPTABLE	6-4
6.3	UN ALGORITMO DE MALLA ADAPTABLE	6-7
6.4	APLICACION. SIMULACION DE LA EVOLUCION DE DPM'S CON MALLA ADAPTABLE	6-10
6.5	DETALLES DE IMPLEMENTACION	6-11
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO	7-1
7.1	ASPECTOS CINETICOS	7-2
7.2	ASPECTOS NUMERICOS	7-3
7.3	TRABAJO FUTURO	7-5

APENDICE 1. DESARROLLO MATEMATICO DE ECUACIONES DE
ORTOGONALIZACION DE ERROR.

APENDICE 2. JACOBIANOS.

APENDICE 3. NOMENCLATURA.

REFERENCIAS.

La simulación de procesos químicos es una herramienta muy útil en el diseño, operación, control o rediseño de procesos. La simulación de procesos requiere, entre otras cosas: (1) un modelo matemático que describa ciertos aspectos de interés del proceso, (2) una estrategia numérica de solución y (3) ejecución de la estrategia de solución mediante un algoritmo para computadora digital. La experiencia industrial ha demostrado que la simulación, además de motivar el estudio e investigación de los procesos, ha contribuido en gran medida a lograr procesos muy eficientes y productos de alto grado de calidad. Es decir, la simulación es una disciplina que tiene un efecto casi inmediato en la economía de la producción.

En un país como el nuestro, la simulación ofrece un gran potencial de desarrollo. Esto se debe a que para desarrollos tecnológicos usualmente se dispone de la información básica en la literatura o es factible obtenerla con una inversión razonable en experimentación. Sin embargo, para llegar al diseño final de un proceso económicamente rentable hay que explorar un buen número de opciones en cuanto a procesos y condiciones de operación. En nuestro país observamos que muchos de los procesos importantes han sido diseñados de esta forma en los centros de diseño del extranjero. Por otra parte, cierto estrato de la industria nacional, presionada por la escasez de divisas, ha iniciado la investigación y desarrollo de procesos. En muchos casos el análisis de posibilidades se lleva a cabo con largos y costosos programas de tanteo experimental.

En conclusión, la simulación es una actividad que requiere como inversión una computadora de tamaño razonable y el personal humano cali-

ficado, y que ofrece un gran potencial en el desarrollo de procesos o en la mejora en cuanto a calidad y competitividad en los ya existentes. El flujo continuo y en aumento de egresados de los programas de posgrado, tanto nacional como del extranjero, proveen el material humano calificado, mientras que la computadora que puede ejecutar la simulación se ha vuelto un equipo indispensable en las medianas y grandes industrias de capital nacional.

En este trabajo hemos desarrollado un programa que simula un proceso químico que consiste en una reacción de polimerización, y nuestra contribución se centrará esencialmente en el algoritmo para resolver las ecuaciones no lineales diferenciales en diferencias que resultan.

La síntesis de polímeros es, entre los procesos químicos, uno que destaca por su importancia económica. Esta industria parte de petroquímicos básicos y genera productos manufacturados con alto valor agregado y con un mercado muy importante y en constante expansión. En México existe una gran capacidad instalada para la producción de polímeros, pero se tiene la desventaja de que las compañías establecidas muestran una alta dependencia tecnológica del exterior, y las pocas industrias que deciden hacer innovaciones carecen de los grupos y medios para concluir las de manera eficiente. Esto permite visualizar los beneficios que pueden obtenerse de aplicar todas las técnicas a nuestro alcance para el estudio de los sistemas poliméricos.

Los polímeros están formados de moléculas muy largas o cadenas, constituidas a su vez por cientos o miles de unidades estructurales más simples. Cuando se sintetiza un polímero ocurren reacciones químicas en las que las unidades estructurales o monómeros se van uniendo para formar las cadenas poliméricas, (1), (2). Al final del proceso se obtiene

un producto formado por moléculas de polímero con diversas longitudes de cadena (o número de unidades estructurales en la cadena) y por ello, caracterizado por una distribución de pesos moleculares (DPM). Esta última influye fuertemente en las propiedades físicas del material obtenido, tales como: resistencia al impacto, a la tensión, etcétera, y por lo tanto es uno de los parámetros que definen la calidad del polímero (3), (4).

Uno de los objetivos principales de simular el proceso de síntesis es establecer un modelo que permita predecir la DPM que se obtendría bajo condiciones de reacción determinadas. Por otro lado, las ecuaciones matemáticas de un modelo de este tipo son complicadas, especialmente a altas conversiones, ya que los términos de reacción se modifican para incluir fenómenos de difusión, debidos a la viscosidad creciente del medio de reacción. Generalmente estas ecuaciones no tienen solución analítica y requieren de un método numérico programado en una computadora digital para resolverlas.

En esta tesis tomamos como ejemplo de trabajo la homopolimerización de metil metacrilato (MMA), mediante radicales libres. Esta reacción ha sido bastante estudiada tanto en la industria como en las universidades. Balke y Hamielec (5), efectuaron una serie de experimentos que han servido como base para numerosos desarrollos teóricos. La mayor parte de estos estudios han modelado los primeros momentos de la DPM (6), (7), (8). Son pocos los esfuerzos que se han encaminado a describir la evolución de la curva de la DPM. Zeman y Amundson (9), propusieron aproximar las ecuaciones diferenciales en diferencias mediante ecuaciones diferenciales en derivadas parciales para luego ser resueltas con las técnicas numéricas disponibles para EDP. En diversos

estudios se han resuelto las ecuaciones resultantes para casos restringidos en cuanto a las regiones estudiadas o a la complejidad de las formas funcionales de los parámetros que definen la cinética de la reacción (10) , (11) .

Una técnica numérica que recientemente se ha aplicado con éxito para resolver las ecuaciones de la DPM en sistemas de polímeros, es la de elemento finito. Coyle y colaboradores (12) resolvieron las ecuaciones integro-diferenciales que modelan la polimerización bajo la aproximación continua de Zeman y Amundson (9) y describen la evolución de la DPM con el tiempo de reacción, aun a altas conversiones, para el metil-metacrilato (MMA). Ellos emplearon el método de elemento finito con una malla fija construida sobre el eje de la longitud de cadena, y probaron que la técnica es adecuada para este tipo de problemas. Sus resultados sugirieron la conveniencia de ahondar en las posibilidades del método de solución para eventualmente emplearlo en estudios de estabilidad de reactores o en esquemas de control que utilicen computadoras en línea con el proceso.

Uno de los aspectos más interesantes y más ventajosos del método de elemento finito sobre otros métodos numéricos, es la posibilidad que ofrece de estimar el error de aproximación que se comete al emplearlo y, lo que es mejor aún, de controlar dicho error con algún criterio conveniente. Strang y Fix (13) proporcionan algunos criterios de este tipo, recientemente, Benner (14) seleccionó un criterio y propuso un algoritmo de refinamiento de la malla por medio del cual es posible equidistribuir el error de aproximación en todo el intervalo de solución colocando convenientemente los nodos que definen la malla. Para lograr la equidistribución del error el algoritmo de Benner mantiene fijo el número de

nodos, pero recalcula la colocación de éstos cada vez que cambia la región donde se busca la solución o que se avanza un paso de integración en el caso de problemas que involucran ecuaciones diferenciales.

Se han desarrollado otros métodos de malla adaptable como los métodos de elemento finito espacio-temporales (15) ,(16) o el método de elemento finito móvil (17) ,(18) ,(19). Todos ellos tienen como objetivo el optimizar en algún sentido la colocación de los nodos. En este trabajo nos interesa utilizar las técnicas de malla adaptable con refinamiento para mantener control sobre el error de la solución.

Por otra parte, el problema de describir la evolución de la DPM en un sistema polimérico es un campo fértil para la aplicación de métodos de malla móvil. La forma de la curva que nos ocupa se deforma al avanzar el tiempo de reacción y si se deja una malla fija no se tendrá control sobre el error de aproximación y será cuestionable la extensión del método para estudios de estabilidad y control.

En este trabajo desarrollamos un algoritmo que, utilizando la técnica de elemento finito, permite acotar y distribuir uniformemente el error de aproximación de la solución. El algoritmo se aplica en la descripción aproximada de la DPM de un sistema polimérico.

En el primer capítulo establecemos el marco en el que se genera el problema. Primero describimos el problema de la polimerización, los objetivos que se persiguen y las dificultades que se presentan. Enseguida se modela el proceso y finalmente se enumera el conjunto de ecuaciones diferenciales en diferencias que constituyen el modelo. En el capítulo 2 se aproximan las secuencias de concentraciones de especies mediante un perfil continuo. Con esto se genera un sistema de ecuaciones integro-diferenciales parciales (en tiempo y en longitud de cadena). En

en el capítulo 3 se formula el problema específico que constituye el objeto principal de esta tesis, es decir, la posibilidad de utilizar una malla adaptable para describir la evolución en tiempo de la distribución de pesos moleculares para la polimerización isotérmica del metil metacrilato en un reactor por lotes o semicontinuo. En el Cap.4 se aplica la técnica de elemento finito con malla fija a las ecuaciones integro-diferenciales parciales obtenidas en el capítulo 2. Como resultado, el problema matemático se transforma en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) con valores iniciales. El capítulo 5 discute los métodos de solución que se probaron para resolver las EDO's obtenidas en el capítulo anterior, así como las dificultades encontradas y se elige el método que resultó más eficiente comparando las características observadas al aplicar cada uno de ellos.

El capítulo 6 introduce la teoría de malla adaptable en elemento finito y detalla el algoritmo empleado para determinar la evolución de la curva de la DPM utilizando una malla adaptable. Finalmente, el capítulo 7 contiene las conclusiones globales obtenidas y las recomendaciones respecto a nuevas rutas de investigación en el tema.

CAPITULO 1

GENESIS DEL PROBLEMA

En este capítulo se hace una descripción física de los distintos procesos de polimerización que se emplean industrialmente señalando las ventajas y desventajas que caracterizan a cada uno de ellos, para luego enfocar nuestra atención al tipo de proceso que será objeto de este estudio: polimerización por radicales libres en masa o en solución, efectuada en reactores agitados operados en forma intermitente o semi-continua. En seguida se expone la teoría básica de polimerización y las reacciones químicas involucradas. A partir del esquema químico se plantea el conjunto infinito de ecuaciones diferenciales en diferencias que constituyen el modelo matemático natural que representa el sistema polimérico.

1.1 Procesos de Polimerización

Los procesos de polimerización emplean como materia prima principal a ciertos compuestos denominados monómeros. Estos monómeros tienen propiedades químicas específicas y proveen, al reaccionar, las unidades estructurales que forman las cadenas de polímero. Existen diversos mecanismos de reacción para obtener polímeros, pero el que nos ocupará se denomina de radicales libres (se efectúa mediante especies químicas neutras de vida corta).

Las reacciones de polimerización son especialmente difíciles de controlar, ya que son fuertemente exotérmicas y la remoción del calor generado en ellas es complicada. Esto es debido a que la viscosidad de la mezcla reaccionante crece al progresar la conversión del monómero en polímero. Es por ello que los procesos a escala industrial se diseñan de tal forma que combinen características de controlabilidad de la reacción, con economía y calidad en el producto. Entre los procesos comerciales más importantes están los de masa, emulsión, suspensión y solución.

En el proceso en masa la reacción se realiza únicamente en presencia del monómero y aunque el control de temperatura es complicado, la calidad del producto es alta. Esto se debe a que no hay contaminación con sustancias extrañas. El problema de remoción de calor (control de temperatura) se ha enfrentado con polimerizaciones en dos fases (suspensión o emulsión). Sin embargo, estas opciones requieren etapas adicionales de separación después de la reacción para aislar el producto. Otro proceso en una sola fase es el de solución, que emplea un solvente para impedir que la viscosidad del medio reaccionante aumente en demasía y dificulte la remoción del calor. Sin embargo, al final de este proceso también es necesario separar al producto del solvente.

Los procesos en masa y en solución pueden ser descritos matemáticamente en forma similar pues sus esquemas químicos son semejantes. En esta tesis emplearemos un modelo que es aplicable tanto para procesos en masa como en solución. Cualquiera de los procesos mencionados se efectúa en un reactor. Este equipo consiste en un tanque con un agitador y con algún medio, ya sea una chaqueta o un serpentín, que permite calentar o enfriar la mezcla reaccionante según se requiera (ver figura 1.1).

Respecto a la forma en que se operan los reactores, los procesos de polimerización se pueden clasificar en continuos y en intermitentes. En los primeros, y una vez que se alcanza una operación estable, la cantidad de monómero que entra es igual a la del polímero que sale. Por otro lado, en los reactores intermitentes se carga una cierta cantidad de materia prima y se hace reaccionar hasta obtener una transformación en polímero lo más completa posible. En ese momento se descarga el producto del reactor y se inicia un nuevo ciclo con nueva materia prima.

Un tercer tipo de operación que combina características de los dos anteriores es el semicontinuo. Este es semejante al intermitente pero permite la dosificación de algunos de los compuestos en forma continua.

La elección de reactores que se operan en forma continua se justifica cuando se requiere una alta capacidad de producción, pues la inversión inherente es muy costosa. Estos procesos producen materiales de calidad alta y uniforme pues las distribuciones de las propiedades en el material son cerradas. En los reactores intermitentes hay distribuciones más abiertas de las propiedades que, en general, demeritan la calidad del producto, pero estos procesos son más flexibles en su operación, requieren menores inversiones que los continuos. Los procesos semicontinuos presentan características intermedias de flexibilidad, calidad, de costo en la inversión.

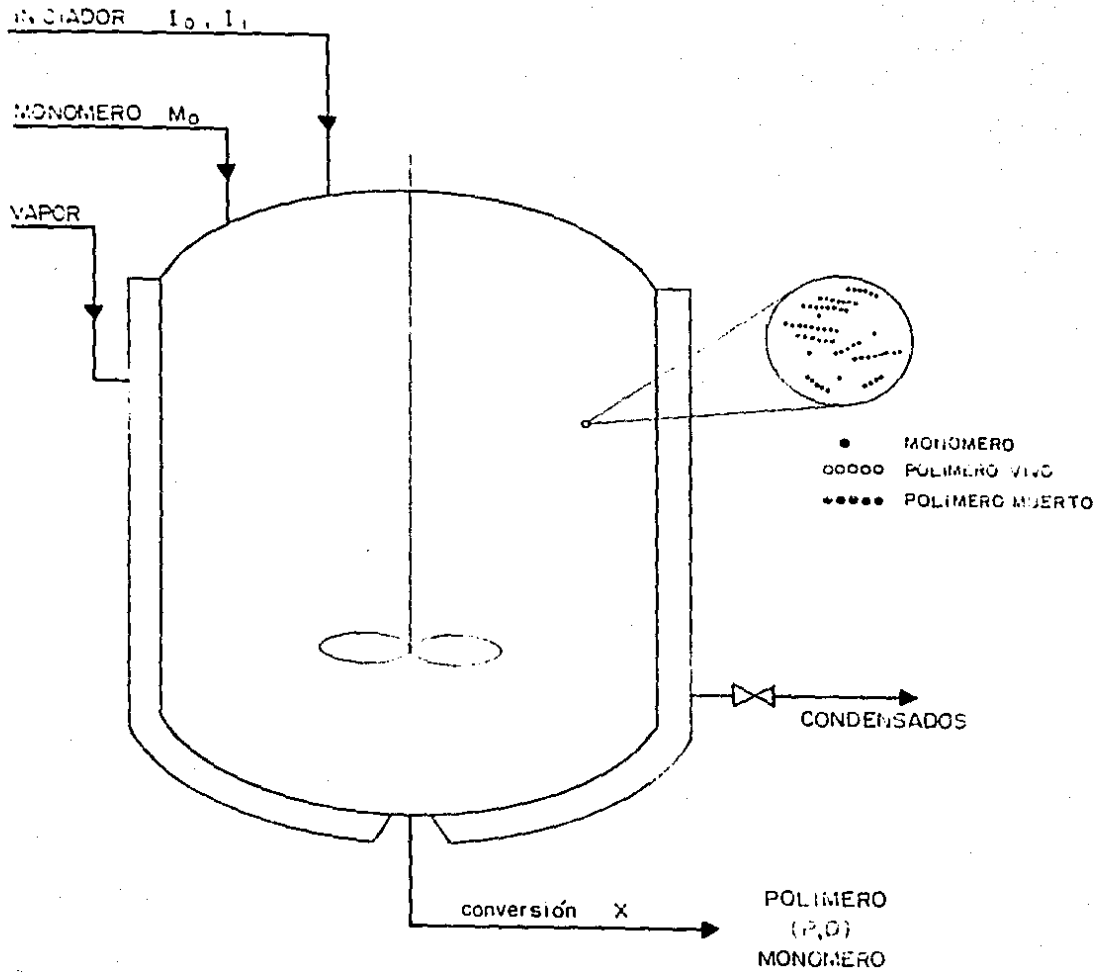


FIGURA 1.1 ESQUEMA DE UN REACTOR DE POLIMERIZACION

Los modelos matemáticos que describen los procesos continuos son de tipo algebraico, mientras que los correspondientes a la operación intermitente incluyen ecuaciones diferenciales, ya que las variables cambian continuamente de valor en el tiempo. El problema que nos interesa en este trabajo se refiere a reactores intermitentes y semicontínuos.

En resumen, enfocaremos nuestro análisis a procesos de polimerización vía radicales libres en masa o en solución, efectuados en reactores operados en forma intermitente o semicontínua.

1.2 Esquema Cinético y Modelo Matemático Original

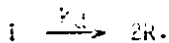
Cuando la polimerización se lleva a cabo por radicales libres, como en nuestro caso, se pueden distinguir varias etapas simples de reacción.

Iniciación.

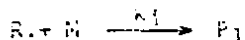
Un compuesto orgánico, que generalmente es un peróxido, añadido en muy pequeña cantidad al monómero, sufre una reacción de descomposición generando dos especies muy activas (radicales libres primarios) que desencadenarán la reacción de polimerización.

La etapa de iniciación consta entonces de dos pasos:

Descomposición del iniciador



Reacción del radical primario R. con monómero

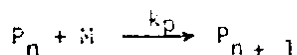


Donde P_1 representa un radical libre polimérico de longitud de cadena 1.

Propagación.

La siguiente etapa que distinguimos es la de propagación, en la cual una cadena activa de tamaño n , (P_n), reacciona con monómero, incre-

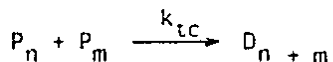
mentando en uno su longitud. Esquemáticamente se tiene:



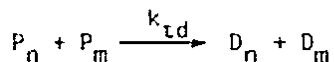
Terminación.

Finalmente, dos cadenas activas o de polímero "vivo" de longitudes n y m respectivamente, reaccionan desactivándose y proporcionando polímero estable, también llamado polímero "muerto". Existen dos tipos de terminación, dependiendo de si las dos cadenas se unen para formar una sola de polímero muerto (combinación), o si las cadenas se desactivan quedando cada una del tamaño que tenían (desproporción). La representación esquemática es:

Combinación



Desproporción



donde D_n y D_m representan polímero muerto de tamaño n y m respectivamente. En el problema que nos ocupa (polimerización de MMA) sólo existe terminación por desproporción por lo que emplearemos una sola k_t , tal que $k_t = k_{td}$.

De acuerdo a la cinética química y suponiendo que la agitación es perfecta en el medio de reacción (modelo ideal de reactor agitado) (20), las reacciones descritas pueden modelarse matemáticamente con las siguientes expresiones de velocidad de reacción:

Descomposición de iniciador:

$$\frac{d i(t)}{dt} = -k_d I(t) \quad (1.1)$$

Radicales primarios:

$$\frac{dR(t)}{dt} = 2f k_d I(t) - k_i R(t) M(t) \quad (1.2)$$

Consumo de monómero:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_i R(t) M(t) - k_p M(t) \sum_{n=1}^{\infty} P_n(t) \quad (1.3)$$

Radicales poliméricos de longitud 1 (n=1):

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = k_i R(t) M(t) - k_p P_1(t) M(t) - P_1(t) \sum_{n=1}^{\infty} k_t P_n(t) \quad (1.4)$$

Radicales poliméricos de longitud n:

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = k_p M(t) (P_{n-1}(t) - P_n(t)) - P_n(t) \sum_{m=1}^{\infty} k_t P_m(t) \quad (1.5)$$

Polímero muerto de longitud n (sólo desproporción):

$$\frac{dDn(t)}{dt} = P_n(t) \sum_{m=1}^{\infty} k_t P_m(t) \quad (1.6)$$

En estas expresiones, las cantidades k_d , k_i , k_p y k_t son constantes para una temperatura dada, aunque a altas conversiones la k_t (y en algunos casos k_p) se hacen dependientes de la conversión y de la longitud de las cadenas que chocan para reaccionar. Las ecuaciones 1.1 a 1.6 constituyen un sistema infinito de ecuaciones diferenciales en diferencias, cuya solución se dificulta especialmente por el hecho de que a altas conversiones la constante de terminación asume formas funcionales complicadas.

Si la k_t fuese independiente del tamaño de las cadenas bajo cualquier circunstancia, las ecuaciones tendrían solución analítica haciendo algunas simplificaciones; sin embargo, en nuestro caso emplearemos un

modelo general que incluya la influencia del tamaño de las cadenas en la velocidad de terminación.

1.3 Efecto Gel o Autoaceleración

El hecho de que las constantes cinéticas de terminación se modifiquen a altas conversiones se puede entender en forma mecanicista por medio del llamado efecto gel o Trommsdorf, enunciado originalmente en (21). De acuerdo a esta teoría, las moléculas de polímero que están creciendo durante la reacción, hacen que el medio sea cada vez más viscoso y dificultan la difusión de las moléculas, haciendo cada vez más improbable que ocurra la reacción de terminación. Este efecto es más marcado conforme aumenta la conversión y por ello la viscosidad, afectando mayormente las moléculas más grandes. Por otro lado, la velocidad de propagación, que prácticamente no es afectada por fenómenos difusivos dada la movilidad del monómero, se ve incrementada debido a que aumenta grandemente la población del polímero vivo al disminuir la velocidad de las reacciones de terminación. Así pues, el efecto neto es una autoaceleración muy grande en la velocidad global de reacción y una dificultad extrema para controlar el proceso.

La descripción matemática de este fenómeno es muy complicada y sólo recientemente se ha recurrido a teorías básicas para elaborar modelos bien fundamentados. Cualquier representación matemática adecuada implicará una forma funcional para la k_t que dependa de la conversión y de las longitudes de cadena, por lo cual la k_t deberá ser sustituida por $k_t(x, l, n)$ en la ec. 1.4 y por $k_t(x, n, m)$ en las ecuaciones 1.5 y 1.6. Aunque en este trabajo elijeremos una forma funcional específica para $k_t(x, n, m)$, la validez de las conclusiones obtenidas es independiente del modelo empleado.

En conclusión, a partir de la descripción física y de las reacciones químicas que ocurren en el proceso, se planteó el sistema infinito de ecuaciones diferenciales en diferencias 1.1 a 1.6, cuya solución exacta es particularmente compleja debido a que el efecto gel requiere una funcionalidad de k_t que depende de la longitud de cadena.

MODELO CONTINUO

En el capítulo anterior se encontró que la descripción natural del proceso es un sistema infinito de ecuaciones diferenciales en diferencias. En este capítulo, con el objeto de resolver más eficientemente el problema matemático, se hace la aproximación continua de Zeman y Amundson (9) , la cual trata la longitud de cadena como una variable continua. Así, la representación matemática del problema se transforma en un conjunto finito de ecuaciones integro diferenciales con derivadas parciales en tiempo y en longitud de cadena.

El modelo desarrollado hasta este punto involucra un conjunto infinito de ecuaciones diferenciales cuya solución exacta es muy compleja. Zeman y Amundson (9) han resuelto problemas de modelado de sistemas poliméricos empleando la aproximación continua, en la cual la longitud de cadena n se trata como una variable continua. De esta manera, los términos en diferencias se pueden aproximar por series de Taylor y las sumatorias por integrales.

Desarrollando las diferencias en forma de series de Taylor truncadas a 2do. orden se tiene:

$$\begin{aligned} P_{n-1}(t) - P_n(t) &= \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_n (n-1-n) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right|_n (n-1-n)^2 \\ &= - \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_n + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right|_n \end{aligned} \quad (2.1)$$

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

$$\sum_{x=a}^{\infty} f(x) = \int_a^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(a) + \frac{1}{2} f(\infty) \quad (2.2)$$

donde los dos últimos términos de la derecha son despreciables. Aplicando estas aproximaciones a las ecuaciones (1.3)-(1.6) éstas quedan como sigue:

Monómero

$$\frac{dM(t)}{dt} = -k_1 R(t)M(t) - k_p M(t) \int_1^{\infty} P(m,t) dm \quad (2.3)$$

Polímero vivo

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = k_p M(t) \left(\frac{-\partial P(n,t)}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P(n,t)}{\partial n^2} \right) - P(n,t) \int_1^{\infty} k_t(n,m) P(m,t) dm \quad (2.4)$$

$1 < n < \infty$

con condiciones de frontera e iniciales

$$\frac{dP(1,t)}{dt} = k_1 R(t) M(t) - k_p P(1,t) M(t) - P(1,t) \int_1^{\infty} k_t(1,m) P(m,t) dm \quad (2.5)$$

$$P(n, t) = 0, t \geq 0 \quad P(n, 0) = P_0, n \geq 1 \quad (2.6)$$

Polímero muerto

$$\frac{\partial D(n, t)}{\partial t} = P(n, t) \int_1^{\infty} k_t(n, m) P(m, t) dm \quad (2.7)$$

for $n < \infty$

con condiciones iniciales

$$D(n, 0) = D_0, n \geq 1 \quad (2.8)$$

Por otro lado, dado que la cinética de consumo de radicales primarios es muy rápida, podemos suponer estado quasi-estacionario (22), (23) para esas especies, con lo que la ecuación (1.2) queda:

$$2fk_d I(t) = k_i R(t) M(t), \quad (2.9)$$

además, la cinética del iniciador representada en (1.1) se puede poner explícitamente, resolviendo (1.1), como:

$$I(t) = I_0 e^{-k_d t} \quad (2.10)$$

donde $I_0 = I(t=0)$,

con lo que la ecuación (2.9) queda:

$$k_i R(t) M(t) = 2fk_d I_0 e^{-k_d t} \quad (2.11)$$

Este resultado se puede sustituir en las ecuaciones (2.3) y (2.5) con lo que el nuevo conjunto de ecuaciones a resolver es el siguiente:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -2fk_d I_0 e^{-k_d t} - k_i M(t) \int_1^{\infty} P(m, t) dm \quad (2.12)$$

$$M(0) = M_0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = k_p M(t) \left[-\frac{\partial P(n, t)}{\partial n} + \frac{\partial^2 P(n, t)}{\partial n^2} \right] - P(n, t) \int_1^{\infty} k_t(n, m) P(m, t) dm \quad (2.14)$$

con condiciones de frontera e iniciales

$$\frac{dP(l,t)}{dt} = 2fk_d I_0 e^{-k_d t} - k_p P(l,t)M(t) - P(l,t) \sum_1^{\infty} k_t(l,m)P(m,t) \quad (2.15)$$

$$P(\infty, t) = 0, \quad t \geq 0 \quad P(n,0) = P_0, \quad n \geq 1 \quad (2.16)$$

$$\frac{dD(n,t)}{dt} = P(n,t) \sum_1^{\infty} k_t(n,m) P(m,t) \quad (2.17)$$

$$D(n,0) = D_0, \quad n \geq 1 \quad (2.18)$$

Es conveniente hacer cambios de variable para adimensionalizar las ecuaciones a fin de que el procedimiento de solución numérica sea más adecuado. Los cambios de variable que elegimos son los sugeridos por Tullig y Tirrell(24), y son los siguientes:

$$\tau = k_p t \left(\frac{2fk_d I_0}{k_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

$$A = \frac{k_d}{k_p} \left(\frac{2fk_d I_0}{k_{to}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

$$\alpha = \frac{k_{to}}{k_p} \quad (2.21)$$

$$x = \frac{M(\tau) - M(0)}{M(0)} \quad (2.22)$$

$$\Phi(n,m) = \frac{k_t(n,m)}{k_{to}} \quad (2.23)$$

$$\Psi = P \left(\frac{k_{to}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

$$\Omega = D \left(\frac{k_{to}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.25)$$

$$\mu = M \left(\frac{k_{to}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

$$\Delta = I \left(\frac{k_{to}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

Consecuentemente, las ecuaciones (2.17) a (2.18) se convierten en:

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = \alpha \frac{e^{-A\tau}}{\mu_0} + (1-x(\tau)) \int_1^{\infty} \Psi(m, \tau) dm \quad (2.28)$$

$$x(\tau=0) = x_0 \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial \tau} = \mu_0 (1-x(\tau)) \left(\frac{-\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n} + \int \frac{\partial^2 \Psi(n, \tau)}{\partial n^2} \right) - \alpha \Psi(n, \tau) \int_1^{\infty} \Phi(n, m, x) \cdot \Psi(m, \tau) dm \quad (2.30)$$

$$1 < n < \infty$$

$$\frac{\partial \Omega(n, \tau)}{\partial \tau} = \alpha \Psi(n, \tau) \int_1^{\infty} \Phi(n, m, x) \Psi(m, \tau) dm \quad (2.31)$$

$$1 \leq n < \infty$$

Con condiciones de frontera e iniciales:

$$\frac{d\Psi(1, \tau)}{d\tau} = \alpha e^{-A\tau} - \Psi(1, \tau) \mu_0 (1-x(\tau)) - \alpha \Psi(1, \tau) \int_1^{\infty} \Phi(1, m, x) \Psi(m, \tau) dm \quad (2.32)$$

$$\tau \geq 0$$

$$\Psi(\infty, \tau) = 0, \tau \geq 0; \Psi(n, 0) = \Psi_0(n), n \geq 1 \quad (2.33)$$

$$\Omega(n, 0) = \Omega_0(n), n \geq 1 \quad (2.34)$$

En este sistema tenemos ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas con ecuaciones integrodiferenciales. El problema es de valores iniciales en tiempo y de valores a la frontera en longitud de cadena. Hay que hacer notar que la evolución de la DPM de especies vivas $\Psi(n, \tau)$ no depende de la DPM de especies muertas $\Omega(n, \tau)$. Por lo tanto se puede resolver para $\Psi(n, \tau)$ y alimentar la solución como función forzante al conjunto de ecuaciones 2.31.

FORMULACION DEL PROBLEMA

En los capítulos previos planteamos un modelo matemático para describir el curso de una reacción de polimerización en masa o en solución. Los aspectos cuantitativos que nos interesan son el curso de la conversión y de la distribución de longitudes de cadena (peso molecular) en el tiempo de reacción. El modelo matemático resultó constituido por un sistema de ecuaciones integrodiferenciales con derivadas parciales cuya solución aproximada mediante elemento finito será el objeto de los siguientes capítulos.

3.1 Antecedentes

Los primeros modelos que reconocieron la dependencia de las constantes de terminación de la longitud de cadena de las especies reaccionantes fueron el de Cardenas y O'Driscoll en 1976 (25), (26) y el de Marten y Hamielec en 1979 (27). Sin embargo, estos modelos únicamente consideraban una constante de terminación promedio que dependía solamente de la conversión a polímero y de la longitud promedio de las especies reaccionantes en cada instante de la reacción. En ellos no se emplearon formas funcionales más precisas que evaluaran distintas constantes de terminación dependiendo de longitudes de cadena de las especies reaccionantes, ya que no contaban con métodos numéricos eficientes para resolver las ecuaciones resultantes. Sólo muy recientemente Soh y Sundberg (28) y Boots (29), ambos en 1982, desarrollaron métodos que permiten resolver las ecuaciones para ciertas funcionalidades restringidas de las constantes de terminación con las longitudes de cadena.

La técnica de elemento finito fue aplicada por primera vez en 1984 por Coyle, Tulig y Tirrell (12) para la solución de este problema. Ellos utilizan este método para resolver las ecuaciones a altas conversiones, donde la funcionalidad de k_t respecto a las longitudes de cadena impide la solución por otros métodos numéricos. Coyle y colaboradores seleccionaron el modelo de Tulig y Tirrell para ilustrar el método de elemento finito en problemas de polimerización con k_t siendo una función de cualquier complejidad. En esta tesis, con el objeto de hacer una comparación objetiva, también se seleccionó el modelo de Tulig y Tirrell para probar los algoritmos de elemento finito con malla adaptable que se desarrollaron. El modelo en cuestión se basa en la teoría reptante para la difusión de polímeros (30) y propone una funcionalidad de la constante de termina-

ción dependiente de las longitudes de cadena de las especies reaccionantes n y m , y de la conversión a polímero, x . Por otra parte, es importante hacer notar que este modelo presenta problemas matemáticos de discontinuidad que deben considerarse si se pretende aplicar este modelo para estudios de control u optimización. Este problema se discute más adelante pero primero se muestra el modelo.

El modelo de Tulig y Tirrell presenta la siguiente funcionalidad para $k_t(n, m, x)$. En forma adimensional:

$$\phi(n, m, x) = \begin{cases} 1 & x \leq x^* \\ K (M_0 x)^{-1.75} \left[\frac{1}{(n + N_C)^\beta} + \frac{1}{(m + N_C)^\beta} \right] + f_{\min} & x \geq x^* \end{cases} \quad (3.1 a)$$

donde

$$\phi(n, m, x) = \frac{k_t(n, m, x)}{k_{t0}} \quad (3.1 b)$$

Los parámetros del modelo son x^* , N_C , β y f_{\min} :

x^* - Conversión a partir de la cual se "enciende" el efecto gel. Abajo de esta conversión $k_t = k_{t0}$.

β - Potencia derivada del modelo reptante de Tulig y Tirrell que toma en cuenta la mayor disminución de k_t para moléculas largas que para moléculas cortas. La teoría sugiere $\beta = 2$, aunque los autores de la misma proponen que el parámetro se ajuste con datos experimentales.

N_C - Parámetro que permite ajustar la longitud de cadena en la que el término $\frac{1}{(n + N_C)^\beta}$ empieza a aproximar el comportamiento de $\frac{1}{n^\beta}$, que es la expresión directamente obtenida de la teoría.

f_{min} - Parámetro que pone una cota inferior al valor de k_t que estima la ecuación 3.1. La inclusión de este parámetro está en acuerdo con el hecho de que aun radicales muy grandes muestran cierta velocidad de terminación.

La constante K se ajusta para pedir continuidad de la función en $x = x^*$. Sin embargo, esta condición es el aspecto débil del modelo dado que la continuidad solamente se puede alcanzar en forma parcial para un valor de la pareja (n, m) , mientras que para las demás parejas la función presenta saltos de magnitud variable al pasar de $x < x^*$ a $x > x^*$, lo que cuestiona la inclusión de dicha constante y, por lo tanto, del modelo. Por otra parte, existen algunos modelos (31), (32) que aseguran la continuidad matemática de k_t tomando en cuenta aspectos difusionales desde conversiones muy bajas, pero estos modelos sólo se han desarrollado hasta el punto de obtener constantes de terminación promedio para todas las especies reaccionantes. Un punto futuro de investigación consistirá en enriquecer estos modelos para que consideren constantes de terminación del tipo $k_t(x, n, m)$

3.2 Motivación y Especificación del Problema

En el trabajo pionero de Coyle et al se plantean y se resuelven las ecuaciones de balance de las especies reaccionantes para un sistema de polimerización intermitente de MMA empleando una técnica de elemento finito con malla fija. Su estudio hace énfasis en ajustar los parámetros del modelo de Tulig y Tirrell para simular los resultados experimentales de Balke y Hamielec publicados en 1973, lo que consiguen medianamente bien. En sus conclusiones resaltan la aplicabilidad de la técnica de elemento finito independientemente de la forma funcional de k_t , pero hacen escasas consideraciones sobre la eficiencia del método numérico

empleado. El esquema que probaron incluyó una malla fija en número y en colocación de los nodos, a pesar de que trabajaron en una región en la que los perfiles de polímero vivo y muerto cambian abruptamente al transcurrir el tiempo de reacción debido al efecto gel y en la que el empleo de una malla adaptable puede lograr una reducción considerable del esfuerzo numérico mediante la reducción del número de nodos sin afectar la precisión de la solución.

El paso lógico inmediato es el desarrollar una técnica de elemento finito con malla adaptable que permita lograr una colocación óptima o cuasi óptima de los nodos para condiciones que cambian naturalmente con el curso de la reacción, lo que redundará en mayor eficiencia del método numérico con las ventajas en economía y en aplicabilidad inherentes en ello. En el curso de una reacción de polimerización existen dos etapas en las que hay cambios muy marcados en la población de polímero vivo, que es la que gobierna básicamente el desarrollo de la polimerización: el inicio y la fase de efecto gel. En ambas etapas el error de aproximación de la solución por elemento finito cambia fuertemente de un elemento a otro y a cada momento, y el empleo de una malla adaptable es particularmente útil si se desea mantener control sobre el error. Adicionalmente, una malla móvil puede mejorar la precisión numérica en todas las etapas de la reacción y no solo en sus fases críticas, puesto que las variables de proceso presentan un comportamiento no estacionario en operaciones intermitentes y semicontinuas.

La mayor eficiencia numérica de los métodos de malla adaptable sobre los de malla fija es el resultado neto de dos tendencias opuestas: Por un lado, los algoritmos de malla adaptable consumen mayor tiempo de cómputo que los de malla fija debido a los cálculos adicionales que efectúan para

reubicar los nodos de la malla (y en ocasiones el número de los mismos). Por otra parte, la colocación más adecuada de los nodos lograda con un algoritmo de malla móvil permite abatir fuertemente el tiempo de cómputo respecto al empleado por una malla fija al requerirse menos nodos para lograr la misma precisión que la alcanzada con un esquema de nodos fijos. Un algoritmo adecuado de malla adaptable buscará mantener lo más bajo posible el tiempo de cómputo adicional que se emplea en la reubicación de los nodos. Por ejemplo, los métodos de Benner y los desarrollados en esta tesis ocupan tiempos de cómputo para reubicación de la malla, que no exceden de un 5% y 3 % respectivamente, los tiempos empleados por los correspondientes algoritmos de malla fija (a igualdad en número de nodos y mayor precisión numérica con la malla móvil). Estos incrementos pequeños en tiempo de proceso pueden fácilmente ser compensados y traducirse en tiempos globales de proceso menores para los métodos de malla adaptable cuando en éstos se reduce el número de nodos para mantener una precisión comparable a la obtenida con nodos fijos.

Existen diversos algoritmos de malla adaptable que se han desarrollado recientemente y que presentan distintos niveles de desarrollo formal matemático y de ventajas prácticas en eficiencia numérica. Su discusión se hará en algún detalle en el capítulo 6. La opción elegida en esta tesis fue el desarrollo de un algoritmo semiempírico que presenta importantes reducciones en tiempo de cómputo.

Estamos ahora en posición de formular con precisión el problema objeto de esta tesis. Nuestro objetivo es desarrollar y estudiar los alcances de un método de elemento finito con malla adaptable que, al resolver las ecuaciones que modelan la DPPI para una polimerización por radicales libres intermitente o semicontinua, proporcione una colocación óptima

o cuasi-óptima de los nodos, tal que permita reducir el número de ellos y resulte en menores tiempos de cómputo obteniendo la misma precisión que los esquemas de malla fija

3.3 Estrategia de Solución y Resumen

Para alcanzar nuestro objetivo podemos plantear varias metas intermedias:

1. Aplicación del método de elemento finito con malla fija al problema que nos ocupa en todas las etapas de la reacción. Este punto, que se desarrollará en el capítulo 4, transformará el problema matemático en un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales ordinarias.
2. Estudio de esquemas numéricos apropiados para resolver el sistema algebraico-diferencial del punto 1 y selección del mejor de ellos. El desarrollo de este punto se efectúa en el capítulo 5.
3. Estudio de algoritmos de malla adaptable que optimicen o cuasi-optimicen la colocación de los nodos, elección y aplicación de uno de ellos. Este aspecto se discute en el capítulo 6.

En este capítulo se formuló con precisión el objetivo de esta tesis, exponiendo que ésta se originó al considerar los resultados obtenidos en el trabajo pionero de Coyle et al que aplicaron la técnica de elemento finito para modelar la DPM en la polimerización del MMA y al estimar que una malla adaptable podría incrementar la eficiencia del método numérico en este problema dadas las características físicas del mismo. Adicionalmente, se presentó el modelo de Tuliq y Tirrell para la etapa del efecto gel, señalando que este modelo se adoptó en este trabajo para ilustrar las bondades de los métodos de malla móvil.

DISCRETIZACION DEL SISTEMA CONTINUO MEDIANTE TECNICAS DE ELEMENTO FINITO

En el capítulo 2 se transformó el planteamiento matemático de nuestro problema de tal manera que resultó en un sistema de ecuaciones integrodiferenciales con derivadas parciales. En el capítulo anterior se formuló con precisión el objetivo de esta tesis y se estableció como primer punto de la estrategia para lograr nuestro objetivo la aplicación del método de elemento finito con malla fija para discretizar el sistema de ecuaciones obtenido en el capítulo 2. En este capítulo se expone brevemente la teoría de discretización mediante elemento finito con malla fija y se aplica a nuestro problema, transformándolo en un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales ordinarias.

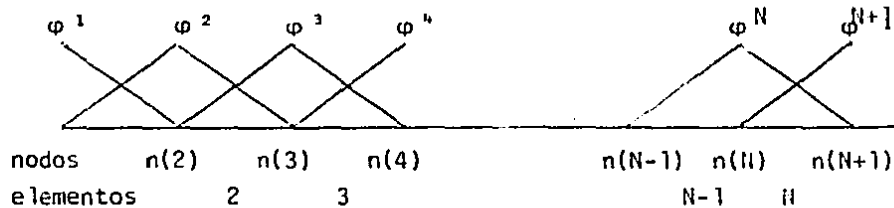
4.1 Discretización de las ecuaciones

Para resolver las ecuaciones (2.28) a (2.34) aplicamos el método de elemento finito en el esquema de Galerkin (13). Para ello suponemos que las distribuciones solución se pueden aproximar por las funciones:

$$\Psi(n, \tau) = \sum_{i=1}^{N+1} p_i(\tau) \varphi^i(n) \quad (4.1)$$

$$\Omega(n, \tau) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i(\tau) \varphi^i(n) \quad (4.2)$$

donde las $p_i(\tau)$ y $d_i(\tau)$ son funciones peso y las $\varphi^i(n)$ son $N+1$ funciones base, que generalmente se eligen como polinomios de primero o de segundo orden que se construyen sobre una malla de $N+1$ nodos. Los N intervalos delimitados por los nodos se denominan elementos y la unión de todos ellos constituye el dominio de las funciones solución. En nuestro caso elegiremos funciones base de primer orden que exhiben forma de sierra. El arreglo de nodos, funciones y elementos se muestra en la figura 4.1.



cada $n(i)$ es un valor del dominio de n .

Figura 4.1 Funciones base lineales, nodos y elementos

Las funciones base de primer orden se definen formalmente como sigue:

$$\varphi^i = \frac{1}{n(i) - n(i-1)} (n - n(i-1)) \quad n(i-1) \leq n \leq n(i) \quad (4.3)$$

$$2 \leq i \leq N+1$$

$$\varphi^i = \frac{-1}{n(i+1)-n(i)} (n-n(i+1)) \quad \begin{array}{l} n(i) \leq n \leq n(i+1) \\ 1 \leq i \leq N \end{array} \quad (4.4)$$

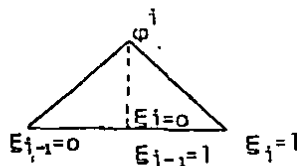
$$\varphi^i = 0 \quad \begin{array}{l} n \leq n(i-1) \\ i \geq 3 \end{array} \quad (4.5)$$

$$\varphi^i = 0 \quad \begin{array}{l} n \geq n(i+1) \\ i \leq N-1 \end{array} \quad (4.6)$$

Una técnica muy útil para facilitar el manejo algebraico, es efectuar en cada mitad de elemento un cambio de variable, sustituyendo E por n , de tal manera que E asuma valores entre 0 y 1. Así, para el elemento i se tendrá:

Figura 4.2.

Transformación isoparamétrica.



de donde:
$$E_{i-1} = \frac{n - n(i-1)}{n(i) - n(i-1)} \quad (4.7)$$

$$E_i = \frac{n - n(i)}{n(i+1) - n(i)} \quad (4.8)$$

Este cambio de variable simplifica las ecuaciones (4.3) a (4.6) que se convierten en:

$$\varphi^i = E_{i-1}, \quad 0 \leq E_{i-1} \leq 1 \quad (4.3a)$$

$$\varphi^i = 1 - E_i, \quad 0 \leq E_i \leq 1 \quad (4.3b)$$

Antes de proceder a formar los residuos ponderados para las ecuaciones (2.28) a (2.34) introduciremos brevemente la técnica. Considérese \bar{Y} , un vector de p incógnitas $\bar{Y} = (Y_1(v,t), Y_2(v,t), \dots, Y_p(v,t))$ donde las Y_j son funciones de v, t , que tienen que satisfacer ecuaciones diferenciales de la forma:

$$L(Y_j) = f_j \quad j = 1, \dots, p \quad (4.9)$$

La solución se puede aproximar por expansión en funciones base como:

$$Y_j \approx \sum_{i=1}^{N+1} y_{ij} \phi_i^j(v) \quad j = 1, \dots, p \quad (4.10)$$

si se sustituye esta solución aproximada en (4.9), se tiene:

$$L(Y_j) - f_j = R_j \quad (4.11)$$

donde R_j es un residuo distinto de cero, pues la solución no es exacta.

El método de Galerkin ortogonaliza el error R_j al espacio generado por las funciones base ϕ_i , de tal manera que:

$$\int_{\Omega} (Y_j - f(\bar{Y})) \cdot \phi^k(v) dv = 0 \quad 2 \leq k \leq N \quad j=1, \dots, p \quad (4.12)$$

Las condiciones a la frontera involucran dos relaciones adicionales.

Al desarrollar estas integrales que definen al producto interno, los coeficientes y_i son las incógnitas a resolver.

La ecuación (4.12) también se representa como:

$$\langle Y - f(\bar{Y}), \phi^k \rangle = 0 \quad 2 \leq k \leq N \quad (4.13)$$

Ahora procedemos a sustituir las aproximaciones 4.1 y 4.2 y requerir que los residuos sean ortogonales a las funciones base. En el apéndice 1 se pueden ver los detalles y aquí nos limitaremos a dar los resultados.

Sustituyendo la ecuación (4.1) en la (2.28) se obtiene:

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = \frac{\alpha e^{-A\tau}}{\mu_0} + (1-x(\tau)) \sum_{j=1}^{N+1} p_j(\tau) \phi^j(n) \quad (4.14)$$

y empleando la definición de las funciones base e integrando, queda:

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = \frac{\alpha e^{-A\tau}}{\mu_0} + (1-x(\tau)) \left[\sum_{j=2}^N p_j(\tau) \frac{(n(j+1) - n(j-1))}{2} + s(\tau) \right] \quad (4.15)$$

la cual constituye una ecuación diferencial ordinaria con condición inicial $x(0) = 0$. La función $s(\tau)$ se define en el apéndice 1. Propagación.

Ortogonalizando el error respecto a las funciones base en la ecuación (2.30), se obtiene:

$$\int_1^{\infty} \left[\frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial \tau} - \mu_0 (1-x(\tau)) \left(-\frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi(n, \tau)}{\partial n^2} \right) + \alpha \Psi(n, \tau) \int_1^{\infty} \phi(n, m, x) \Psi(m, \tau) dm \right] \phi^i(n) dn = 0 \quad (4.16)$$

El desarrollo de esta ecuación se efectúa sustituyendo en ella la aproximación (4.1) y la función $\phi(n, m, x)$ del modelo cinético elegido. En nuestro caso tomamos la expresión para $\phi(n, m, x)$ dada por el modelo reptante de Tullig y Tirrell (12) y dado por las ecuaciones (3.1 a) y (3.1 b). El desarrollo algebraico dado en el apéndice 1 se efectuó empleando la forma 3.1 a, ya que la forma 3.1 b resulta un caso particular de aquélla si hacemos $K=0$, $f_{\min}=1$.

La expresión final es la siguiente:

$$\sum_{k=i-1}^{i+1} \frac{dp_k(\tau)}{d\tau} \tau^{k-i} (\bar{n}_i) = -\mu_0 (1-x(\tau)) \sum_{k=i-1}^{i+1} p_k(\tau) \tau^{k-i} (\bar{n}_i) - \alpha \sum_{j=1}^{N+1} p_j(\tau) \sum_{k=i-1}^{i+1} \left[h_1(x, \bar{n}_j) g^{k-i}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_j) f^{k-i}(\bar{n}_i) \right] p_k(\tau) \quad (4.17)$$

donde \bar{n}_i representa el conjunto de valores de los 3 nodos en la vecindad de $n(i)$; esto es:

$$\bar{n}_i = \{ n(i-1), n(i), n(i+1) \},$$

f^j , γ^j y g^j $j = \{-1, 0, 1\}$ se definen en el apéndice 1 y únicamente dependen de los puntos en la malla. $h_1(x, \bar{n}_j)$ y $h_2(x, \bar{n}_j)$ también se detallan en el apéndice 1 y dependen de la conversión y de los puntos en la malla.

Las ecuaciones (4.17) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) en los coeficientes $p_k(\tau)$ cuyas condiciones iniciales se pueden obtener considerando la ec. (2.33):

$$\psi(n, 0) = \psi_0, \quad n \geq 1$$

que se traduce en $p_k(0) = p_{k_0}$ para $k=1, \dots, N+1$. Por otro lado, la condición dada por $\psi(\infty, \tau) = 0 \quad \tau \geq 0$, se puede aproximar suponiendo que existe un valor de n : $n(N+1)$, suficientemente grande, para el cual la concentración de polímero vivo es prácticamente cero. Esto es: $n(N+1)$ se escoge de tal modo que $\psi(n(N+1), \tau) < \epsilon$, donde ϵ se puede hacer tan pequeño como se desee.

La ec. (2.32) de condición de frontera toma la siguiente forma sustituyendo la aproximación 4.1:

$$\frac{dp_1(\tau)}{d\tau} = \alpha e^{-A\tau} p_1(\tau) \mu_0 (1-x(\tau)) - \alpha p_1(\tau) \int_1^{\infty} \Phi(1, m, x) \sum_{j=1}^{N+1} p_j(\tau) \varphi^j(m) dm \quad (4.18)$$

donde $p_1(\tau)$ es la función peso del primer elemento. En la ec. (4.18) se ha tomado en cuenta que: $\psi(1; \tau) = p_1(\tau)$, pues todas las demás funciones base se anulan en $n=1$. La ec. (4.18) se puede desarrollar sustituyendo la función $\Phi(1, m, x)$, dada en (3.1), con lo que se obtiene:

$$\frac{dp_1(\tau)}{d\tau} = \alpha e^{-A\tau} p_1(\tau) \mu_0 (1-x(\tau)) - \alpha p_1(\tau) \sum_{k=1}^{N+1} p_k(\tau) [g_4(x)u(\bar{n}_k) + q(x)w(\bar{n}_k)] \quad (4.19)$$

$g_4(x)$ y $q(x)$, funciones de la conversión x y (u, w) , funciones de la malla, se dan en el apéndice 1. Nótese que $\bar{n}_1 = \{n(1), n(2)\}$ y $\bar{n}_{N+1} = \{n(N), n(N+1)\}$, a diferencia de los demás \bar{n}_k que incluyen 3 nodos. La expresión (4.19) es una ecuación diferencial ordinaria adicional, cuya condición inicial es $p_1(0) = p_{1_0}$.

Terminación.

Sustituyendo las aproximaciones (4.1) y (4.2) y la ecuación (3.1 a)

en la ec. (2.33) y ortogonalizando el error, se obtiene, (ver detalle en el apéndice 1):

$$\sum_{k=i-1}^{i+1} \frac{dd_k(\tau)}{d\tau} f^{k-i}(\bar{n}_i) = \alpha \sum_{j=1}^{N+1} p_j(\tau) \sum_{k=i-1}^{i+1} [h_1(x, \bar{n}_j) g^{k-1}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_j) f^{k-i}(\bar{n}_i)] p_k(\tau) \quad i=1, \dots, N+1 \quad (4.20)$$

Las $N+1$ ecuaciones (4.20) constituyen un sistema de $N+1$ EDO's en las funciones peso $d_k(\tau)$, con condiciones iniciales inferidas a partir de la ec. (2.34) como $d_k(0) = d_{k_0}$, $k=1, \dots, N+1$. Es posible resolver la ecuación para d_{n+1} haciendo que, en forma similar a lo efectuado para el polímero vivo, $\Omega((N+1), \tau) < \epsilon$ para ϵ tendiendo a cero y $\tau \geq 0$. Esto implica que $d_{n+1} = 0$ a cualquier tiempo, lo cual elimina una incógnita.

5.2 Notación matricial.

Las EDO's para el polímero vivo (4.17) y (4.18), se pueden escribir en forma compacta, empleando notación matricial, como sigue:

$$F(x, \eta) \dot{V}(\tau) = E(x, \eta) V(\tau) - H(x, \eta, V) \quad (4.21)$$

donde:

$V(\tau)$ es un vector de dimensión N , cuyos elementos son los p_k ($k=1, \dots, N$).

$F(x, \eta)$ es una matriz tridiagonal de dimensión $N \times N$ que contiene los coeficientes de las derivadas $\frac{dp_k}{d\tau}$ y que depende de la conversión x y de la malla η .

$E(x, \eta)$ es una matriz tridiagonal de dimensión $N \times N$, dependiente de la conversión x y la malla η .

$H(x, \eta, V)$ es un vector de N elementos, constituido por funciones no lineales de la conversión, la malla y los pesos $p_k(\tau)$

En forma similar, la ec. (4.20) se representa matricialmente como:

$$F(x, n) \quad Z(\tau) = H(x, n, \nu) \quad (4.22)$$

donde Z' es un vector de dimensión N formado por los pesos $d_k(\tau)$, ($k=1, \dots, N$).

Nótese que después de discretizar nuevamente el sistema continuo, la formulación matemática del problema resulta en un sistema de $2N + 1$ EDO's:

1 para la conversión, ec. (4.15)

N para polímero vivo, ec. (4.21), con condiciones iniciales $V(0) = V_0$.

N para polímero muerto, ec. (4.22), con condiciones iniciales $Z(0) = Z_0$.

En el siguiente capítulo se plantean 3 algoritmos que se probaron para la solución de este sistema de EDO's.

SOLUCION DEL SISTEMA RESULTANTE DE EDO'S MALLA FINA

En el capítulo anterior se aplicó la técnica de elemento finito a las ecuaciones que describen el comportamiento del proceso. El procedimiento generó un conjunto de EDO's. En el presente capítulo se discute la aplicabilidad y bondad de algunos métodos de integración de EDO's que se probaron. En base a esto, se elige uno que se utilizará en la simulación a estudiarse, tanto para el esquema de malla fija como para el de malla adaptable. También se incluyen y se discuten los resultados de la simulación de los casos estudiados al emplear un esquema de malla fija.

Primero presentaremos tres algoritmos que se probaron para la solución del sistema de EDO's dado por las ecuaciones (4.15), (4.21) y (4.22), y que son: (1) el método de Runge-Kutta, (2) el que denominamos método de Newton-Runge-Kutta y (3): método de Euler; diferencias hacia atrás. Posteriormente se discuten los métodos y se elige el más adecuado para la solución con esquemas de malla fija y para el desarrollo de algoritmos con malla adaptable. Finalmente se presentan varios casos de simulaciones realizados con el esquema de malla fija y los resultados obtenidos.

5.1 Método de Runge-Kutta

El primer método que se probó fue un algoritmo de Runge-Kutta-Fehlberg de 4° y 5° orden con extrapolación local (33). La estrategia de aplicación de esta técnica consistió en poner en forma explícita los términos en derivadas. Así, las ecuaciones (4.21) y (4.22) se transformaron respectivamente en:

$$\dot{V}(\tau) = F^{-1}(x, \eta) E(x, \eta) V(\tau) - F^{-1}(x, \eta) H(x, \eta, V) \quad (5.1)$$

$$\dot{Z}(\tau) = F^{-1}(x, \eta) H(x, \eta, V) \quad (5.2)$$

La matriz F se invirtió con un algoritmo para matrices tridiagonales (34). Aunque este método es el de aplicación más simple, ya que prácticamente no requiere álgebra adicional, su empleo no resultó adecuado para este problema. La dificultad encontrada consiste en que el sistema de EDO's es rígido. Esto se debe a que las especies vivas tienen una dinámica mucho más rápida que la conversión y, como consecuencia, requieren un tamaño de paso demasiado pequeño. En general, los métodos explícitos de integración adolecen de este mismo problema. En vista de esta dificultad fue necesario probar métodos más efectivos para sistemas rígidos. Uno supone que las especies vivas alcanzan un estado quasi-estacio

nario con respecto a la evolución en tiempo de las especies lentas. Esto se expresa matemáticamente haciendo que las derivadas de las especies vivas se desvanezcan transformándose el sistema de EDO's en un sistema algebraico diferencial. Otro método consiste en aplicar alguna técnica de integración implícita, tal como diferencias hacia atrás, que requiere la solución de un sistema algebraico no lineal en cada incremento de tiempo.

5.2 Método de Newton-Runge-Kutta. Aproximación Quasi-estacionaria Para las Especies Vivas

Atendiendo a que la dinámica de las especies vivas es muy rápida, sus altas velocidades de formación y desaparición hacen que estas especies alcancen una concentración de equilibrio en un tiempo muy corto en relación a la dinámica de las concentraciones de monómero y del polímero muerto. Esta situación se aproxima desvaneciendo las derivadas de las radicales libres (miembro izquierdo de la ecuación (5.1)), lo cual constituye la formulación matemática de la suposición quasi-estacionaria y produce la siguiente ecuación algebraica:

$$E(x, \eta) V(\tau) - H(x, \eta, V) = 0_N \quad (5.3)$$

Las ecuaciones (4.15), (5.2) y (5.3) forman un sistema algebraico diferencial que puede resolverse mediante el algoritmo de Runge-Kutta ya citado para las EDO's (4.15) y (5.2) que representan la conversión y la población de especies muertas respectivamente. La evaluación de las derivadas en las ecuaciones (4.15) y (5.2) requiere conocer los valores instantáneos de V , lo que a su vez exige la solución de la ecuación (5.3) en cada intervalo. Para este último cálculo es necesario determinar el jacobiano del sistema algebraico:

Si llamamos R_1, \dots, R_N a los residuos de los renglones 1 a N res-

pectivamente, de la ec. (5.3), el jacobiano del vector $(R_1, R_2, \dots, R_N)^T$ es:

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial R_1}{\partial p_1} & \frac{\partial R_1}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial R_1}{\partial p_{N-1}} & \frac{\partial R_1}{\partial p_N} \\ \frac{\partial R_2}{\partial p_1} & \frac{\partial R_2}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial R_2}{\partial p_{N-1}} & \frac{\partial R_2}{\partial p_N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial R_N}{\partial p_1} & \frac{\partial R_N}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial R_N}{\partial p_{N-1}} & \frac{\partial R_N}{\partial p_N} \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

donde los elementos de la matriz se calcularon analíticamente y pueden verse en el apéndice 2. La solución del sistema algebraico se logra por medio del método de Newton Raphson con la siguiente iteración:

$$v^{k+1} = v^k - J^{-1} * [E(x, \eta) v^k - H(x, \eta, v^k)] \quad (5.5)$$

donde el índice k se refiere a la iteración k-ésima. La convergencia del método de Newton es cuadrática y, una vez que se ha calculado el vector v en un intervalo, se procede a evaluar las derivadas de la conversión y del polímero muerto. El método de Newton funciona muy bien cuando la secuencia de aproximaciones está en un valor cercano (medido con una cinta métrica). El método tiene problemas cuando las aproximaciones se encuentran lejos de la solución. En el caso que nos ocupa esto no es problema pues la naturaleza de la integración en tiempo hace que, mediante la selección apropiada del paso, nosotros podamos graduar el avance (o cambio) en la solución.

5.3 Método de Euler. Diferencias Hacia Atrás

Coyle y colaboradores (12) reportan ciertas diferencias en los resul

tados cuando la solución del sistema de ecuaciones (4.15), (4.21) y (4.22) se efectúa haciendo la suposición de estado quasi-estacionario para las especies vivas, como en la sección 5.2, y cuando se efectúa por algún método implícito que no hace esa simplificación. Aunque las diferencias son muy pequeñas como para ser percibidas con los métodos experimentales con los que se cuenta actualmente, la solución rigurosa de las ecuaciones requiere que no se haga la suposición quasi-estacionaria. La solución rigurosa se puede obtener con un método implícito para EDO's, ya que se sabe que los métodos de este tipo permiten integrar las ecuaciones aun cuando éstas pertenezcan a sistemas rígidos, aunque usualmente esto requiere la evaluación de los jacobianos del sistema, ya sea en forma analítica o numérica. En nuestro problema es necesario aplicar una técnica de este tipo en forma simultánea a las ecuaciones de conversión y de polímero vivo (4.15) y (4.21). Esto resulta, en cada paso de integración, en un sistema algebraico no lineal para x y V que se puede resolver mediante el algoritmo de Newton. Finalmente, la solución de x y U se emplea para aplicar el esquema de diferencias hacia atrás a la ecuación de polímero muerto (4.22) y se inicia otro paso de integración.

Tomando las diferencias hacia atrás en las ecs. (4.21) y (4.15), respectivamente, se tiene:

$$F(x(\tau'), \eta) \frac{V(\tau') - V(\tau)}{\Delta\tau} - E(x(\tau'), \eta) V(\tau') - H(x(\tau'), \eta, V(\tau')) = 0_N \quad (5.6)$$

$$\frac{x(\tau') - x(\tau)}{\Delta\tau} - \frac{\alpha e^{-A\tau}}{\mu_0} -(1-x(\tau')) \sum_{j=2}^N p_j(\tau') \frac{(n(j+1)-n(j-1))}{2} + s(\tau') = 0 \quad (5.7)$$

donde $\tau' = \tau + \Delta\tau$

El sistema algebraico formado por las ecs. (5.6) y (5.7) requiere las

entradas del jacobiano correspondiente para resolverlo por la iteración de Newton. Si identificamos los residuos de los renglones 1, ..., N de la ec. (5.7) como R_1, \dots, R_N respectivamente y el residuo de la ec. (5.7) como R_{N+1} , el jacobiano resultante es:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial R_1}{\partial p_1} & \frac{\partial R_1}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial R_1}{\partial p_{N-1}} & \frac{\partial R_1}{\partial p_N} & \frac{\partial R_1}{\partial x} \\ \frac{\partial R_2}{\partial p_1} & \frac{\partial R_2}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial R_2}{\partial p_{N-1}} & \frac{\partial R_2}{\partial p_N} & \frac{\partial R_2}{\partial x} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial R_N}{\partial p_1} & \frac{\partial R_N}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial R_N}{\partial p_{N+1}} & \frac{\partial R_N}{\partial p_N} & \frac{\partial R_N}{\partial x} \\ \frac{\partial R_{N+1}}{\partial p_1} & \frac{\partial R_{N+1}}{\partial p_2} & \dots & \frac{\partial R_{N+1}}{\partial p_{N-1}} & \frac{\partial R_{N+1}}{\partial p_N} & \frac{\partial R_{N+1}}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

En este caso también las entradas del jacobiano se calcularon analíticamente y las expresiones resultantes se encuentran en el apéndice 2.

El esquema iterativo de Newton en este caso es el siguiente:

$$\begin{bmatrix} V(\tau + \Delta\tau) \\ x(\tau + \Delta\tau) \end{bmatrix}^{k+1} = \begin{bmatrix} V(\tau + \Delta\tau) \\ x(\tau + \Delta\tau) \end{bmatrix}^k - J^{-1} * \begin{bmatrix} G_1(x^k(\tau + \Delta\tau), V^k(\tau + \Delta\tau)) \\ G_2(x^k(\tau + \Delta\tau), V^k(\tau + \Delta\tau)) \end{bmatrix} \quad (5.9)$$

donde G_1 es el lado izquierdo de (5.7) y G_2 el lado izquierdo de (5.8).

Una vez que se logra la convergencia para $V(\tau + \Delta\tau)$ y $x(\tau + \Delta\tau)$ se puede calcular fácilmente $Z(\tau + \Delta\tau)$ mediante la siguiente ecuación:

$$Z(\tau + \Delta\tau) = F^{-1}(x(\tau + \Delta\tau), \eta) H(x(\tau + \Delta\tau), \eta, V(\tau + \Delta\tau)) \Delta\tau + Z(\tau) \quad (5.10)$$

Este algoritmo es muy eficiente pues permite emplear pasos de integración relativamente grandes sin pérdida de estabilidad.

5.4 Discusión

Los tres métodos expuestos se aplicaron para tratar de resolver el sistema de ecuaciones (4.15), (4.21) y (4.22). Como ya se mencionó, el método de Runge-Kutta no fue adecuado para este problema, ya que su aplicación implicaba describir la dinámica de las especies vivas que son muy rápidas y esto exigía pasos de integración demasiado pequeños que no resultaron prácticos. Una corrida típica con este algoritmo requería pasos de 10^{-10} - 10^{-11} seg y más de 100 evaluaciones de las derivadas para una tolerancia de error relativo de 10^{-6} . Cada paso tomó de 8 a 12 seg en una computadora HP-3000. El método de Newton-Runge-Kutta, con suposición quasi-estacionaria para las especies vivas, elimina el problema de descripción de la dinámica de éstas permitiendo pasos de integración del orden de segundos (ver tabla 5.1) y representa una opción adecuada para este problema. Finalmente, el método de Euler hacia atrás es el más eficiente pues, como se puede observar en la tabla 5.1, requiere pasos de integración del orden de segundos y no es necesario hacer ninguna suposición respecto a la población de las especies reaccionantes para aplicarlo. Debido a sus ventajas sobre los otros métodos, este último se eligió en este trabajo para resolver ejemplos de aplicación con malla fija y para el desarrollo de algoritmos de malla adaptable (capítulo 6).

TABLA 5.1 TABLA COMPARATIVA DE REQUERIMIENTOS DE COMPUTO TIPICOS PARA METODOS DE SOLUCION DE EDO'S RESULTANTES. (26 NODOS, 90°C)

Método	Tiempo de proceso 1 paso de integración (seg)	Precisión numérica	Tamaño de paso (seg)
Runge-Kutta-Fehlberg	8-12	10^{-6}	10^{-10}
Newton-Runge-Kutta	4.3	10^{-6}	10
Euler hacia atrás	1.6	10^{-6}	25

5.5 Aplicación. Simulaciones de la Evolución de DPM's con Esquema de Malla Fija

Con el objeto de ilustrar los resultados que se pueden obtener con el esquema de malla fija y de resaltar aspectos importantes de estos resultados para los objetivos de esta tesis, se presentan las simulaciones de reacciones de polimerización de MMA empleando el modelo cinético de Tulig y Tirrell para reactores por lotes y semicontinuos a dos temperaturas diferentes: 70 y 90°C.

5.5.1 Reactor intermitente (por lotes), 90°C.

El primer caso analizado fue un reactor intermitente operado a 90°C y con las condiciones de alimentación dadas en la tabla 5.2. Este problema se resolvió con 26 nodos (incluyendo extremos) y se emplearon pasos de integración de 25 seg que requirieron de 2 a 4 iteraciones de Newton y de 1.5 a 3.5 seg de tiempo de proceso en cada paso. El tiempo de proceso total empleado para la simulación de 0 a 90% de conversión fue de 125 seg. La convergencia en el método de Newton se implantó con una norma infinita y una tolerancia de 10^{-6} g/mol/l para las especies reaccionantes (estas mismas condiciones de convergencia se emplearon en todos los casos estudiados a 90°C). A conversiones bajas la colocación de los nodos fue equi

distante, pero a partir del 40% (inicio del efecto gel), fue necesario distribuir los nodos en forma intuitiva, agrupándolos más en aquellas regiones donde eran más necesarios, pero dejando fija esta colocación del 40 al 90% de conversión. El nodo máximo (N+1) se colocó en una longitud de cadena de 5000 antes del 40% de conversión y fue necesario recorrerlo hasta $n=50000$ después del efecto gel. La gráfica 5.1 muestra la evolución de la DPM desde 0 a 90% de conversión y en ella se observa que a partir de la conversión de inicio de efecto gel es notable el cambio en la población de especies vivas que tienden a hacerse más grandes. La evolución de las especies muertas D_i se muestra en las gráficas 5.2 y 5.3. En esta última se presenta en forma de distribución de frecuencias, que es la usual en la literatura de polímeros, aunque no la más adecuada para el análisis numérico.

5.5.2 Reactor semicontinuo, 90°C

Una práctica común en la industria es efectuar una 2a carga de iniciador una vez que se ha consumido cierta proporción de éste para lograr una mayor conversión. Para simular esta adición es necesario modificar las ecuaciones (2.10), (2.28) y (4.15), añadiendo un término en cada una de ellas. La ecuación (2.10) requiere un término que tome en cuenta la cantidad de iniciador proveniente de la segunda carga quedando:

$$I(t) = I_0 e^{-kdt} + I_1 e^{-kd(t-t')} \quad t \geq t' \quad (5.11)$$

donde I_1 representa la 2a carga de iniciador y t' el tiempo en que se efectúa esa carga. La ec.(5.11) se puede escribir como:

$$I(t) = [I_0 + I_1 e^{kdt'}] e^{-kdt} \quad t \geq t' \quad (5.12)$$

Después de adimensionalizar, la ec. (2.28) se modifica quedando como

sigue:

5-10

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = \frac{\alpha}{\mu_0} e^{-A\tau} \left(1 + \frac{I_1}{I_0} e^{A\tau}\right) + (1-x(\tau)) \int_1^{\omega} \Psi(m, \tau) dm \quad (5.13)$$

y en consecuencia, la ecuación (4.15) se transforma en:

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = \frac{\alpha}{\mu_0} e^{-A\tau} \left(1 + \frac{I_1}{I_0} e^{A\tau}\right) + (1-x(\tau)) \sum_{j=2}^N p_j(\tau) \left[\frac{(n(j+1) - n(j-1)))}{2} + s(\tau) \right] \quad (5.14)$$

Con estos cambios, las ecuaciones se pueden aplicar en forma idéntica a las del caso intermitente, únicamente reemplazando la ec. (4.15) por la (5.14). Este caso se estudió empleando condiciones iniciales de concentraciones y temperatura idénticas que para el caso intermitente, pero simulando una adición de iniciador a los 730 seg., que compensaba exactamente el consumo de iniciador (25%) hasta ese instante de la reacción. Los resultados se presentan en las gráficas 5.4 a 5.6 y muestran variaciones importantes en la población de especies vivas al añadir la 2a carga de iniciador y durante el efecto gel. Cabe hacer notar que el incremento en la población de especies vivas es mucho más marcado en el inicio del efecto gel que en la segunda carga de iniciador. Por otra parte, se observa que a altas conversiones la población de polímero vivo se contrae, esto se debe a que a 90°C de temperatura el iniciador produce una alta proporción de radicales primarios que no alcanzan a crecer demasiado. Este caso también se resolvió con 26 nodos y pasos de integración de 25 seg., e igualmente requirió un cambio de ubicación de los nodos al inicio del efecto gel. El tiempo total de proceso de 0 a 90% de conversión fue de 121 seg.

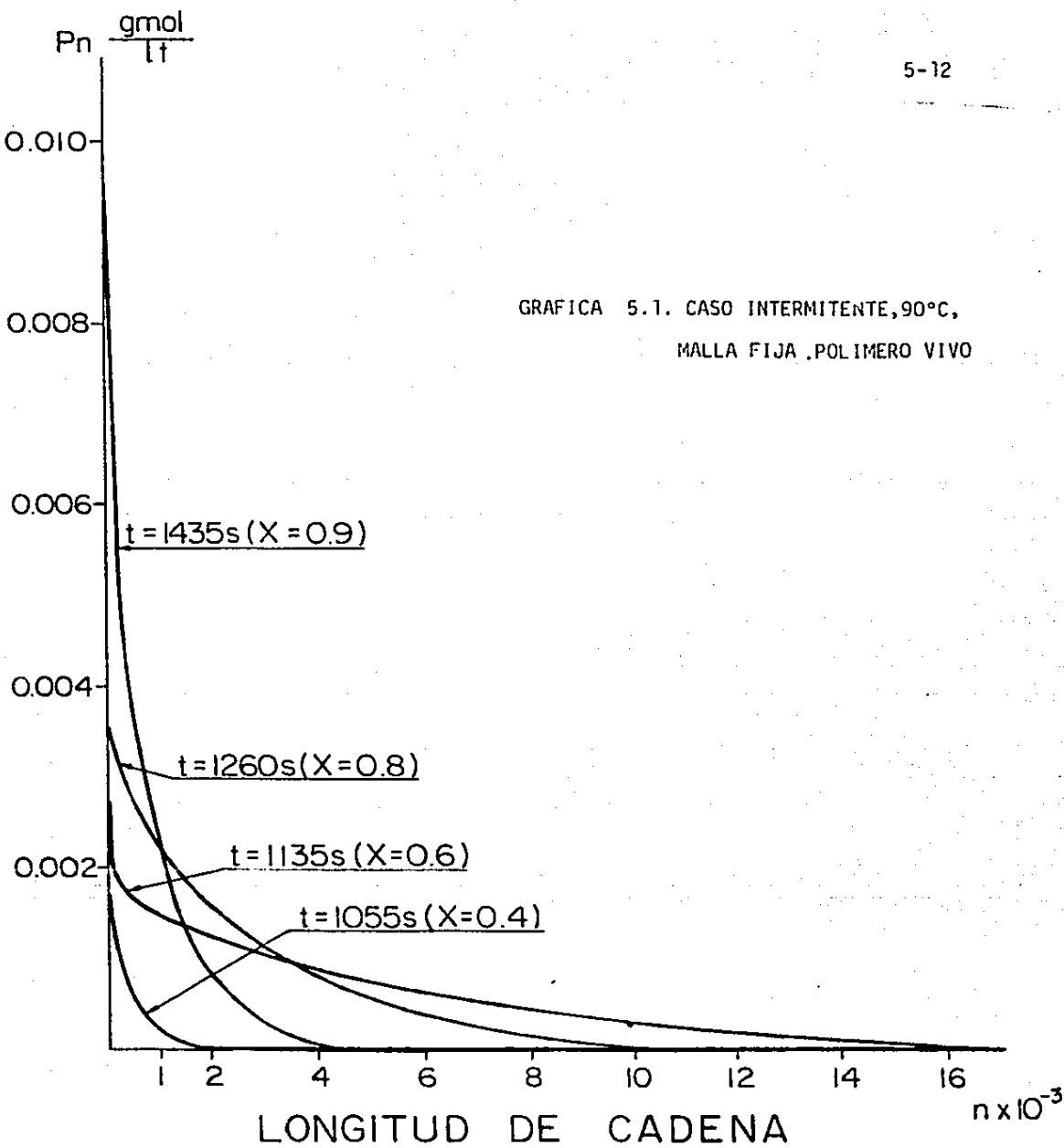
5.5.3 Reactor intermitente a 70°C

Las condiciones de alimentación para este caso se presentan en la tabla 5.2. El problema requirió de 30 nodos ($n(N+1) = 6500$) antes de la conversión de efecto gel (30%) con pasos de integración de 200 seg., 2 a 3 iteraciones de Newton y 2.6 seg. de tiempo de proceso en cada paso. Después del efecto gel y debido a la expansión de la población de especies vivas, se requirieron 50 nodos ($n(N+1) = 120000$) con una colocación intuitiva de los mismos y tiempo de 14.5 seg. en cada paso. Las gráficas 5.7 a 5.9 muestran las curvas para P_n , D_n y $\frac{nD_n}{\sum nD_n}$, respectivamente. El tiempo total de proceso fue de 599 seg. para este caso.

5.5.4 Reactor semicontinuo, 70°C

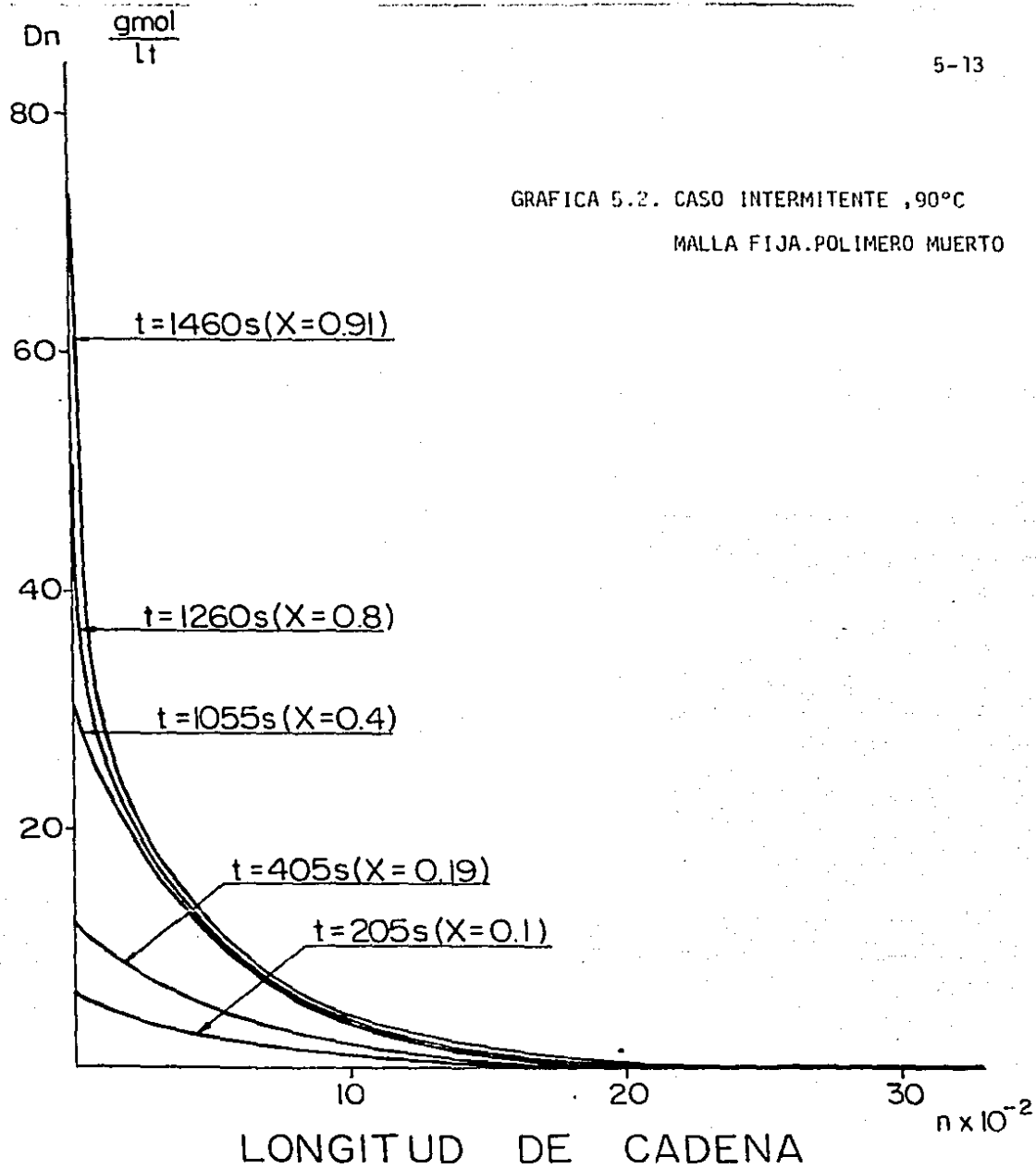
El comportamiento de esta simulación fue muy similar al del reactor intermitente empleando los mismos requerimientos que aquél. Se simuló una adición de iniciador a los 8400 seg., compensando el consumo de 25% que para entonces había sufrido el iniciador. El tiempo de proceso fue de 571 seg. y los resultados se muestran en las gráficas 5.10 a 5.12.

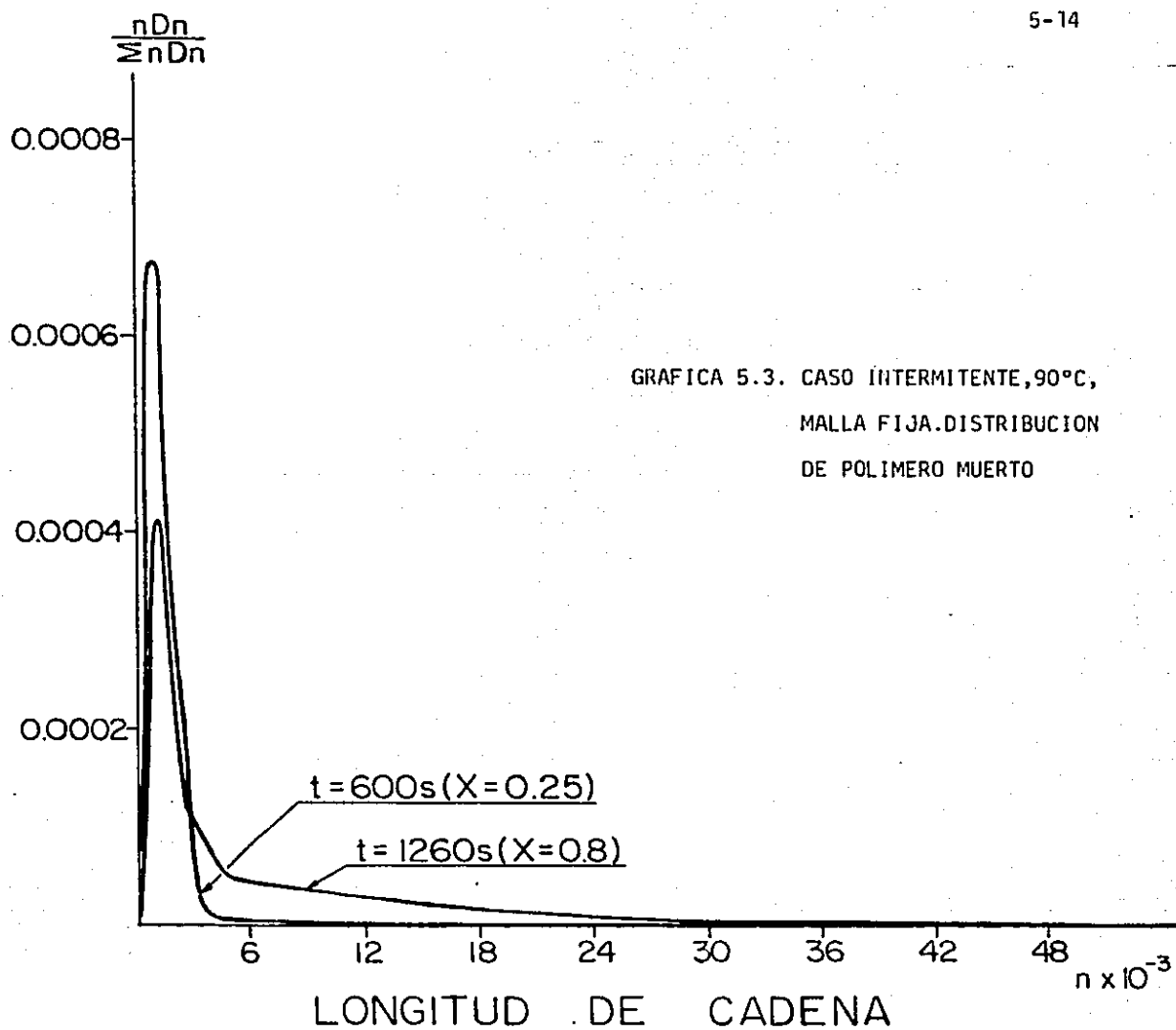
En conclusión, en este capítulo se expusieron las ventajas y desventajas de los diversos métodos de integración que se probaron para el sistema resultante de EDO's y se seleccionó el método de Euler hacia atrás para emplearlo en las simulaciones. Se presentaron simulaciones a 70 y 90°C para reactores por lotes y semicontinuos (con adición secundaria de iniciador) y para estos últimos se efectuaron pequeñas modificaciones en las ecuaciones para tomar en cuenta la segunda carga de iniciador. Las simulaciones de aplicación se realizaron con mallas fijas y la comparación con mallas adaptables se hace en los siguientes capítulos.

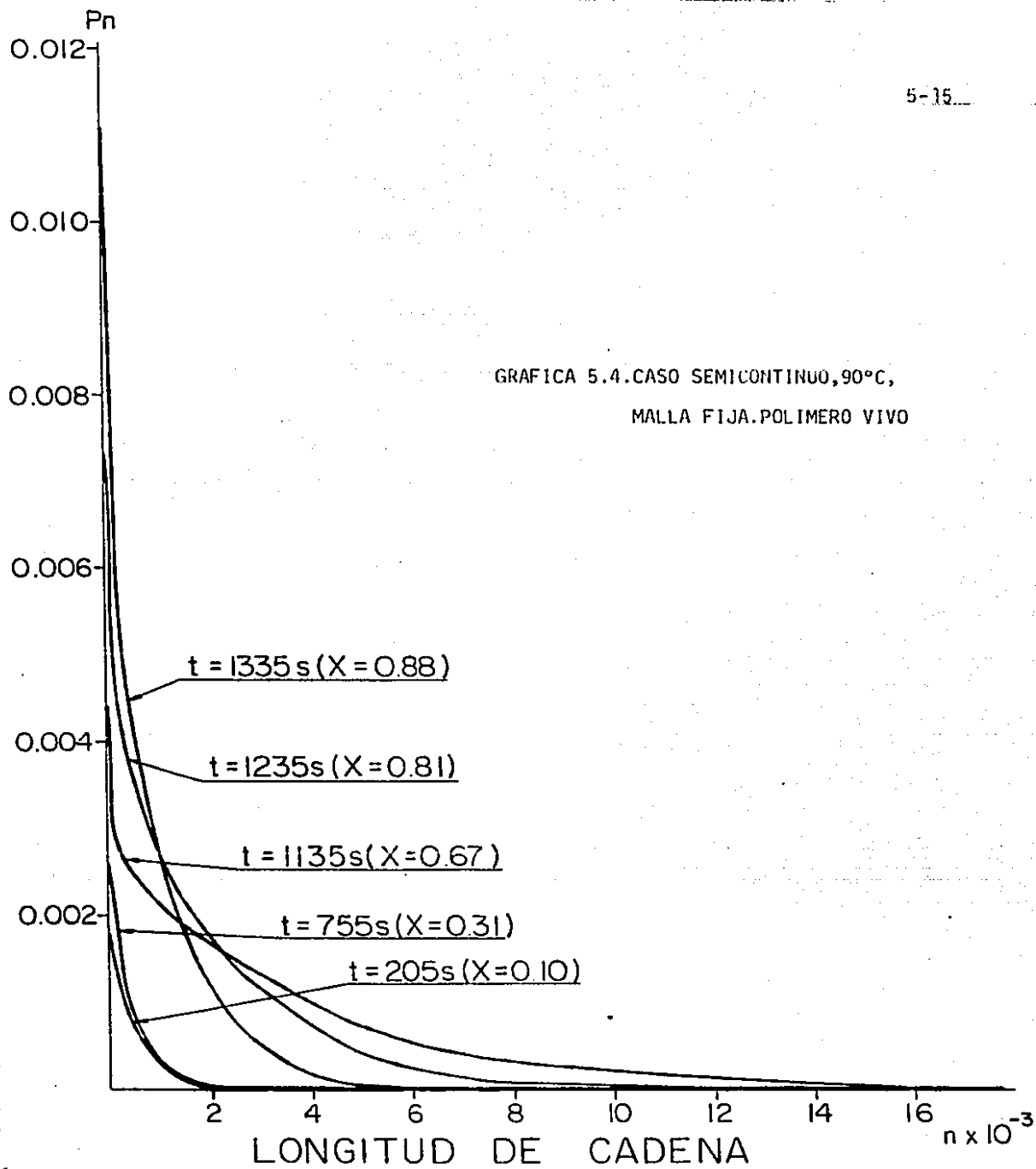


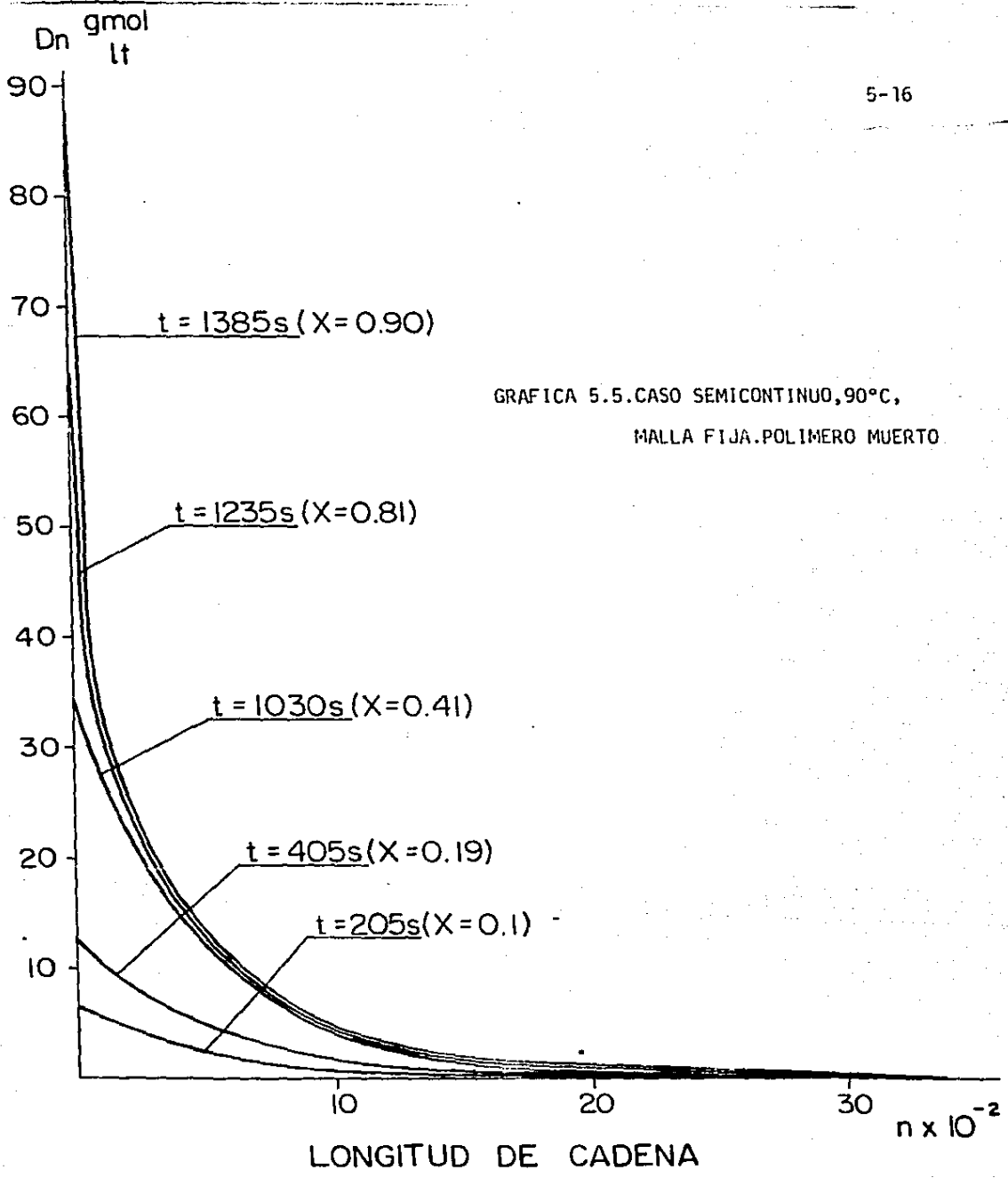
GRAFICA 5.2. CASO INTERMITENTE ,90°C

MALLA FIJA.POLIMERO MUERTO

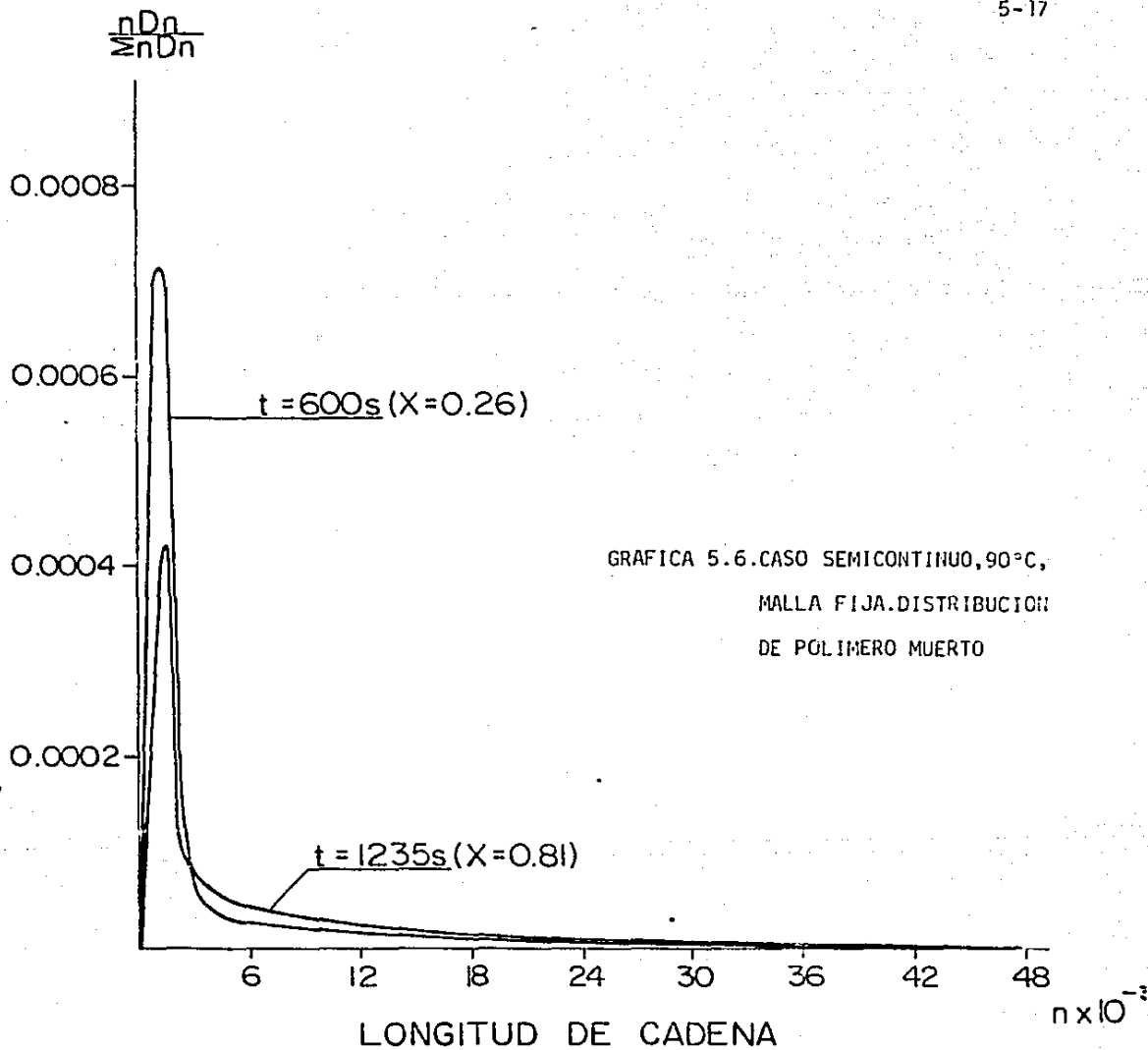


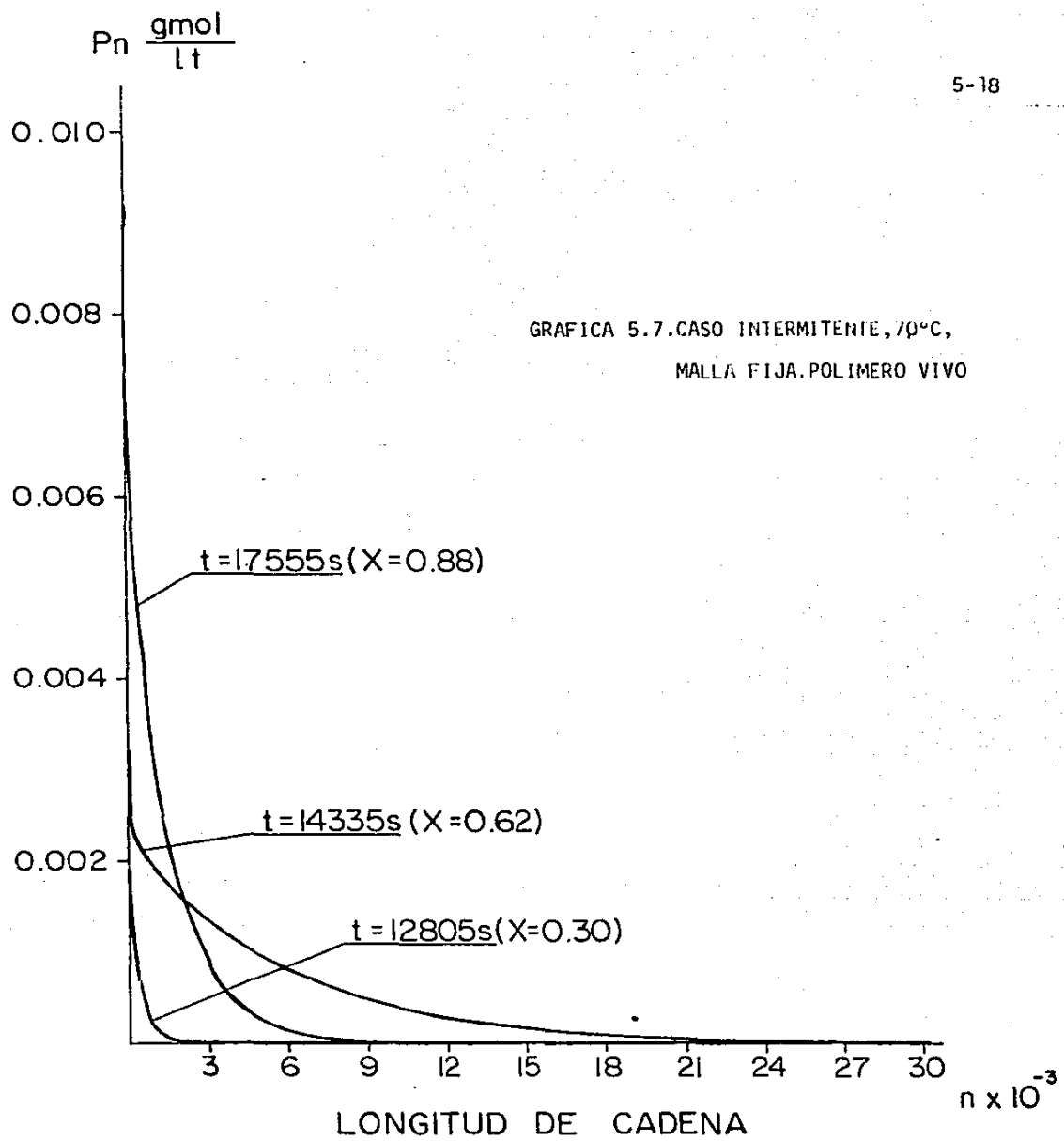


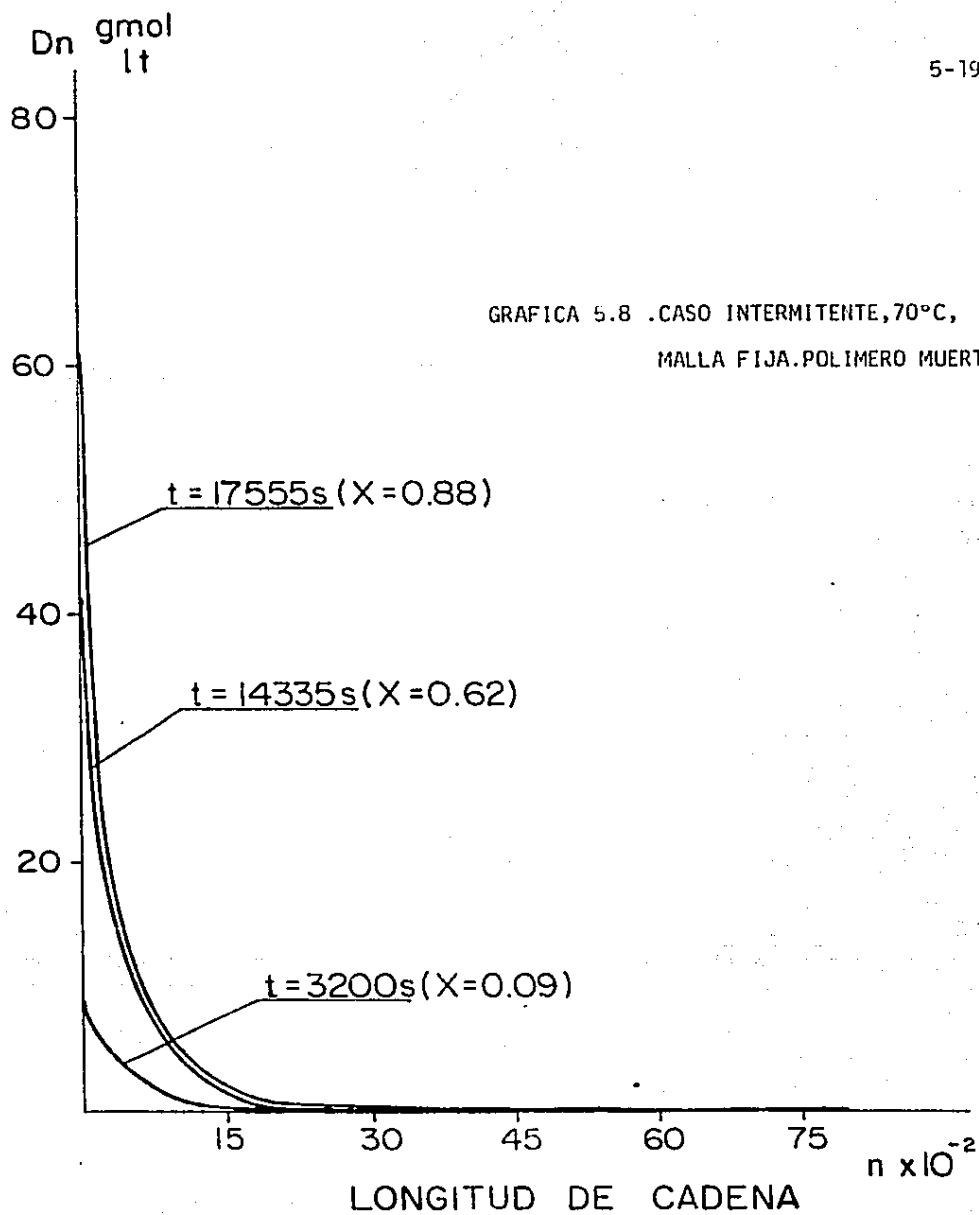


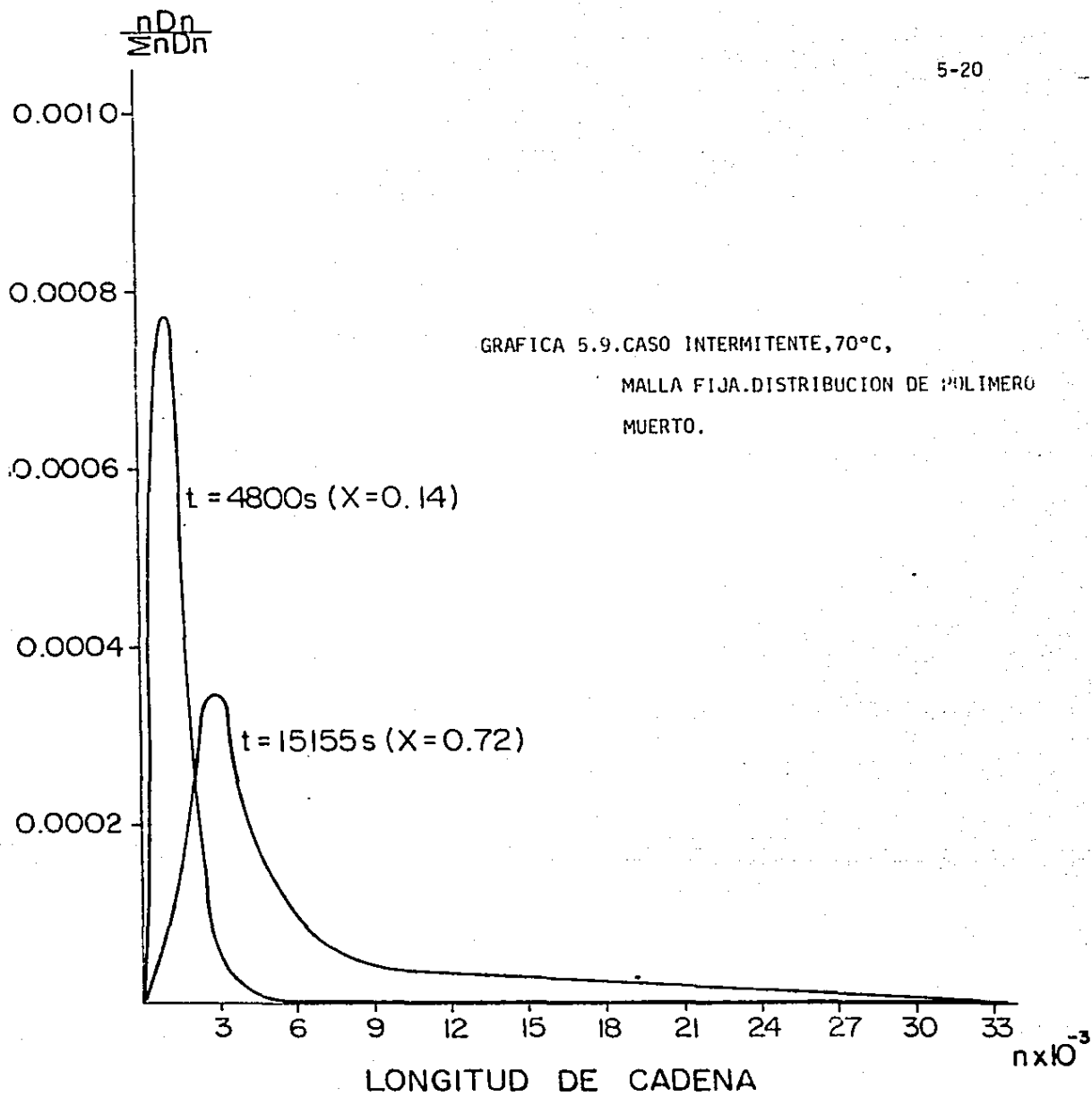


GRAFICA 5.5. CASO SEMICONTINUO, 90°C,
MALLA FIJA. POLIMERO MUERTO.

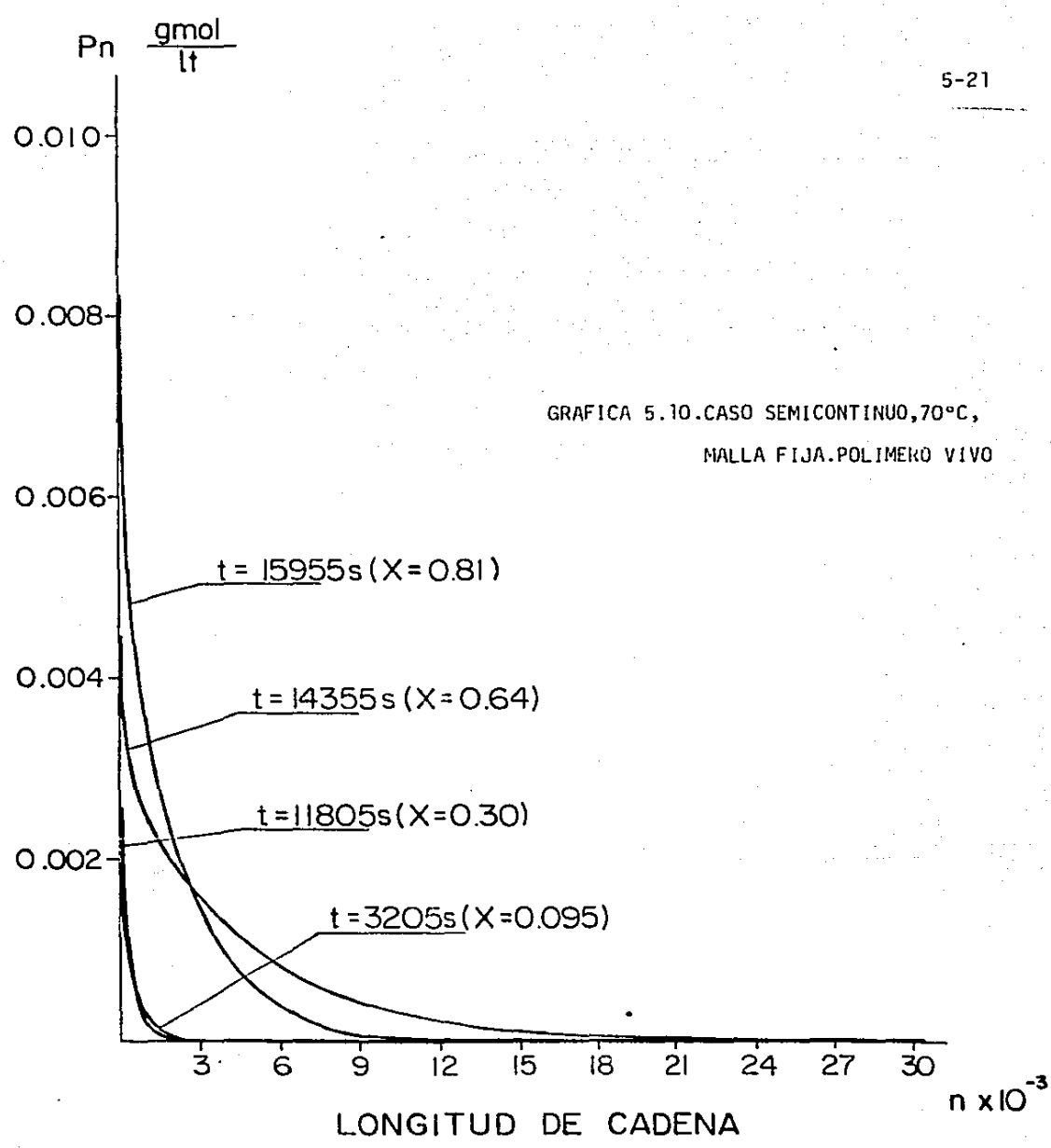


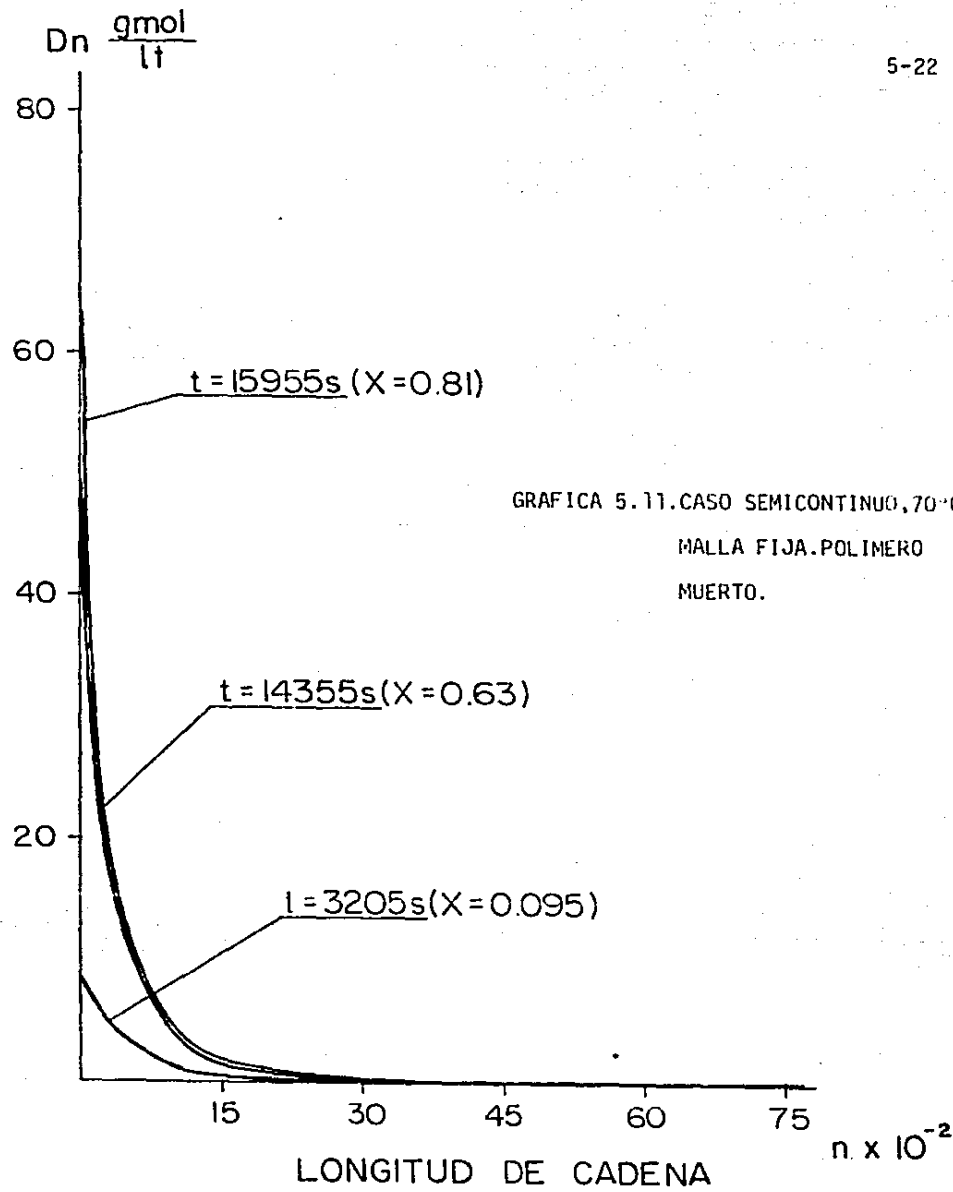






GRAFICA 5.10. CASO SEMICONTINUO, 70°C,
MALLA FIJA. POLIMERO VIVO





GRAFICA 5.11. CASO SEMICONTINUO, 70°C,
MALLA FIJA. POLIMERO
MUERTO.

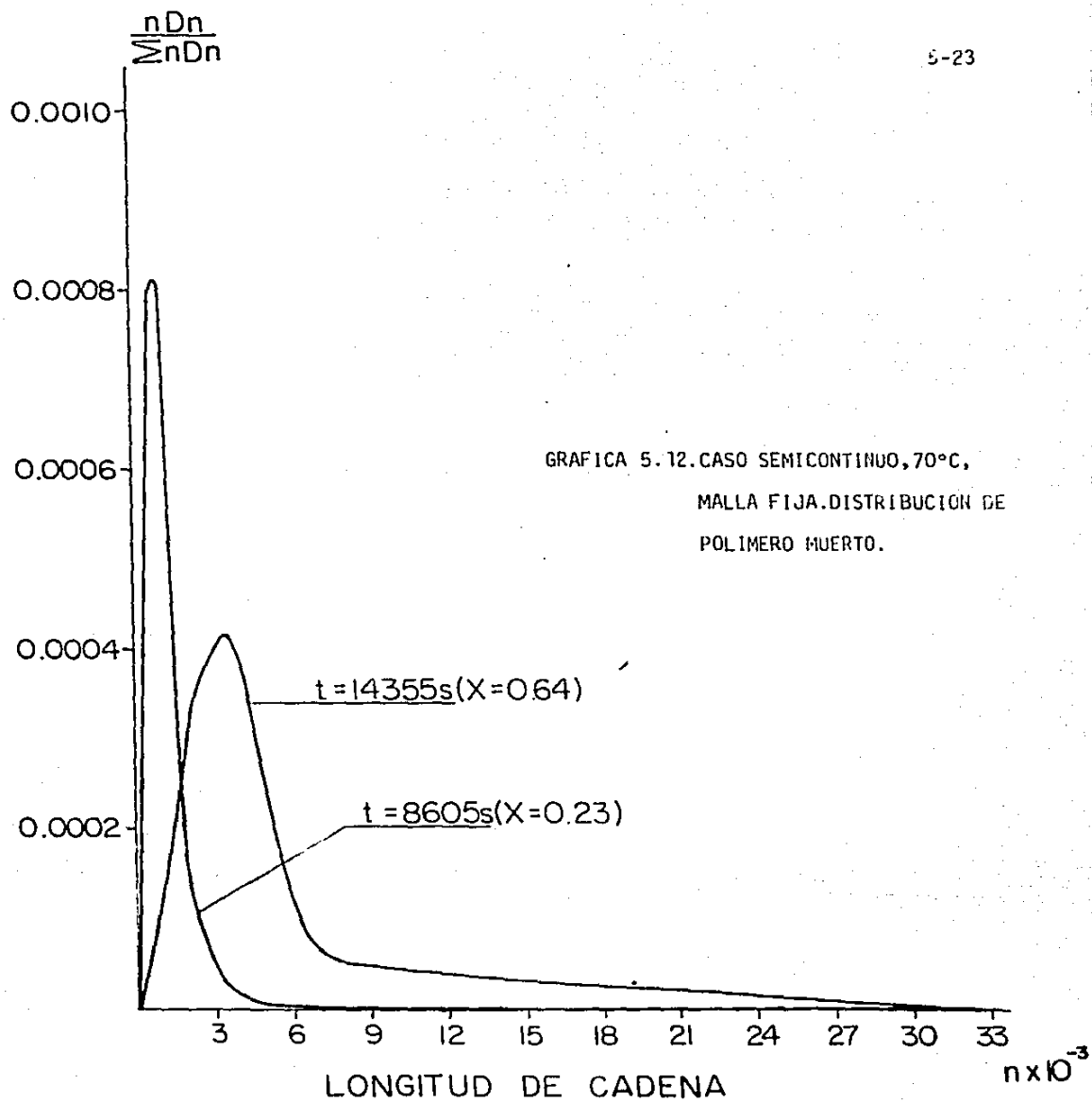


TABLA 5.2. CONSTANTES UTILIZADAS EN LAS SIMULACIONES

T °C	70	90
$k_p \frac{1t}{\text{gmol seg}}$	828	1178
$k_{to} \frac{1t}{\text{gmol seg}}$	3.67×10^7	3.83×10^7
$k_d \text{ seg}^{-1}$	3.4×10^{-5}	3.98×10^{-4}
f	0.5	0.5
$M_o \frac{\text{gmol}}{1t}$	0.85	8.58
$I_o \frac{\text{gmol}}{1t}$	0.0016	0.02
$I_1 \frac{\text{gmol}}{1t}$	0.0004^+	0.005^+
x*	0.3	0.4
β	2	2
N_c	50	50
fmin	0.001	0.001

+ sólo para los casos semicontinuos.

MALLA ADAPTABLE

En este capítulo se presentan los conceptos más relevantes de los métodos numéricos que emplean mallas adaptables y se ofrece un panorama muy general de algunos de estos métodos. En seguida se muestran algunos resultados teóricos obtenidos previamente para mallas adaptables y que son de interés en este trabajo y se presentan los criterios de estimación de error en elemento finito que empleamos. En base a estos criterios se propone un algoritmo de malla adaptable en la sección 6.3 y en la última sección se muestran los resultados obtenidos en simulaciones efectuadas empleando este algoritmo con considerables reducciones en tiempo de cómputo respecto a los esquemas de malla fija.

6.1 Introducción

Los métodos de malla adaptable tienen aplicación en la solución numérica de ecuaciones diferenciales parciales particularmente cuando éstas involucran zonas con evolución temporal de perfiles, distribuciones con gradientes marcados o fronteras que se mueven. Estos métodos tienen como objetivo la optimización o sub-optimización de la colocación de los nodos para minimizar el error de aproximación de la solución. Mucho del desarrollo de estos métodos se ha desarrollado de problemas en dinámica de fluidos (35) y este trabajo es una aplicación pionera en el campo de polímeros.

Al emplear un método de malla adaptable, la colocación de ésta debe ser dirigida por la física del problema, de manera que los puntos de la malla se concentren dinámicamente en aquellas regiones de la solución donde son más necesarios para obtener mayor precisión. Los criterios que permiten ubicar los nodos se basan en alguna medida del error cometido al aproximar la solución continua por medio de valores discretos.

Existe una gama muy amplia de enfoques para los problemas de malla adaptable. Los hay desde métodos matemáticamente rigurosos hasta métodos elaborados ad-hoc para resolver una aplicación física particular y que descansan más en la intuición que en la teoría, pero que sin embargo funcionan. Los métodos rigurosos implican una transformación de las coordenadas cartesianas a coordenadas curvilíneas adaptadas a la física del problema. Esta transformación introduce en las ecuaciones términos adicionales que representan a las derivadas de los nodos en el tiempo y que permiten emplear una malla fija en las coordenadas curvilíneas, sin necesidad de interpolación, aunque los nodos se muevan en el espacio físico. En el otro lado del espectro, los métodos intuitivos no requieren transformación de coordenadas pero emplean interpolación para transferir los

valores de la antigua malla a la nueva cada vez que es necesaria una reubicación de nodos. En general, los métodos rigurosos son más costosos de implementar pues resultan en el manejo de un mayor número de variables, aunque la teoría disponible en ellos es más rica.

En este trabajo optamos por un método de malla adaptable que se apoya en resultados teóricos conocidos pero que recurre a ideas guiadas por la intuición. El método que se propone aquí, como todos los de malla adaptable, se basa en perseguir la equidistribución del error local entre los nodos de la malla como un medio de disminución del error. La medida del error que se emplea aquí fue utilizada por Benner (14) en una aplicación a mecánica de fluidos, tomando una cota del error local dada por Strang y Fix (13). Nuestro método emplea la medida propuesta por Benner para definir una distribución del error local entre los elementos. Esta distribución se caracteriza empleando su media aritmética como una medida del error global y su varianza como medida de la dispersión del error local. El método localiza el nodo donde el error local es máximo y aquel donde es mínimo y los reubica asegurándose que disminuya la varianza y por ende, la media aritmética. Esta estrategia se repite hasta que no hay mejora ulterior en la equidistribución del error por esta vía. La malla resultante requiere interpolación para conocer en los nuevos nodos la solución y los valores de las funciones dependientes de la malla que aparecen en las ecuaciones. La justificación teórica del método se puede entender con la teoría de aproximación de Chebychev o con conceptos estadísticos. Esta justificación es objeto de otro trabajo que se está desarrollando y aquí sólo se menciona.

Los métodos de malla adaptable han probado ser efectivos en problemas en los que una malla fija produce una solución inestable y en general proporcionan soluciones más precisas que al emplear mallas fijas. Esta última

característica es la que se aprovecha en este trabajo: al obtener mayor precisión con una malla adaptable es posible reducir el número de nodos necesarios para alcanzar la misma precisión que con una malla fija y esto permite abatir considerablemente el tiempo de cómputo. Existen muchos métodos de malla adaptable y aunque no se pretende aquí hacer una revisión exhaustiva de ellos, la cual puede encontrarse en (36), mencionaremos las características de algunos. Por ejemplo, en el método espacio-temporal, las dimensiones de espacio y de tiempo se representan sobre una base de elemento finito (15). El método de elemento finito móvil de Miller y Miller (17), (18) hace que los puntos de la malla sean variables dependientes adicionales en una formulación de Galerkin. El residuo de la solución aproximada por funciones base se ortogonaliza a éstas para obtener la solución de las variables dependientes originales del problema físico y para los puntos de la malla. Otros métodos emplean refinamiento de la malla, esto es, aumento o disminución de nodos hasta que el error local en cada elemento es inferior a cierta tolerancia dada (37), (38). Todos estos métodos, como apunta Thompson (36), tienen como característica unificadora la equidistribución de alguna cantidad de la solución relacionada al error. Este concepto puede identificarse, en el contexto del Cálculo de Variaciones, con la minimización de una funcional asociada con el movimiento de los nodos.

6.2 Teoría de Elemento Finito Adaptable

Pereyra y Sewell (39) demostraron que el error local puede reducirse persiguiendo la equidistribución del mismo entre los nodos, lo que fundamenta la adopción de esta estrategia por los métodos de malla adaptable. Adicionalmente, Babuska y Rheinboldt (40) concluyen que la distribución de nodos es asintóticamente óptima si alguna medida del error se equidis-

tribuye y que este error óptimo es estable bajo perturbaciones de la distribución nodal. Esto hace que no sea necesario localizar los nodos de la malla con excesiva precisión y por lo tanto proporciona una base sólida para los métodos de sub-optimización de mallas como el que se emplea en esta tesis.

Para poder precisar el algoritmo de malla adaptable que se desarrolló es necesario definir qué medida de error local se empleó. Para ello considérese que se pretende aproximar la solución a la ecuación:

$$L(y,U)=0 \quad ; \quad U=(x,t) \quad x=\text{variable en espacio} \quad (6.1)$$

donde L es un operador diferencial. Strang y Fix demuestran que cuando la función solución $y(U)$ de (6.1) se representa mediante elemento finito con funciones base polinómicas $\phi(x)$ de orden $m-1$, el error local $e_i(k)$ queda acotado por:

$$e_i(k) \leq e \Delta x_i^{m-k} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left| \frac{d^m y}{dx^m} \right| dx \quad i = 1, \dots, N-1 \quad (6.2)$$

donde x_i es la posición del nodo i -ésimo, e es una constante (dados un dominio y orden m de funciones base) y $y(x)$ es la solución exacta de (6.1), aunque en la práctica es una aproximación dada por elemento finito. Siguiendo a Benner (14), que tomando la recomendación de Strang y Fix emplea la cota con $k=1$, y dado que en nuestro caso $m=2$ (funciones base lineales), la cota (6.2) se convierte en:

$$e_i(1) \leq e \Delta x_i \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left| \frac{d^2 y}{dx^2} \right| dx \quad i = 1, \dots, N \quad (6.3)$$

Nótese que esta cota del error local está asociada con el cambio en la pendiente de la solución en el elemento i -ésimo ponderada por la longitud de ese elemento. Benner se basa en la cota (6.3) para definir un conjunto de residuos locales de equidistribución R_i , como:

$$R_i = e_0 - \Delta x_i \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left| \frac{d^2 y}{dx^2} \right| dx \quad i = 1, \dots, N \quad (6.4)$$

donde e_0 es una constante que representa el error de equidistribución des conocido. El desarrollo de la integral en (6.4) produce:

$$R_i = e_0 - \Delta x_i \{ |m_{i+1} - m_i| + |m_i - m_{i-1}| \} \quad i = 1, \dots, N \quad (6.5)$$

donde $m_i = \frac{\Delta y(x_i)}{\Delta x_i}$ es la pendiente de $y(x)$ en el elemento i -ésimo.

Con el objeto de equidistribuir el error local, Benner fuerza los residuos R_i a desvanecerse y resuelve las ecuaciones algebraicas resultantes simultáneamente con las ecuaciones (diferenciales o algebraicas según el problema) obtenidas a partir de la formulación de Galerkin para la solución de (6.1). El sistema algebraico generado está formado por las N ecuaciones (6.5) y tiene como incógnitas e_0 y la posición de los $N-1$ nodos internos (los nodos de los extremos son fijos). Benner logra resolver estas ecuaciones y reporta que el tiempo de cómputo adicional derivado de resolver las ecuaciones (6.5) es sólo un 5% mayor que el obtenido al mantener los nodos fijos.

En este trabajo se probó a utilizar el esquema propuesto por Benner simultáneamente con el método de Euler hacia atrás descrito en la sección 5.3, pero se abandonó esta aproximación debido a la dificultad para lograr la convergencia en la iteración de Newton. En su lugar se adoptó el método que se describe en la sección 6.3 en el que empleamos una cota del

error local como medida de éste. La medida empleada, que denotaremos por e_i , se basa en la ecuación (6.3) y en el desarrollo de la integral contenido en (6.4), y resulta en:

$$e_i = \Delta x_i (|m_{i+1} - m_i| + |m_i - m_{i-1}|) \quad (6.6)$$

$$i = 1, \dots, N$$

Nótese que esta medida no representa una cota superior en sentido absoluto, dado que no se ha considerado en ella la constante desconocida e involucrada en (6.3), pero es útil para comparar errores relativos. Esta característica es la única necesaria para emplearse en el algoritmo propuesto en esta tesis.

6.3 Un Algoritmo de Malla Adaptable

Debido a la naturaleza dinámica del problema que se resuelve en este trabajo, el algoritmo que se propone aquí se efectúa cada vez que se ha avanzado la solución en un incremento de tiempo. La solución hasta ese momento, guía la ubicación de los nodos haciendo que las cantidades e_i dadas por (6.6) se distribuyan más uniformemente. Para tener una medida de la dispersión de las e_i se calcula su varianza σ^2 , mientras que la media aritmética \bar{e} proporciona una medida del error global. En una primera fase del algoritmo la reubicación de los nodos se hace manteniendo fijo el número de los mismos pero concentrándolos en las regiones donde son más necesarios (mayores e_i). En la región de mínimo error e_{im} se elimina un nodo y se coloca en el elemento de máximo error e_{iM} . Esta acción se repite siempre y cuando la nueva ubicación de los nodos genere una media \bar{e}^* y una varianza σ^2^* menores que las anteriores. Cuando se ha logrado una malla mejor que la anterior y no se mejora más por este medio, se procede a una segunda fase de refinamiento de la malla. En esta fase los elementos se examinan por pares adyacentes y la ubicación del nodo

intermedio entre los dos elementos considerados se mueve ligeramente si esto lleva a una distribución más uniforme del error entre esos dos elementos. La dirección y el tamaño del movimiento quedan determinados por la magnitud y el signo de la desviación del error en cada uno de los elementos respecto al error promedio \bar{e} . La malla generada en esta forma se acepta si genera una media \bar{e}^* y una varianza σ^2^* menores que las dejadas en la fase 1. Todos los cálculos en estas dos fases se efectúan "congelando" la solución obtenida hasta el instante considerado e interpolando los nuevos valores de la solución al reubicar los nodos. Una vez que se obtiene la mejor ubicación de los nodos con este criterio, se procede a avanzar otro incremento de tiempo en la solución, después de lo cual se repite el algoritmo de reubicación de nodos y así sucesivamente.

En términos más precisos el algoritmo queda expresado como sigue:

1. Incremento de tiempo $\Delta\tau$ y cálculo de DPMV (DPM polímero vivo) y conversión x en $\tau+\Delta\tau$ mediante ec. (5.9) empleando la iteración de Newton con la malla más reciente η . Durante la iteración de Newton la malla es fija.
2. Cálculo de DPMM (DPM polímero muerto) mediante (5.10).
3. (Fase 1). Cálculo de $\text{Máx.}(e_i)=e_M$, $\text{Min}(e_i)=e_m$, \bar{e} , σ^2 , con ec. (6.6) en DPMV, con la η más reciente.
4. Eliminación del nodo en la región de e_m .

El nodo a eliminarse será:

$$n(i) \text{ si } e_{m-1} < e_{m+1}$$

$$n(i+1) \text{ si } e_{m+1} < e_{m-1}$$

5. Aumento de un nodo en el elemento $i=M$ (máximo error: e_M). El nodo se aumenta en

$$\frac{n(i) + n(i+1)}{2}$$

y se interpola el valor de polímero vivo en el nuevo nodo.

6. Renumeración de nodos con lo que se obtiene la nueva malla tentativa n^* .
7. Cálculo de e_m^* , e_m^* , σ^2^* y \bar{e}^* para la nueva malla n^* .
8. Si $\sigma^2^* < \sigma^2$ y $\bar{e}^* < \bar{e}$, hacer $n \leftarrow n^*$, interpolar la DPMM y pasar a 3. De otra manera y sólo si ya hubo algún cambio de malla en el paso 8 (fase 1), pasar a 9 (fase 2); si no hubo mejora en fase 1, pasar a 1.

9. (Fase 2):

$j \leftarrow j + 1$ (apuntador a elementos); $n^*(1) \leftarrow n(1)$.

10. Si $e_j < \bar{e}$ y $e_{j+1} > \bar{e}$ hacer (corrímiento del nodo a la derecha):

$n^*(j+2) \leftarrow n(j+2)$

$n^*(j+1) \leftarrow n(j+1) + \left[1 - \text{APROX} + \frac{\text{POND}}{e_{j+1}} (|e_j - \bar{e}| + |e_{j+1} - \bar{e}|) \right]^*$

$*(n_{(j+2)} - n_{(j+1)})$

interpolar polímero vivo

$j \leftarrow j + 2$

pasar a 11

Si $e_j > \bar{e}$ y $e_{j+1} < \bar{e}$ hacer (conocimiento del nodo a la izquierda): $n^*(j+2) \leftarrow n(j+2)$

$n^*(j+1) \leftarrow n(j) + \left[\text{APROX} - \frac{\text{POND}}{e_j} (|e_j - \bar{e}| + |e_{j+1} - \bar{e}|) \right]^*$

$*(n_{(j+1)} - n_{(j)})$

interpolar polímero vivo

$j \leftarrow j + 2$

pasar a 11

Si $(e_j < \bar{e} \text{ y } e_{j+1} < \bar{e})$, o bien,

($e_j > \bar{e}$ y $e_{j+1} > \bar{e}$), hacer

$$n^*(j+1) \leftarrow n(j+1)$$

$$j \leftarrow j + 1$$

pasar a 11

11. Si $j \geq N$, pasar a 12; de otra manera, pasar a 10.

12. Calcular σ^{2*} y \bar{e}^*

13. Si $\sigma^{2*} < \sigma^2$ y $\bar{e} < \bar{e}^*$ hacer

$\eta \leftarrow \eta^*$ y pasar a 1. De otra manera, pasar a 1.

El algoritmo termina cuando la conversión x alcanza un valor límite pre-determinado. la cantidad APROX es una corrección absoluta (no depende de las magnitudes de los errores) que oscila entre 0 (máximo corrimiento posible) y 1 (corrimiento nulo). POND hace un corrimiento en función de la magnitud del error relativo (suma de las desviaciones absolutas expresada como fracción del error en el elemento a corregirse). En esta tesis se utilizaron valores de 0.9 y 0.1 respectivamente, para APROX y POND y en todos los casos en que se ejecutó la fase 2 del algoritmo hubo mejora en la malla.

6.4 Aplicación. Simulaciones de la Evolución de DPM's con Malla Adaptable

Todos los casos estudiados con malla fija se analizaron también con el algoritmo de malla adaptable presentado en la sección 6.3. Los resultados concuerdan en términos generales con los obtenidos con mallas fijas salvo por pequeñas diferencias en la DPM para cadenas cortas a 70°C, donde se obtiene mayor precisión con una malla adaptable. Sin embargo, siempre se trató de efectuar las simulaciones con malla adaptable de manera que se obtuviera una precisión similar a la obtenida con el esquema fijo. La precisión se midió mediante la media \bar{e} y en general resultó ser variable

conforme avanzaba la simulación, de modo que la elección del número de nodos para las simulaciones con malla adaptable se hizo con el criterio de mantener el error $\bar{\epsilon}$ del esquema adaptable por debajo (en promedio en el tiempo), aunque muy cerca, del error $\bar{\epsilon}$ del esquema fijo en la simulación correspondiente. En todos los casos se obtuvo una reducción considerable en el cómputo al emplear una malla adaptable y los resultados de tiempo de proceso y número de nodos se dan en la tabla 6.1.

Las gráficas 6.1 a 6.8 muestran la evolución de la ubicación de los nodos al avanzar la simulación. Las gráficas 6.1 y 6.2 exhiben la DPM del polímero vivo de 0 a 40% (gel) y de 40 a 90% de conversión respectivamente, para el reactor por lotes a 90°C. Las gráficas 6.3 y 6.4 muestran resultados similares para el reactor semicontinuo a 90°C. Por otra parte, las gráficas 6.5 y 6.6 corresponden a la DPM del polímero vivo de 0 a 30% (gel) y de 30 a 90% de conversión respectivamente; para el reactor semicontinuo a 70°C se muestran en las gráficas 6.7 y 6.8.

Como puede observarse, la N máxima sufre un cambio drástico antes y después del efecto gel. Esto hizo necesario correr las simulaciones en dos etapas, una antes del efecto gel y otra después del mismo, alimentando en cada caso diferentes valores para N máxima. Este problema puede evitarse si se utiliza un algoritmo que permita movimiento de la frontera con posibilidad de aumento automático de nodos, lo cual podría hacerse con relativa facilidad empleando las mismas ideas que se usaron en el algoritmo de la sección 6.3.

6.4 Detalles de Implementación

Cuando se desea emplear el método de elemento finito, ya sea con malla fija o adaptable, para describir la evolución de la DPM para ciertas condiciones de reacción, surgen interrogantes acerca de cuántos nodos emplear inicialmente y dónde colocarlos, así como de cuál debe ser la longitud de

Comparación tiempos de proceso (seg. HP-3000)
malla fija vs. malla adaptable

CASO	# nodos malla fija antes gel/ después gel	Tiempo proceso malla fija	# nodos malla adaptable antes gel/ después gel	Tiempo proceso malla adaptable	% Reduc. tiempo
90°C Batch	26/26	125	18/18	60	52
90°C Semicontinuo	26/26	121	18/18	58	52
70°C Batch	30/48	599	18/34	230	62
70°C Semicontinuo	30/48	571	18/34	219	62

cadena máxima a considerarse. En seguida se dan lineamientos para resolver estas cuestiones.

El número de nodos deberá ser proporcional a la máxima longitud de cadena que se modelará. A menor temperatura y/o concentración de iniciador, las cadenas alcanzarán longitudes mayores que requerirán un mayor número de nodos. Una medida del error global, tal como $\bar{\epsilon}$, permitirá afinar el número de nodos de tal manera que $\bar{\epsilon}$ se mantenga por debajo de cierta tolerancia dada. La estrategia para la selección del número de nodos

consistirá entonces en, empleando como referencia los datos reportados en esta tesis, estimar inicialmente tal número sobre la base del efecto que tienen la temperatura y la concentración de iniciador en la longitud de cadena promedio. Partiendo del estimado inicial es posible afinar el número de nodos hasta que se obtenga una tolerancia dada para una medida del error global $\bar{\epsilon}$. Este refinamiento puede realizarse después del primer paso de integración efectuado, aunque cabe recordar que la medida $\bar{\epsilon}$ puede variar conforme avanza el curso de la simulación, lo que sugiere un método dinámico de refinamiento de número de nodos (ver capítulo 7).

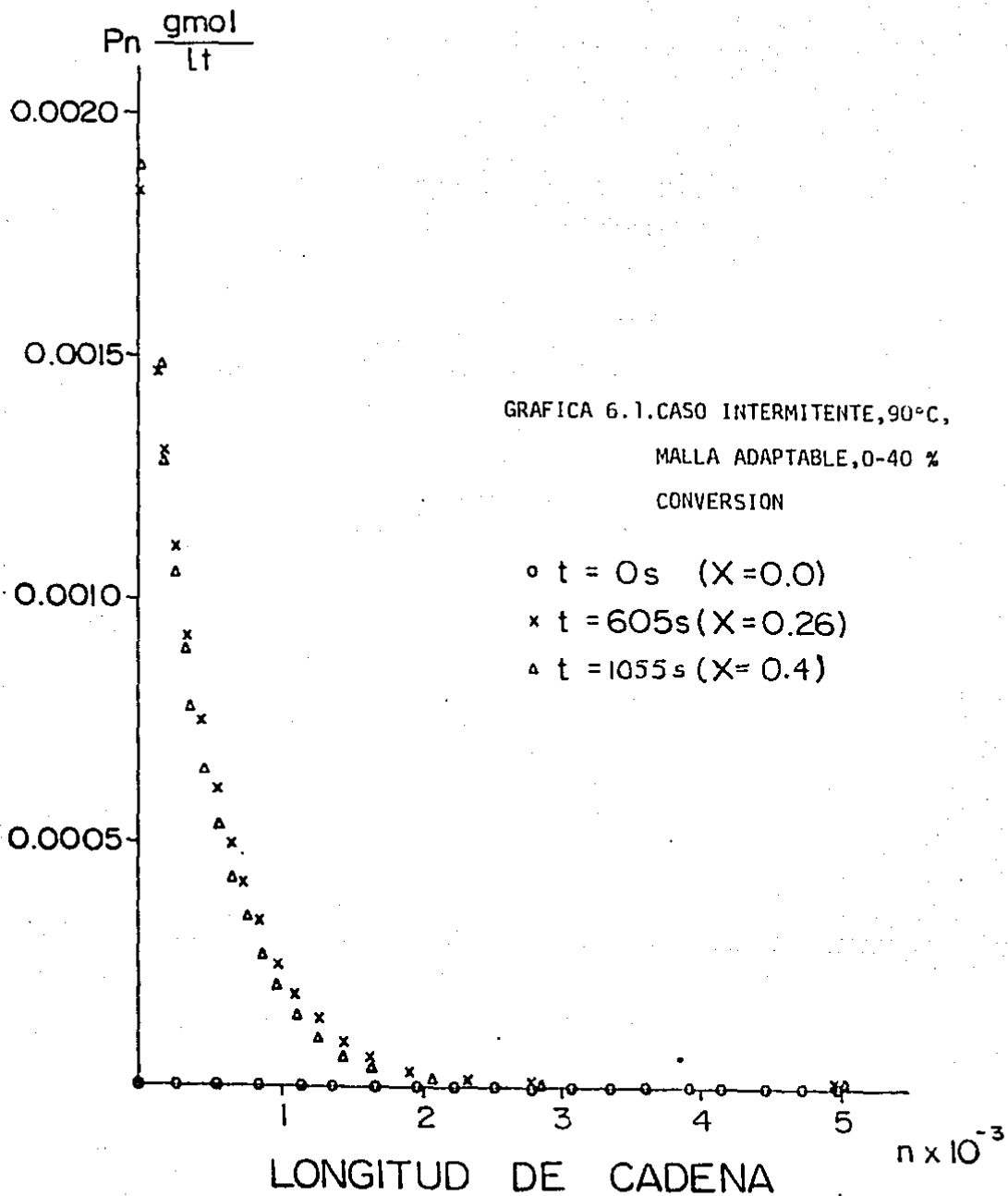
La colocación inicial de los nodos está ligada fuertemente al número de los mismos, pero siempre es posible aplicar en principio la estrategia descrita líneas arriba empleando una colocación equidistante de los nodos. Dada una tolerancia en $\bar{\epsilon}$, el número de nodos equidistantes será una cota superior al número de nodos que permiten obtener esa misma tolerancia ubicándolos en forma inteligente. Esto es, cuando los nodos se colocan intuitivamente de manera que se agrupen más en las regiones donde se esperan gradientes mayores en la solución, será necesario un menor número de ellos que cuando se colocan equidistantes. Es importante hacer notar que este vago criterio intuitivo puede emplearse al seleccionar el número y la colocación de los nodos en un algoritmo de malla fija, pero que sus alcances son limitados debido a la imprecisión de las nociones que emplea. Por otra parte, el algoritmo de malla adaptable desarrollado aquí, apunta precisamente a formalizar los criterios intuitivos y permitirá aprovechar los más cabalmente.

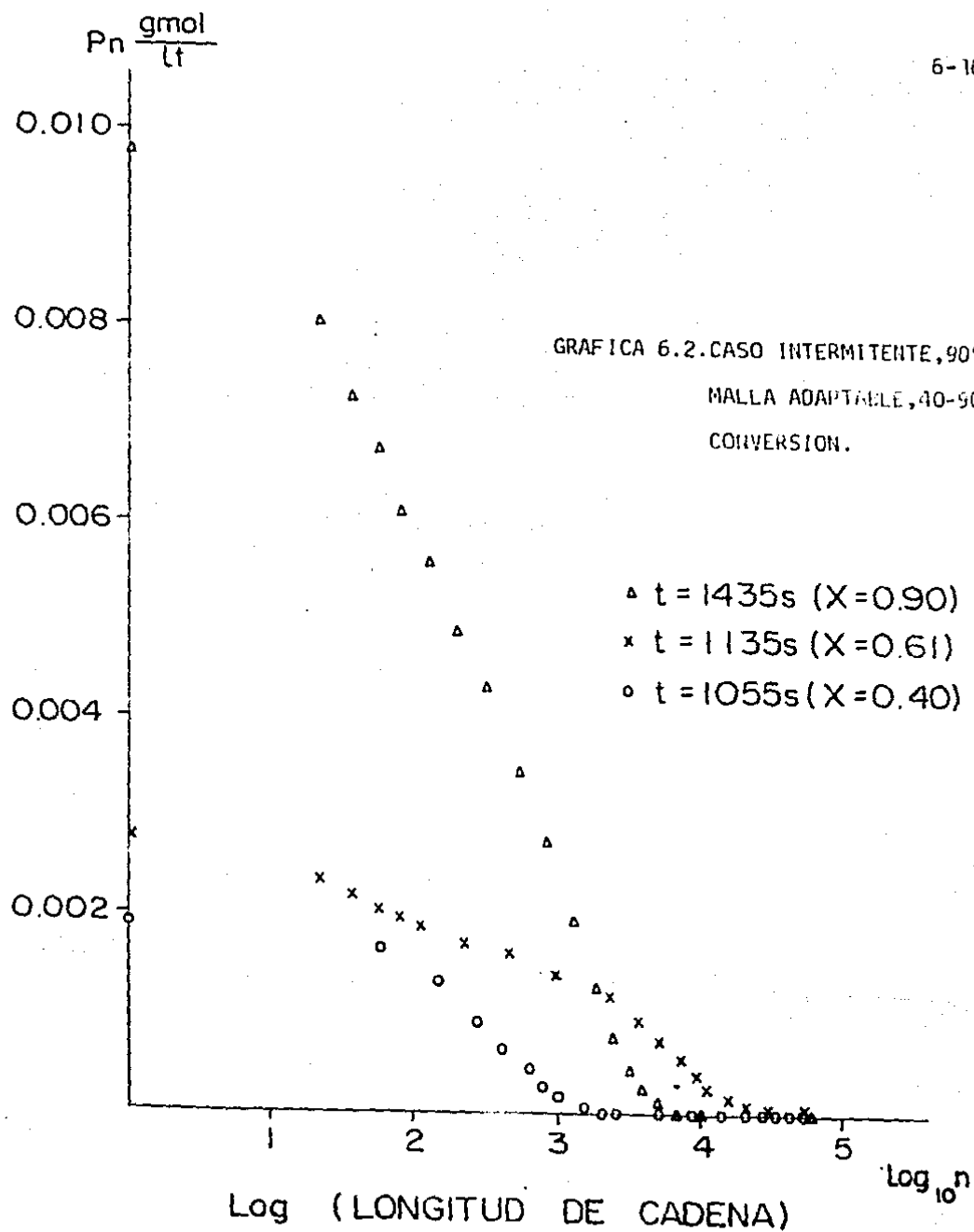
En resumen, aunque no es posible decir la última palabra en lo que se refiere a fijar el número y la ubicación inicial de los nodos, es importante el conocimiento cualitativo que se tenga del fenómeno físico y apli

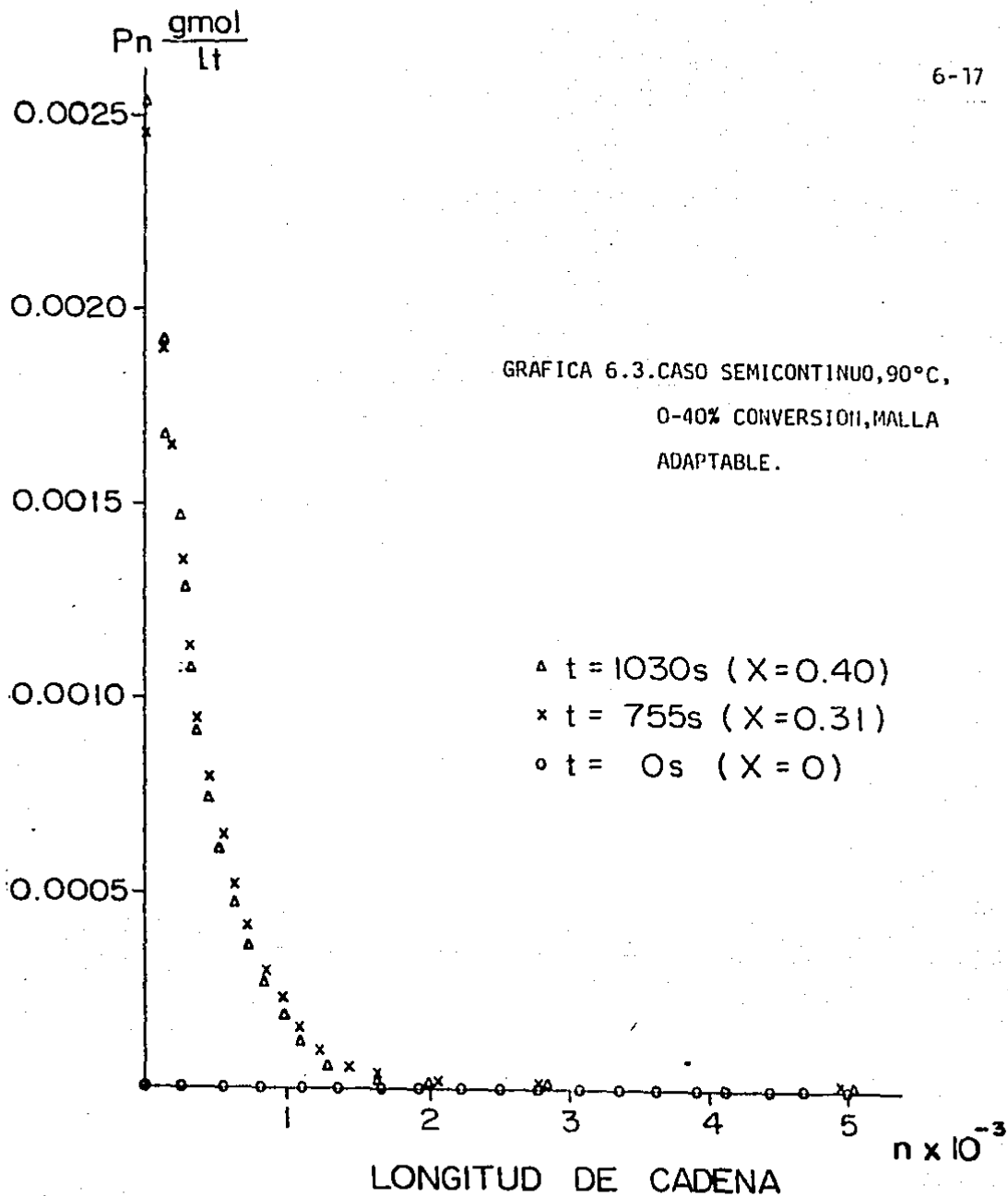
carlo en conjunción con los criterios discutidos. La colocación equidistante de los nodos podrá emplearse como etapa intermedia en la solución de esta cuestión, pero deberá evitarse como solución definitiva.

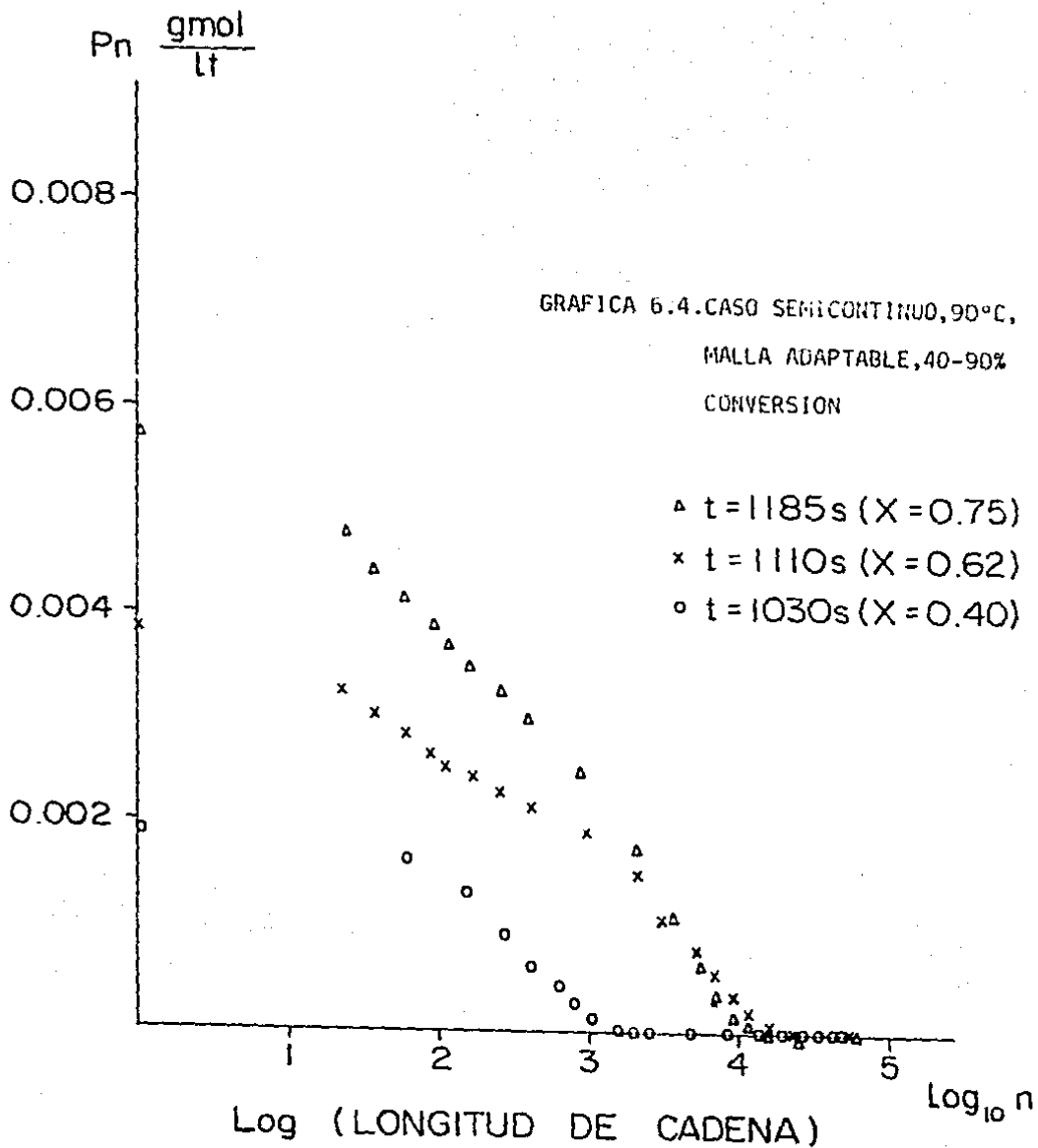
Por lo que respecta a la longitud máxima de cadena a considerarse, es conveniente anotar aquí que en este trabajo una de las principales dificultades a vencer consistió en que la solución presentaba oscilaciones (para un tiempo fijo) cuando se pasaba de las regiones de baja conversión a las de efecto gel. La clave de este comportamiento estriba en que la longitud de cadena máxima necesaria de modelarse después del efecto gel puede ser de 1 orden de magnitud mayor que antes de ese efecto. Una subestimación en ese valor conduce a oscilaciones en la solución al forzar la condición de frontera derecha a desvanecer P_{N+1} en valores bajos de $n(N+1)$. Esta teoría pudo comprobarse al observar el mismo comportamiento aun antes del efecto gel cuando se empleó deliberadamente una longitud de cadena máxima muy pequeña. Para fijar este parámetro, de nuevo es conveniente considerar los datos reportados en esta tesis así como el comportamiento cualitativo del sistema físico. La presencia de oscilaciones en la solución es signo inequívoco de una subestimación en la longitud máxima de cadena.

Otra área en que pueden encontrarse dificultades en la implementación de los métodos numéricos descritos en esta tesis es en la depuración del código correspondiente al método de Newton. El no lograr la convergencia en unas cuantas iteraciones del método puede deberse a errores en la programación o a incrementos de tiempo demasiado grandes, por lo que durante la depuración del código conviene utilizar incrementos de tiempo muy pequeños para eliminar esta posible causa de problemas.

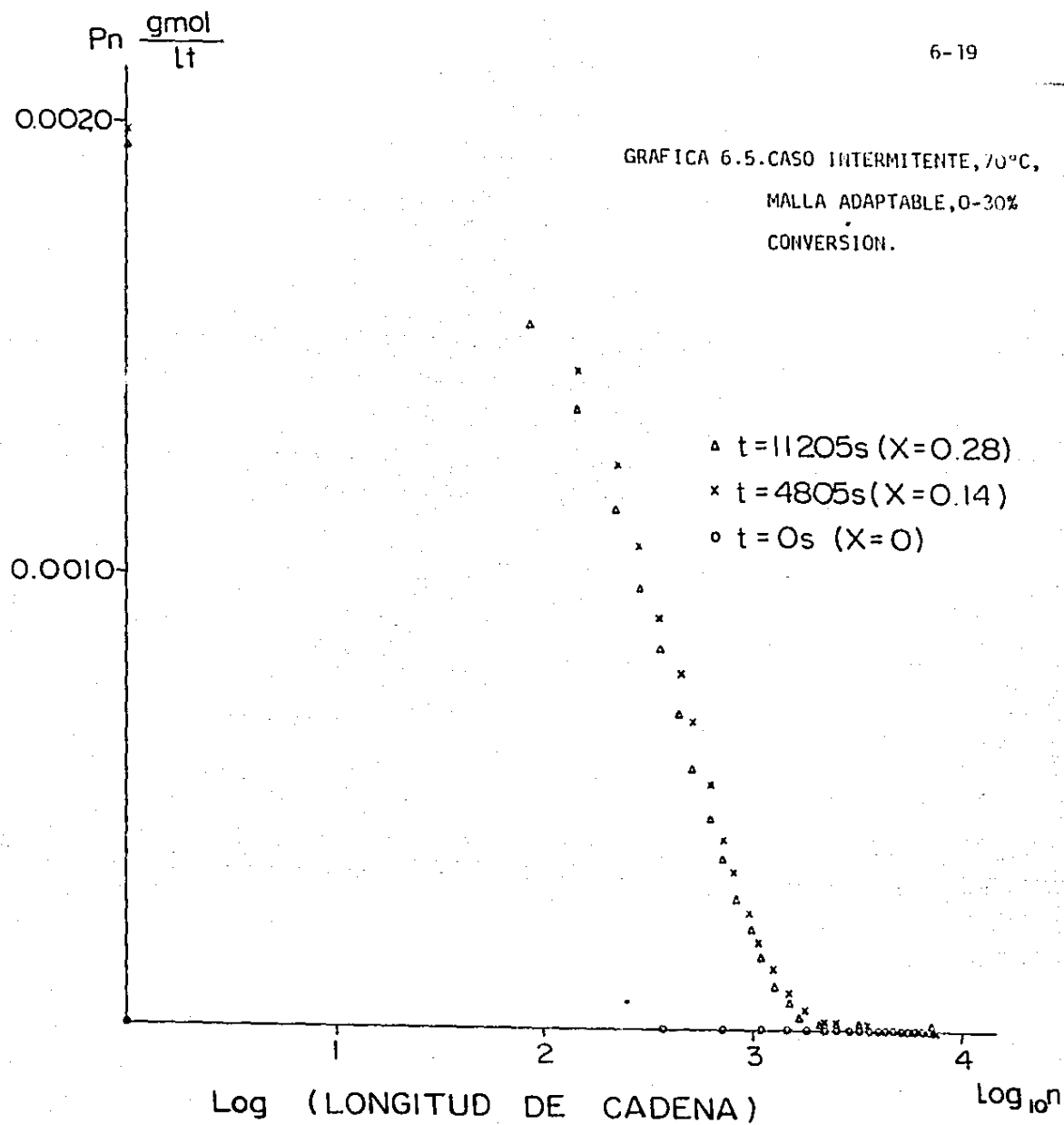


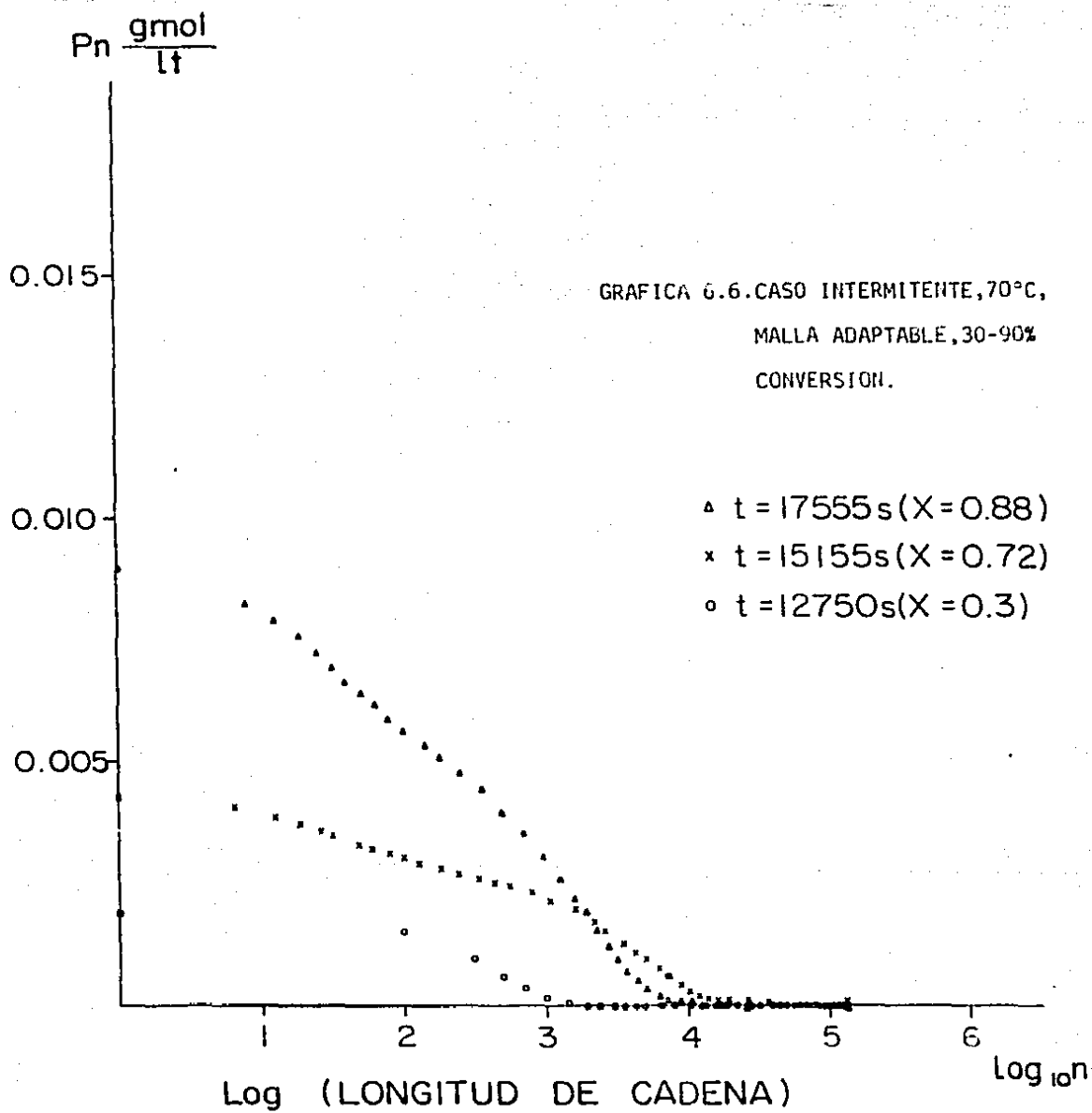


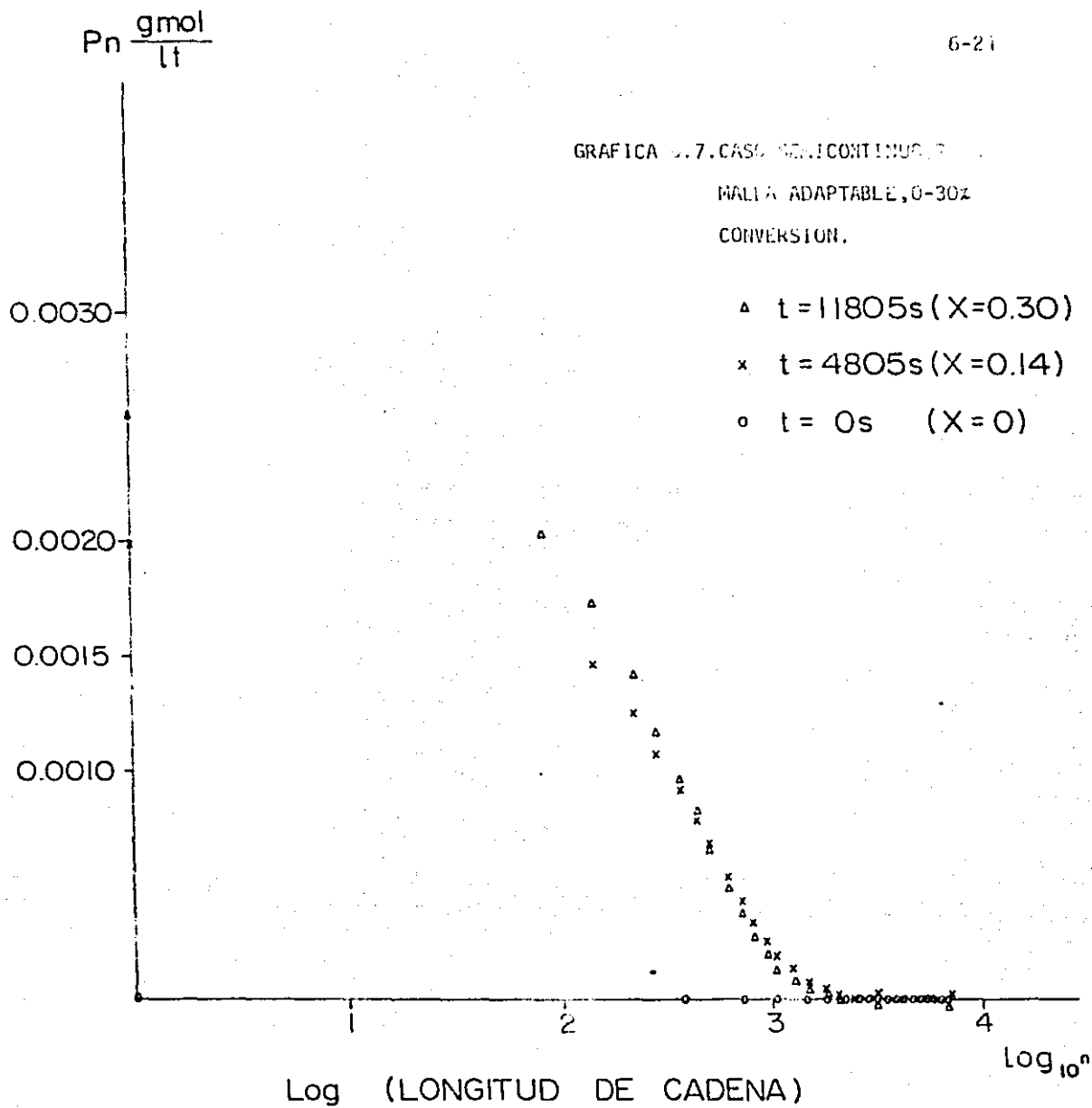


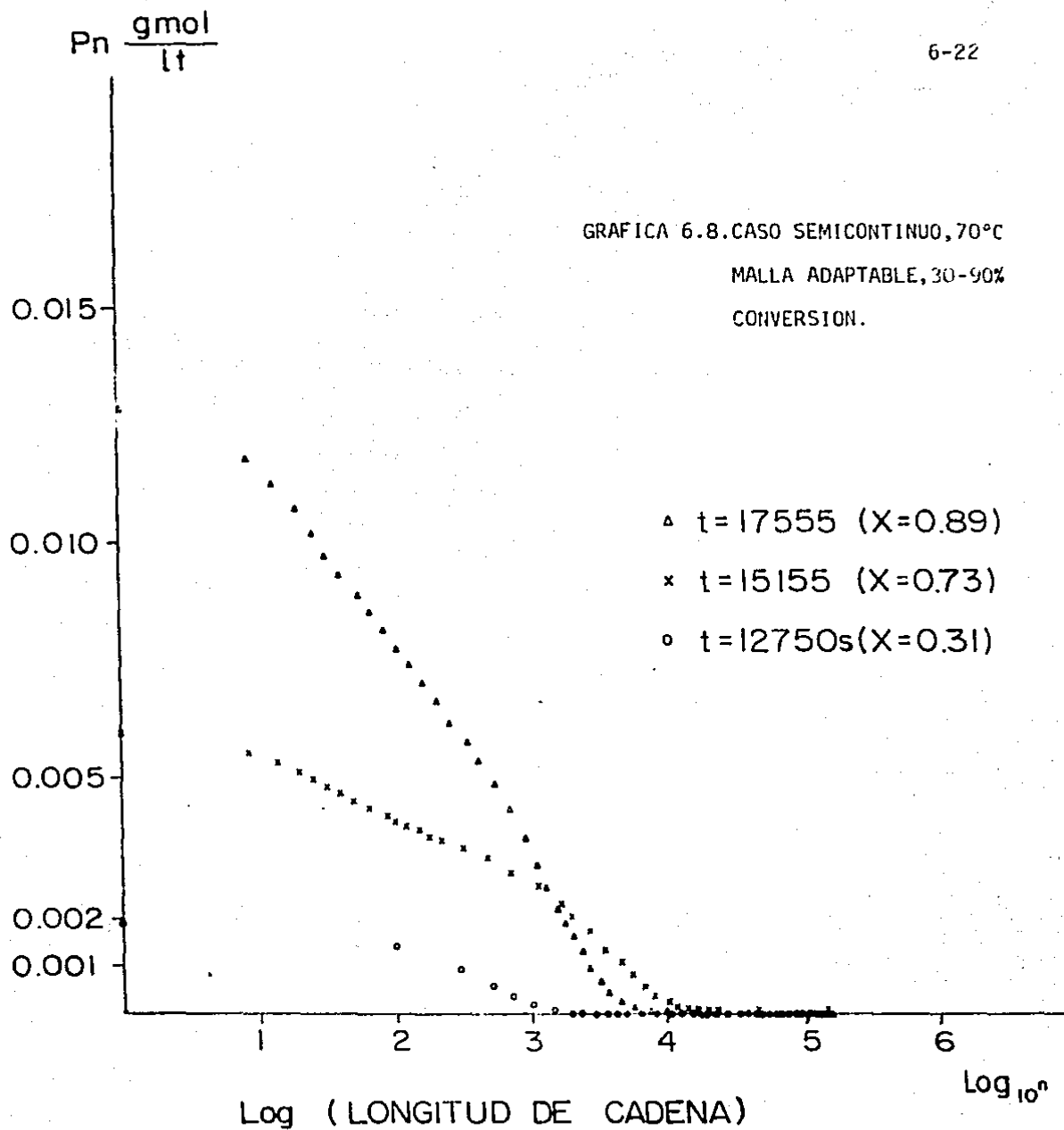


GRAFICA 6.5. CASO INTERMITENTE, 70°C,
MALLA ADAPTABLE, 0-30%
CONVERSION.









CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

En este capítulo se presentan las conclusiones a las que se arribó en este trabajo. Primero se enuncian las conclusiones concernientes a aspectos cinéticos y posteriormente las referentes a los aspectos numéricos en general, y en particular los relativos a los métodos de malla adaptable desarrollados. Se incluyen sugerencias para trabajo futuro.

En esta tesis se estudió la aplicación del método de elemento finito al problema de describir la evolución de la DPM para reacciones de polimerización por radicales libres en reactores intermitentes (por lotes) y semicontinuos. Se tomó como caso de estudio la polimerización del metil metacrilato (MMA) debido a la gran cantidad de información que hay respecto a este sistema y en particular se adoptó el modelo cinético de Tulig y Tirrell (12) para el estudio del sistema en las etapas de efecto gel. Cabe aclarar que los métodos de elemento finito sólo se requieren aplicar cuando las constantes de terminación (y a muy altas conversiones las de propagación), se hacen dependientes de la conversión y/o de las longitudes de las cadenas individuales que reaccionan. En el modelo cinético que se probó, esta condición sólo ocurre a conversiones superiores a una supuesta conversión crítica a la cual se inicia el efecto gel, pero existen otros modelos en los que tal condición se presenta desde el inicio mismo de la reacción. Independientemente de que para el modelo cinético probado, antes de la conversión crítica las ecuaciones se pueden resolver numéricamente empleando un método directo (sin continuificar), en esta tesis se utilizó el método de elemento finito desde el inicio de la reacción para poder establecer conclusiones más generales respecto a su aplicación.

7.1 Aspectos Cinéticos

Aunque el objetivo principal de este trabajo no es un estudio de la cinética del proceso o de la validez del método cinético empleado, la cual se discute en (12), se pueden extraer algunas conclusiones y recomendaciones en este aspecto.

- El modelo cinético de Tulig y Tirrell presenta un problema de discontinuidad en el "inicio" del efecto gel pues la constante K sólo permite la continuidad para una combinación de longitu-

des de cadena reaccionantes (n y m). Esta característica, derivada de la suposición de una conversión crítica a la cual se inicia el efecto gel, hace que este modelo parezca artificial y poco plausible.

- El modelo predice un incremento importante en la población de especies vivas y en las longitudes máximas de la cadena de especies vivas y muertas a partir del efecto gel. El incremento en las longitudes máximas es de un orden de magnitud en los casos analizados.
- El incremento en la población de especies vivas es mucho más pronunciado debido al efecto gel que debido a una segunda adición de iniciador (25% respecto a la primera carga).
- Se recomienda el empleo de modelos cinéticos que consideren aspectos difusionales desde el inicio de la reacción para tener una transición más suave (continua) a las etapas donde el efecto gel se hace pronunciado.

7.2 Aspectos Numéricos

En cuanto a los aspectos numéricos de tipo general se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las ecuaciones resultantes al discretizar el sistema mediante elemento finito son muy rígidas, lo cual se deriva de la dinámica extremadamente rápida de las especies vivas.
- La rigidez del sistema se puede manejar convenientemente haciendo la suposición de estado quasiestacionario para las especies vivas o empleando un método implícito de integración numérica. Los resultados en ambos casos son prácticamente idénticos.
- Los resultados predichos con elemento finito son casi idénticos

a los que se obtienen con un método de integración directo, - para las regiones donde es posible utilizar esta última técnica (donde $k_t \neq k_t(x,n,m)$).

- Al emplear elemento finito para el rango completo de conversiones es necesario utilizar dos fronteras distintas antes y después del efecto gel, ya que la longitud máxima de cadena varía considerablemente.
- La precisión del método de elemento finito con malla fija medida por \bar{e} , se deteriora en general al avanzar cada incremento de tiempo en la integración y no se tiene ningún control sobre el mismo.
- Aunque la representación más adecuada de la DPM se obtiene, desde el punto de vista de la ciencia de polímeros, en forma de distribución de frecuencias; desde el punto de vista numérico la única forma de estudiar adecuadamente la evolución de la DPM es representándola con concentraciones absolutas (aunque éstas, desde luego, pueden ser adimensionales).
- Una subestimación en la longitud de cadena máxima que se modela produce oscilaciones en la solución (para un tiempo fijo).

Las características del método de malla adaptable que se utilizó quedan definidas como sigue:

- El algoritmo empleado es sencillo y recurre a ideas geométricas simples para la reubicación de los nodos.
- El tiempo de cómputo adicional requerido por el algoritmo de malla adaptable es menos de 3% superior al tiempo empleado por un método de malla fija con el mismo número de nodos. Sin embargo, la precisión obtenida con el método de malla adaptable

- es superior a la de malla fija con el mismo número de nodos.
- Los perfiles obtenidos con un esquema de malla adaptable son - prácticamente idénticos a los que se obtienen con una malla fija al emplear una misma precisión en ambos métodos (medida por $\bar{\epsilon}$). Solamente hay pequeñas diferencias en las regiones de n'_5 bajas, debido a que el método adaptable tiene mayor precisión local en esas zonas.
 - Cuando se desea mantener la misma precisión que con un esquema de malla fija, el método de malla adaptable desarrollado requiere menos nodos, lo cual redundará en ahorros en tiempo de cómputo de 50-60%.
 - Las curvas de DPM para polímero vivo y muerto evolucionan en forma distinta en términos generales. Esto requiere una doble reubicación de nodos: Una para especies vivas y otra para muertas. La extensión del método para considerar ambos criterios de reubicación es muy simple.

7.3 Trabajo Futuro

Actualmente se está trabajando en la formalización matemática del algoritmo de malla adaptable desarrollado de manera que pueda emplearse en áreas de aplicación más general. Adicionalmente se persigue el refinamiento dinámico del número de nodos, de manera que éste no tenga que ser un número fijo, sino que se vaya calculando de manera que no se exceda una tolerancia dada de error, medida por $\bar{\epsilon}$, durante todo el curso de la simulación. La teoría necesaria para la formalización del método propuesto en esta tesis puede tomar ideas del diseño de experimentos estadístico planteando los objetivos de la formalización como sigue:

- a) Localizar nodos (experimentos en sí mismo experimental) para minimi-

zar el error global y la varianza del error local.

- b) Añadir o eliminar nodos (datos experimentales) a fin de mantener $\bar{\epsilon}$ entre ciertos límites.

Este segundo punto puede lograrse suboptimizando primero la ubicación de los nodos con el número de ellos que se tenga en un momento dado para obtener una medida del error global $\bar{\epsilon}$. Posteriormente se debe comparar esta medida contra ciertos límites $\bar{\epsilon}$ mín. y $\bar{\epsilon}$ máx. preestablecidos y en base a estos criterios aumentar o eliminar nodos hasta hacer que $\bar{\epsilon}$ caiga dentro del rango deseado.

Otros puntos de trabajo futuro son:

- Extender el método para considerar simultáneamente dos criterios de reubicación de los nodos: uno para especies vivas y otro para muertas. El no hacerlo así puede generar pérdida de información para las especies que no quiten la ubicación de los nodos.

- Adaptar el método para que sea capaz de manejar DPM's de copolímeros. Esto aumenta la complejidad del problema al incrementar una dimensión en las longitudes de cadena, pero las ideas desarrolladas aquí para adaptar la malla pueden manejarse sin mucha dificultad.

Desarrollo Matemático de Ecuaciones
de Ortogonalización del Error

NOTA.- En las ecuaciones de este apéndice y por simplicidad se emplea p en lugar de $\rho(\tau)$.

Ecuación de propagación

Considerando la ec. (4.16) y sustituyendo en el término de derivada parcial respecto a τ , la ec. (4.1), se obtiene:

$$\int_1^{\infty} \frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial \tau} \varphi^i(n) dn = \int_1^{\infty} \frac{\partial \sum_{j=1}^{N+1} p_j \varphi^j(n) \varphi^i(n)}{\partial \tau} dn = \quad (1.1)$$

$$\sum_{j=1}^{N+1} \frac{dp_j}{d\tau} \int_1^{\infty} \varphi^j(n) \varphi^i(n) dn = \sum_{j=i-1}^{i+1} \frac{dp_j}{d\tau} \int_{n(i-1)}^{n(i+1)} \varphi^j(n) \varphi^i(n) dn$$

ya que los demás productos $\varphi^j \varphi^i$ se anulan fuera del intervalo de la última integral. Esta se desarrolla fácilmente empleando las transformaciones - (4.3a) y (4.3b)

ter término:

$$\int_{n(i-1)}^{n(i)} \varphi_{(n)}^{i-1} \varphi^i(n) dn = (n(i) - n(i-1)) \int_0^1 (1-E)^E dE = \frac{n(i) - n(i-1)}{6} \quad (1.2)$$

de donde definimos:

$$f^{-1}(\bar{n}_i) \equiv \frac{n(i) - n(i-1)}{6} \quad 2 \leq i \leq N \quad (1.3)$$

$$f^{-1}(\bar{n}_1) \equiv 0$$

2º término:

$$\int_{n(i-1)}^{n(i+1)} \varphi^{i2} dn = (n(i)-n(i-1)) \int_0^1 E^2 dE + (n(i+1)-n(i)) \int_0^1 (1-E)^2 dE =$$

$$\frac{n(i+1) - n(i-1)}{3} \quad (1.4)$$

y se define

$$f^o(n_i) \equiv \frac{n(i+1) - n(i-1)}{3} \quad 2 \leq i \leq N \quad (1.5)$$

$$f^o(n_1) \equiv \frac{n(2) - n(1)}{3}$$

3er término:

$$\int_{n(i)}^{n(i+1)} \varphi^i(n) \varphi^{i+1}(n) dn = (n(i+1) - n(i)) \int_0^1 (1-E)E dE = \frac{n(i+1) - n(i)}{6}$$

$$(1.6)$$

y definimos:

$$f^i(\bar{n}_i) \equiv \frac{n(i+1) - n(i)}{6} \quad (1.7)$$

$$1 \leq i \leq N$$

Por otra parte, dado que la aproximación (4.1) emplea funciones base lineales, al considerar los términos en derivadas parciales de 2º orden respecto a n en la ecuación (4.16), es necesario integrar por partes para evitar que se desvanezcan estos términos. Así:

$$\int_1^\infty \frac{\partial^2 \Psi(n, \tau)}{\partial n^2} \varphi^i(n) dn = \varphi^i(n) \left. \frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n} \right|_1^\infty - \int_1^\infty \frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n} \frac{\partial \varphi^i(n)}{\partial n} dn = - \int_1^\infty \frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n}$$

$$\frac{\partial \varphi^i}{\partial n} dn \quad (1.8)$$

Dado que :

$$\frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n} = 0 ; \varphi^i(1) = 0 \quad i > 1$$

Empleando este resultado, los términos en derivadas parciales respecto a n se pueden agrupar, para luego sustituir $\Psi(n, \tau)$ por la aproximación (4.1) quedando:

$$\mu_o(1-x(\tau)) \int_1^{\infty} \left(\frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi(n, \tau)}{\partial n^2} \right) \varphi^i(n) dn = - \mu_o(1-x(\tau))$$

$$\int_1^{\infty} \frac{\partial \Psi(n, \tau)}{\partial n} (\varphi^i(n) + \frac{1}{2} \frac{d\varphi^i(n)}{dn}) dn =$$

$$= - \mu_o(1-x(\tau)) \int_1^{\infty} \frac{\partial \sum_{j=1}^N p_j(\tau) \varphi^j(n)}{\partial n} (\varphi^i(n) + \frac{1}{2} \frac{d\varphi^i(n)}{dn}) dn = - \mu_o(1-x(\tau))$$

$$\sum_{j=1}^N p_j \int_1^{\infty} \frac{d\varphi^j(n)}{dn} (\varphi^i(n) + \frac{1}{2} \frac{d\varphi^i(n)}{dn}) dn =$$

$$= - \mu_o(1-x(\tau)) \sum_{j=i-1}^{i+1} p_j \int_{n(i-1)}^{n(i+1)} \frac{d\varphi^j(n)}{dn} (\varphi^i(n) + \frac{1}{2} \frac{d\varphi^i(n)}{dn}) dn \quad (1.9)$$

Las derivadas $\frac{d\varphi^j(n)}{dn}$ y $\frac{d\varphi^i(n)}{dn}$ se evalúan fácilmente, pues las funciones base φ son lineales y con ello las integrales involucradas son de polinomios que también se calculan directamente. Los términos en la sumatoria (1.9) quedan finalmente como sigue:

$$\text{para } j=i-1 \\ p_{i-1} \int_{n(i-1)}^{n(i)} \frac{d\varphi^{i-1}(n)}{dn} (\varphi^i(n) + \frac{1}{2} \frac{d\varphi^i(n)}{dn}) dn = \gamma^{-1} (\bar{n}_i) \quad (1.10)$$

$$\text{donde: } \gamma^{-1}(\bar{n}_i) \equiv -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{n(i)-n(i-1)} \right) \text{ para } 2 \leq i \leq N \quad (I.11)$$

para $j=i$

$$\int_{n(i-1)}^{n(i+1)} \frac{d\varphi^i(n)}{dn} \left(\varphi^i(n) + \frac{1}{2} \frac{d\varphi^i(n)}{dn} \right) dn = \gamma^0(\bar{n}_i) \quad (I.12)$$

$$\text{con } \gamma^0(\bar{n}_i) \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n(i)-n(i-1)} + \frac{1}{n(i+1)-n(i)} \right) \quad (I.13)$$

para $2 \leq i \leq N$

para $j=i+1$

$$\int_{n(i)}^{n(i+1)} \frac{d\varphi^{i+1}(n)}{dn} \left(\varphi^i(n) + \frac{1}{2} \frac{d\varphi^i(n)}{dn} \right) dn = \gamma^1(\bar{n}_i) \quad (I.14)$$

$$\text{donde: } \gamma^1(\bar{n}_i) \equiv \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{n(i+1)-n(i)} \right) \quad (I.15)$$

para $2 \leq i \leq N$

El último sumando de la ec. (4.16) corresponde a la cinética de terminación. Si aislamos la integral interior y en ella reemplazamos la aproximación (4.16), se obtiene:

$$\int_1^{\infty} \phi(n, m, x) \psi(m, \tau) dm = \int_1^{\infty} \phi(n, m, x) \sum_{k=1}^N \rho_k \varphi^k(m) dm =$$

$$\sum_{k=1}^N \rho_k \int_1^{\infty} \phi(n, m, x) \varphi^k(m) dm = \sum_{k=1}^N \rho_k \int_{n(k-1)}^{n(k+1)} \phi(n, m, x) \varphi^k(m) dm \quad (I.16)$$

Nótese que las integrales resultantes sólo son distintas de cero donde no se anulan las $\varphi^k(m)$, por lo que el intervalo de integración se hace finito.

Adicionalmente, las integrales se pueden efectuar analíticamente por partes, pues $\Phi(n, m, x)$ está dada por la ec. (3.1 a) y las $\varphi^k(m)$ son de la siguiente forma:

$$\varphi^k(m) = \frac{m - n(k-1)}{n(k) - n(k-1)} \quad n(k-1) \leq m \leq n(k) \quad (1.17)$$

$$\varphi^k(m) = - \frac{m - n(k+1)}{n(k+1) - n(k)} \quad n(k) \leq m \leq n(k+1) \quad (1.18)$$

El desarrollo de la integral en (1.16), sustituyendo las igualdades (3.1 a), (1.17) e (1.18), e integrando por partes, resulta en:

$$\int_{n(k-1)}^{n(k+1)} \Phi(n, m, x) \varphi^k(m) dm = \frac{q(x)}{(n+N_c)^\beta} + f \min(u(\bar{n}_k) + q(x) w(\bar{n}_k)) \quad (1.19)$$

$$2 \leq k \leq N \quad \text{donde} \quad u(\bar{n}_k) = \frac{n(k+1) - n(k-1)}{2} \quad (1.20), \quad q(x) = \frac{K}{(1, x)^{1-\beta}} \quad (1.21)$$

$$w(\bar{n}_k) = \frac{1}{(1-\beta)(2-\beta)} \left[\frac{(n(k+1)+N_c)^{2-\beta} - (n(k)+N_c)^{2-\beta}}{n(k+1) - n(k)} + \frac{(n(k-1)+N_c)^{2-\beta} - (n(k)+N_c)^{2-\beta}}{n(k) - n(k-1)} \right] \quad (1.22)$$

$2 \leq k \leq N$

para $k=1$

$$\int_{n(1)}^{n(2)} \Phi(n, m, x) \varphi^1(m) dm = \left(\frac{q(x)}{n+N_c} + f \min \right) (n(2) - n(1)) - q(x) w(\bar{n}_1)$$

$$\text{donde} \quad u(\bar{n}_1) = \frac{n(2) - n(1)}{2}; \quad w(\bar{n}_1) = - \frac{1}{1-\beta} \left[(n(1)+N_c)^{1-\beta} + \frac{(n(1)+N_c)^{2-\beta} - (n(2)+N_c)^{2-\beta}}{(n(2)-n(1))(2-\beta)} \right] \quad (1.24)$$

(1.23)

Con estos resultados es posible evaluar la integral externa del último sumando de la ec. (4.16).

$$\int_1^{\infty} \psi(n, \tau) \varphi^i(n) \left[\sum_{k=1}^N p_k u(\bar{n}_k) \left(\frac{q(x)}{(u, x)^{1.75}} + f_{\min} \right) + q(x) w(\bar{n}_k) \right] dn \quad 2 \leq i \leq N \quad (1.25)$$

De nuevo, desarrollando $\psi(n, \tau)$ en términos de (4.1) y considerando sólo aquellos términos de la integral que no se desvanecen, la expresión (1.25) se convierte en:

$$\sum_{j=i-1}^{i+1} p_j \int_{n(i-1)}^{n(i+1)} \varphi^j(n) \varphi^i(n) \sum_{k=1}^N p_k \left[\frac{h_1(x, \bar{n}_k)}{(n + N_c)^\beta} + h_2(x, \bar{n}_k) \right] dn \quad (1.26)$$

donde hemos empleado:

$$h_1(x, \bar{n}_k) = u(\bar{n}_k) q(x) \quad h_2(x, \bar{n}_k) = u(\bar{n}_k) f_{\min} + q(x) w(\bar{n}_k) \quad (1.27) \quad (1.28)$$

La expresión (1.26) también puede desarrollarse efectuando analíticamente - por partes - las integrales involucradas. Omitiendo el detalle, la expresión (1.26) se transforma en:

$$\sum_{j=1}^N p_j \sum_{k=i-1}^{i+1} \left[h_1(x, \bar{n}_j) g^{k-i}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_j) f^{k-i}(\bar{n}_i) \right] p_k \quad (1.29) \quad i = 2, \dots, N$$

$$\text{donde } g^{-1}(\bar{n}_i) = \frac{1}{(n(i) - n(i-1))(1-\beta)(2-\beta)} \left[(n(i) + N_c)^{2-\beta} + (n(i-1) + N_c)^{2-\beta} - 2 \frac{(n(i) + N_c)^{3-\beta} - (n(i-1) + N_c)^{3-\beta}}{(n(i) - n(i-1)) (3-\beta)} \right] \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned}
g'(\bar{n}_i) &= \frac{2}{(1-\beta)(2-\beta)} \left[\frac{1}{n(i+1)-n(i)} \left(-(n(i)+N_c)^{2-\beta} + \right. \right. \\
&+ \left. \left. \frac{(n(i+1)+N_c)^{3-\beta} - (n(i)+N_c)^{3-\beta}}{(n(i+1)-n(i))(3-\beta)} \right) \right] \\
&- \frac{1}{n(i)-n(i-1)} \left[(n(i)+N_c)^{2-\beta} - \frac{(n(i)+N_c)^{3-\beta} - (n(i-1)+N_c)^{3-\beta}}{(n(i)-n(i-1))(3-\beta)} \right]
\end{aligned} \tag{1.31}$$

$$\begin{aligned}
g'(\bar{n}_i) &= \frac{1}{(n(i+1)-n(i))(1-\beta)(2-\beta)} \left[(n(i+1)+N_c)^{2-\beta} + (n(i)+N_c)^{2-\beta} \right. \\
&- \left. 2 \frac{(n(i+1)+N_c)^{3-\beta} - (n(i)+N_c)^{3-\beta}}{(n(i+1)-n(i))(3-\beta)} \right]
\end{aligned} \tag{1.32}$$

Finalmente, agrupando los sumandos ya desarrollados de la ec. (4.16), obtenemos la expresión (4.17).

Condición de frontera

La ecuación (4.18) sólo requiere el desarrollo de la integral del miembro derecho.

$$\begin{aligned}
&\int_1^{\infty} \phi(l, m, x) \sum_{j=1}^N \rho_j \varphi^j(m) dm = \sum_{j=1}^N \rho_j \int_1^{\infty} \phi(l, m, x) \varphi^j(m) dm - \\
&= \int_{n(j-1)}^{n(j+1)} \left[g_4(x) \varphi^j(m) + \frac{g(x)}{(m+N_c)^\beta} \right] \varphi^j(m) dm
\end{aligned} \tag{i.33}$$

$$\text{donde } g_4(x) = \frac{q(x)}{(1+N_c)^\beta} + f_{\min} \quad (1.34)$$

La integración se puede efectuar analíticamente por partes, lo que resulta en:

$$\int_{n(j-1)}^{n(j+1)} \left[g_4(x) \varphi^j(m) + \frac{q(x)}{(m+N_c)^\beta} \varphi^j(m) \right] dm = g_4(x) u(\bar{n}_k) + q(x) w(\bar{n}_k) \quad (1.35)$$

La sustitución de este resultado es la ec. (4.18) produce la forma final de la condición de frontera, ec. (4.19).

Ecuación de terminación

El desarrollo de la ecuación (4.20) es análogo al efectuado para la ecuación de propagación en las expresiones (1.1) a (1.7) (miembro izquierdo de (4.20)) y en las expresiones (1.16) a (1.32), (miembro derecho de (4.21)).

Conversión

Esta ecuación no presenta dificultades especiales y aquí solo definimos la función $s(\tau)$:

$$s(\tau) = \frac{p_1(n(2)-n(1)) + p_{N+1}(n(N+1)-n(N))}{2}$$

APENDICE 2

ENTRADAS DE JACOBIANOS (5.4) Y (5.8)

Jacobiano (5.4)

$$\frac{\partial R_1}{\partial p_1} = -\mu_0(1-x) - 2\alpha p_1 [g_4(x)u(\bar{n}_1) + q(x)w(\bar{n}_1)] - \alpha \sum_{k=2}^{N+1} p_k$$

$$[g_4(x)u(\bar{n}_k) + q(x)w(\bar{n}_k)]$$

$$\frac{\partial R_1}{\partial p_j} = -\alpha p_1 (g_4(x)u(\bar{n}_j) + q(x)w(\bar{n}_j)) \quad j=2, \dots, N$$

$$\frac{\partial R_i}{\partial p_{i-1}} = -\mu_0(1-x)\gamma^{-1}(\bar{n}_i) - \alpha \sum_{k=1}^{N+1} p_k (h_1(x, \bar{n}_k)g^{-1}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_k)f^{-1}(\bar{n}_i))$$

$$- \alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p_r (h_1(x, \bar{n}_r)g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_r)f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$i=2, \dots, N$

$$\frac{\partial R_i}{\partial p_i} = -\mu_0(1-x)\gamma^0(\bar{n}_i) - \alpha \sum_{k=1}^{N+1} p_k (h_1(x, \bar{n}_k)g^0(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_k)f^0(\bar{n}_i))$$

$$- \alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p_r (h_1(x, \bar{n}_r)g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_r)f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$i=2, \dots, N$

$$\frac{\partial R_i}{\partial p_{i+1}} = -\mu_0(1-x)\gamma^1(\bar{n}_i) - \alpha \sum_{k=1}^{N+1} p_k (h_1(x, \bar{n}_k)g^1(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_k)f^1(\bar{n}_i))$$

$$- \alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p_r (h_1(x, \bar{n}_r)g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_r)f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$i=2, \dots, N$

$$\frac{\partial R_j}{\partial p_j} = -\alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p_r (h_1(x, \bar{n}_r) g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x, \bar{n}_r) f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$j \neq i-1$
 $\neq i$
 $\neq i+1$
 $j=1, \dots, N$

$i=2, \dots, N$

por simplicidad se ha hecho $x \equiv x(\tau)$, $p_i \equiv p_i(\tau)$, $p_j \equiv p_j(\tau)$, etc.

Jacobiano (5.8)

Definiendo $x(\tau + \Delta\tau) \equiv x'$, $p_j(\tau + \Delta\tau) \equiv p'_j$ $j=1, \dots, N+1$; se tiene:

$$\frac{\partial R_1}{\partial p_1} = -\frac{1}{\Delta\tau} - \mu_0(1-x') - 2\alpha p'_1 [g_4(x')u(\bar{n}_1) + q(x')w(\bar{n}_1)] -$$

$$\alpha \sum_{k=2}^{N+1} p'_k [g_4(x')u(\bar{n}_k) + q(x')w(\bar{n}_k)]$$

$$\frac{\partial R_j}{\partial p_j} = -\alpha p'_j (g_4(x')u(\bar{n}_j) + q(x')w(\bar{n}_j)) \quad j=2, \dots, N$$

$$\frac{\partial R_1}{\partial x} = p'_1 \mu_0 - \alpha p'_1 \sum_{k=1}^{N+1} p'_k \left[\frac{dg_4(x')}{dx} u(\bar{n}_k) + \frac{dq(x')}{dx} w(\bar{n}_k) \right]$$

$$\frac{\partial R_j}{\partial p_{i-1}} = -\frac{f^{-1}(\bar{n}_i)}{\Delta\tau} - \mu_0(1-x') \gamma^{-1}(\bar{n}_i) - \alpha \sum_{k=1}^{N+1} p'_k (h_1(x', \bar{n}_k) g^{-1}(\bar{n}_i) + h_2(x', \bar{n}_k)$$

$$f^{-1}(\bar{n}_i)) - \alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p'_r (h_1(x', \bar{n}_r) g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x', \bar{n}_r) f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$i=2, \dots, N$

$$\frac{\partial R_i}{\partial p_i} = - \frac{f^0(\bar{n}_i)}{\Delta\tau} - \mu_0(1-x^i) \gamma^0(\bar{n}_i) - \alpha \sum_{k=1}^{N+1} p'_k (h_1(x^i, \bar{n}_k) g^0(\bar{n}_i) + h_2(x^i, \bar{n}_k) f^0(\bar{n}_i))$$

$$- \alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p'_r (h_1(x^i, \bar{n}_r) g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x^i, \bar{n}_r) f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$i=2, \dots, N$

$$\frac{\partial R_i}{\partial p_{i+1}} = - \frac{f^1(\bar{n}_i)}{\Delta\tau} - \mu_0(1-x^i) \gamma^1(\bar{n}_i) - \alpha \sum_{k=1}^{N+1} p'_k (h_1(x^i, \bar{n}_k) g^1(\bar{n}_i) + h_2(x^i, \bar{n}_k) f^1(\bar{n}_i))$$

$$- \alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p'_r (h_1(x^i, \bar{n}_r) g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x^i, \bar{n}_r) f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$i=2, \dots, N$

$$\frac{\partial R_i}{\partial p_j} = - \alpha \sum_{r=i-1}^{i+1} p'_r (h_1(x^i, \bar{n}_r) g^{r-i}(\bar{n}_i) + h_2(x^i, \bar{n}_r) f^{r-i}(\bar{n}_i))$$

$i=2, \dots, N$

$j \neq i-1$
 $\neq i$
 $j \neq i+1$
 $j=1, \dots, N$

$$\frac{\partial R_i}{\partial x} = \mu_0 \sum_{k=i-1}^{i+1} p'_k \gamma^{k-i}(\bar{n}_i) - \alpha \sum_{k=1}^{N+1} p'_k \sum_{r=i-1}^{i+1} \left[\frac{\partial h_1}{\partial x}(x^i, \bar{n}_k) g^{r-i}(\bar{n}_i) + \frac{\partial h_2}{\partial x}(x^i, \bar{n}_k) f^{r-i}(\bar{n}_i) \right] p'_r$$

$i=2, \dots, N$

$$\frac{\partial R_{N+1}}{\partial p_1} = (1-x^1)u(\bar{n}_1); \quad \frac{\partial R_{N+1}}{\partial p_j} = (1-x^j)u(\bar{n}_j); \quad \frac{\partial R_{N+1}}{\partial x} = \frac{-1}{\Delta\tau} - \sum_{j=1}^{N+1} p'_j u(\bar{n}_j)$$

$j=2, \dots, N$

$$\frac{dg_4(x)}{dx} = \frac{dq(x)}{dx} \frac{1}{(1+N_c)^3}$$

$$\frac{dq(x)}{dx} = \frac{-1.75 \mu_o}{(\mu_o x)^{2.75}}$$

$$\frac{\partial h_1(x, \bar{n}_k)}{\partial x} = \frac{dq(x)}{dx} u(\bar{n}_k)$$

$$\frac{\partial h_2(x, \bar{n}_k)}{\partial x} = \frac{dq(x)}{dx} w(\bar{n}_k)$$

N O M E N C L A T U R A

- A $\frac{k_d}{k_p} \left(\frac{2fk_d I_0}{k_t} \right)^{-1}$ Parámetro definido en ec. (2.20)
- $d_i(\tau)$ Función peso polímero muerto
- D_n Polímero vivo de longitud n, o concentración del mismo, $D_n(t)$,
 $\frac{\text{g mol}}{\text{lt}}$
- $D(n,t)$ Representación continua de $D_n(t)$
- $E(x, \eta)$ Matriz tridiagonal de dimensión $N \times N$. Definida por ecuaciones (4.17), (4.18) y (4.21).
- e_i Error local de aproximación por elemento finito. Definido por ecuación 6.6.
- \bar{e} Media aritmética de errores locales e_i . Medida del error global en elemento finito.
- f Factor de eficiencia del iniciador.
- $f^j(\bar{n}_i)$ Función dependiente de la malla. Definida por ecuaciones (I-3), (I-5), (I-7). $j = \{-1, 0, 1\}$
- $F(x, \eta)$ Matriz tridiagonal de dimensión $N \times N$ definida por las ecuaciones (4.17), (4.18), (4.21).
- f_{\min} Parámetro (cota inferior de constante de velocidad de terminación), ec. (3.1 a).

- $g^j(\bar{n}_i)$ Función dependiente de la malla definida por ecuaciones (1-30) a (1-32). $j = \{-1, 0, 1\}$
- $g_d(x)$ Función definida por la ecuación (1-35).
- $G_1(x, V)$ Vector de N elementos definido por el lado izquierdo de la ec. (5.7).
- $G_2(x, V)$ Función definida por el lado izquierdo de la ecuación (5.8).
- $h_1(x, \bar{n}_j)$ Función definida por ecuación (1.27)
- $h_2(x, \bar{n}_j)$ Función definida por ecuación (1.28)
- $H(x, \eta, P)$ Vector de N elementos definido por ecs. (4.17), (4.28) y (4.21).
- I Iniciador o concentración de iniciador, $I(t)$, $\frac{\text{g mol}}{\text{lt}}$
- I_1 Segunda carga de iniciador en reactores semicontinuos, $\frac{\text{g mol}}{\text{lt}}$
- J Matriz jacobiana.
- k_d Constante de descomposición del iniciador, seg^{-1}
- k_i Constante de iniciación, $\frac{\text{lt}}{\text{g mol seg}}$
- k_p Constante de propagación, $\frac{\text{lt}}{\text{g mol seg}}$
- k_{tc} Constante de terminación por combinación, $\frac{\text{lt}}{\text{g mol seg}}$
- k_{td} Constante de terminación por desproporción, $\frac{\text{lt}}{\text{g mol seg}}$
- $k_t(x, n, m)$ Constante global de terminación considerando efectos difusionales, $\frac{\text{lt}}{\text{g mol seg}}$
- K Constante de proporcionalidad en la ecuación 3.1 a.
- M Monómero o su concentración, $M(t)$, $\frac{\text{g mol}}{\text{lt}}$

n	Longitud de cadena (adimensional).
$n(i)$	Nodo i -ésimo.
N	Número de elementos (formulación de Galerkin).
N_c	Parámetro de ajuste en el modelo reptante, ecuación (3.1 a).
\bar{n}_i	Conjunto formado por el nodo i -ésimo y los dos nodos adyacentes $= \{n(i-1), n(i), (i+1)\}$.
$p_i(\tau)$	Función peso polímero muerto.
P_n	Polímero vivo de longitud n o su concentración, $P_n(t)$, $\frac{\text{gmo l}}{\text{lt}}$
$P(n,t)$	Representación continua de concentración de polímero vivo $\frac{\text{gmo l}}{\text{lt}}$
$q(x)$	Función definida por la ecuación (1.21).
R o $R\cdot$	Radicales libres primarios o su concentración, $\frac{\text{gmo l}}{\text{lt}}$
$s(\tau)$	Función definida por la ecuación (1.36).
t	Tiempo en segundos.
$u(n_i)$	Función definida por ecuación (1.20).
$V(\tau)$	Vector de dimensión N formado por los pesos p_i
$w(n_i)$	Función definida por la ecuación (1.22).
x	Conversión adimensional definida por la ecuación (2.22).
x^*	Conversión a la que se inicia el efecto gel en el modelo reptante.
$Z(\tau)$	Vector de dimensión N formado por los pesos d_i .

SUBINDICES

- ° Indica valor de la variable en la alimentación al reactor.

SIMBOLOS GRIEGOS

- α $\frac{k_{t0}}{k_p}$ definida en la ecuación (2.21).
- β Parámetro en la ecuación (3.1 a). Potencia en el modelo rep- tante que indica la dependencia de k_t respecto a las longitudes de las cadenas que reaccionan.
- $\gamma^j(\bar{n}_j)$ Función dependiente de la malla definida por las ecuaciones (1.11), (1.13), (1.15), $j = \{-1, 0, 1\}$
- n Conjunto de nodos que constituyen una malla = $\{n(i); i=1, N+1\}$
- $\Delta(\tau)$ $I(t) \left(\frac{k_{t0}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}}$ Concentración adimensional de iniciador defi- nida en ecuación (2.27).
- $\mu(\tau)$ $M(t) \left(\frac{k_{t0}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}}$ Concentración adimensional de monómero defi- nida en ecuación (2.26).
- ξ Transformación isoparamétrica de la variable n (longitud de - cadena) definida por ecuaciones en figura 4.2.
- σ^2 Varianza de errores locales e_j .
- τ $k_p t \left(\frac{2fk_d I_0}{k_{t0}} \right)^{\frac{1}{2}}$, tiempo adimensional definido por la ecuación (2.19).
- $\varphi^i(n)$ Funciones base en la formulación de Galerkin.

$\phi(n, m, x) \frac{k_t(n, m, x)}{k_{t_0}}$ Constante adimensional de terminación definida por ec. (2.23).

$\psi(n, \tau) P(n, t) \left(\frac{k_{t_0}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}}$ Concentración adimensional de polímero vivo definida por ec. (2.24).

$\Omega(n, \tau) D(n, t) \left(\frac{k_{t_0}}{2fk_d I_0} \right)^{\frac{1}{2}}$ Concentración adimensional de polímero muerto definida por ec. (2.25).

REFERENCIAS

1. Odian, G., "Principles of Polymerization", Ed. McGraw-Hill, N.York, Cap.1, 1970.
2. Rodriguez, F., "Principles of Polymer Systems", Ed. McGraw-Hill, - N.York, Cap.2, 1970.
3. Martin, J.R., Johnson, J.F., Cooper, A.R., Mechanical Properties of Polymers. The Influence of Molecular Weight and Molecular Weight - Distribution, J. Macrom. Sci. Rev. C8, 57-199 (1972).
4. Berry, J.P., Fracture Processes in Polymeric Materials. V. Dependence of the Ultimate Properties of Poly(Methyl Methacrylate) in Molecular Weight, J. Polym. Sci. Part A, 4069-4076 (1964).
5. Balke, S.T., Hamielec, A.E., Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate, J. Appl. Polymer Sci. 17, 905-949 (1973).
6. Ito, K., Estimation of Molecular Weight in Terms of the Gel Effect in Free Radical Polymerization, Polymer J., 12, 499-506 (1980).
7. Ross, R.T., Laurence, R.L., Gel Effect and Free Volume Theory in the Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate, AIChE Symp. Ser., 72, 74-79 (1976).
8. Tulig, T.J., Tirrell, M., Toward a molecular Theory of the Tromsdorf Effect, Macromolecules, 14, 1501-1511 (1981).
9. Zeman, R., Amundson, N.R., Continuous Models for Polymerization, - AIChE J. 9, 297-302 (1963).
10. Bogunjoko, J.S.T., Brooks, B.W., Molecular Weight Distributions of Poly(methyl methacrylate) Produced at High Viscosities, Makromol. Chem., 184, 1623-1643 (1983).
11. Friis, H., Hamielec, A.E., Cap. 1 en "Polymer Reaction Engineering, Course Notes, Part I.", McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1976.
12. Coyle, D.J., Tulig, T.J., Tirrell, M., Finite Element Analysis of - High Conversion Free Radical Polymerization, en prensa.

13. Strang, G., Fix, G.J., "An Analysis of the Finite Element Method", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973.
14. Benner, R.E., "Equilibria, Stability and Bifurcations in the Physics of Fluid Interfaces", Ph.D. Thesis, University of Minnesota, Minneapolis, 1983.
15. Bonnerot, R., Jamet, P., Numerical Computation of the Free Boundary for the two-dimensional Stefan Problem by Space-Time Finite Elements, J.Comput.Phys., 41,357-388 (1977).
16. Varoglu, E., Finn, W.D.L., Space-Time Finite Elements Incorporating Characteristics for the Burger's equation, Int. J.Numer.Meth.Engr., 16,171-184 (1980).
17. Gelinas, R.J., Doss, S.K., The Moving Finite Element Method: Applications to General Partial Differential Equations with Multiple Large Gradients, J.Comput.Phys., 39,179-200 (1981).
18. Miller, K., Miller, R.N., Moving Finite Elements. I., SIAM J. Numer. Anal., 18,1019-1032 (1981).
19. Miller, K., Moving Finite Elements. II., SIAM J. Numer. Anal., 18, 1033-1057 (1981).
20. Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", Cap.4, 2a. Ed. McGraw-Hill, N.York.
21. Trommsdorff, E., Kohle, H., Lagally, P., Sobre la Polimerización del Metil Metacrilato (en alemán), Makromol.Chem., 1,169-198 (1948).
22. Ray, W.H., The Quasi-Steady-State Approximation in Continuous Stirred Tank Reactors, Can. J. Chem. Eng., 47,503 (1969).
23. Friis, N., Hamielec, A.E., Cap.5 en "Polymer Reaction Engineering, Course Notes, Part II.", McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, p. 32-33, 1976.
24. Tulig, T.J., Tirrell, M., On the Onset of the Trommsdorff Effect, Macromolecules, 15,459-463 (1982).
25. Cárdenas, J., O'Driscoll, K.F., High-Conversion Polymerization I. Theory and Application to Methyl Methacrylate, J.Polym.Sci., Polym. Chem.Ed, 14,883-897 (1976).

26. Cárdenas, J., O'Driscoll, K.F., High Conversion Polymerization. II. Influence of Chain Transfer on the Gel Effect, *J.Polym.Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 1883-1888 (1977).
27. Marten, F.L., Hamielec, A.E., High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization, *ACS Symp. Ser.*, 104, 43-70 (1979).
28. Soh, S.K., Sundberg, D.C., Diffusion Controlled Vinyl Polymerization, I-IV, *J.Polym.Sci., Polymer Chem. Ed.* 20, 1299-1371 (1982).
29. Boots, H.M., *J.Polym.Sci., Polymerization and Reptation, an Analytical Treatment, J.Polym.Sci., Pol.Phys.Ed.*, 20, 1695-1708 (1982).
30. Tirrell, M., Tulig, T.J., Diffusion Controlled Reactions in Polymers, *Proc. Int. Berlin Workshop on Polym. Reaction Eng.*, Berlin, Germany, Oct. 1983.
31. Chiu, W.Y., Carrat, G.M., Soong, D.S., A Computer Model for the Gel Effect in Free Radical Polymerization, *Macromolecules*, 16, 348-357 (1983).
32. Arai, K., Saito, S., Simulation Model for the Rate of Bulk Polymerization Over the Complete Course of Reaction, *J. Chem. Eng. Japan*, 9, 302-313 (1976).
33. Forsythe, G.E., Malcolm, M.A., Moler, C.B., "Computer Methods for Mathematical Computations", Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1977.
34. Carnahan, B., Luther, H.A., Wilkes, J.O., "Applied Numerical Methods", J.Wiley, N.York, Cap.7, 1977.
35. Eiseman, P.R., Grid Generation for Fluid Mechanics Computations, *Ann. Rev.Fluid Mech.*, 17, 487-522 (1985).
36. Thompson, J.F., A Survey of Dynamically-Adaptive Grids in the Numerical Solution of Partial Differential Equations, *Appl. Num. Math.*, 1, 3-27 (1985).
37. Babuska, I., Rheinboldt, W.C., Computational Error Estimates and Adaptive Processes for Some Nonlinear Structural Problems, *Comp.Meth. Appl.Mechs.Eng.*, 34, 895-937 (1982).

38. Hoffman, R.E., Guerra, F.M., Humphrey, D.L., Practical Applications of Adaptive Mesh Refinement (Rezoning), *Comp. Struct.*, 12, 639-655 (1980).
39. Pereyra, B., Sewell, E.G., Mesh Selection for Discrete Solution of Boundary Problems in Ordinary Differential Equations, *Numer.Math.* 23, 261-268 (1975).
40. Babuska, I., Rheinboldt, W.C., A Posteriori Error Estimates for the Finite Element Method, *Int.J.Numer.Meth.Engng.*, 12, 1597 (1978).
41. Gear, W., "Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.