

106
20V

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

SIMULACION DEL PROCESO DE POLIMERIZACION
DE ESTIRENO VIA SUSPENSION

T E S I S
Que para obtener el Título de:
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a:

EDUARDO VIVALDO LIMA



TESIS CON
FALSA FE ORIGIN

México, D. F.

1989



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE.

INTRODUCCION.	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.	
1.1 Importancia y Desarrollo de la Polimerización en Suspensión.	7
1.2 Estado del Arte del Modelamiento y Simulación de la Polimerización en Suspensión.	8
CAPITULO 2. PROCESO.	
2.1 Proceso de producción de poliestireno cristal.	11
2.2 Proceso de producción de poliestireno expansible.	13
2.3 Aspectos operativos de importancia.	15
CAPITULO 3. CINETICA DE POLIMERIZACION.	
3.1 Mecanismo de reacción.	23
3.2 Efecto Gel.	26
3.3 Peso Molecular y Distribución de Pesos Moleculares (DPM).	29
3.4 Modelos Matemáticos.	31
CAPITULO 4. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULA (DTP).	
4.1 Fenómenos Físicoquímicos.	

4.1.1	Reología de las gotas.	37
4.1.2	Agente de Suspensión y Estabilizadores.	39
4.1.3	Campo de Flujo.	44
4.1.4	Rompimiento y Coalescencia de gotas.	49
4.2	Modelos Matemáticos.	
4.2.1	Balance de Poblaciones.	53
4.2.2	Modelos de Ruptura.	54
4.2.3	Modelos de Coalescencia.	57

CAPITULO 5. IMPREGNACION DE PERLAS CON AGENTE NEUMATOGENO.

5.1	Descripción Cualitativa del Fenómeno de Impregnación de Perlas con Agente Neumatógeno.	62
5.2	Modelo Matemático.	66

CAPITULO 6. SOLUCION DE LOS MODELOS MATEMATICOS SELECCIONADOS.

6.1	Solución del Sistema de Ecuaciones Diferenciales que modela la Cinética y DPM.	70
6.2	Solución del Balance de Poblaciones.	71
6.2.1	Solución por optimización de los parámetros α y β de una función de distribución tipo gamma.	74
6.2.2	Solución empleando colocación w-ortogonal.	76
6.2.3	Solución empleando colocación con splines.	78

6.3	Solución de los Modelos de Integración.		
6.3.1	Solución Analítica.	80	80
6.3.2	Solución numérica empleando colocación ortogonal.	81	81

CAPITULO 7. SIMULACION DEL PROCESO EN DIFERENTES CONDICIONES DE OPERACION.

7.1	Cinética de polimerización		
7.1.1	Ajuste de datos experimentales.	85	85
7.1.2	Pesos Moleculares Promedio.	89	89
7.1.3	Análisis de sensibilidad de parámetros.	90	90
7.2	Distribución de Tamaños de Partícula.		
7.2.1	Ajuste de datos experimentales.	101	101
7.2.2	Análisis de sensibilidad de parámetros.	103	103
7.3	Impregnación de perlas.		
7.3.1	Ajuste experimental del coeficiente de difusión de agente osmótico en el interior de las perlas de poliestireno.	111	111
7.3.2	Simulación de la impregnación de perlas de distintos tamaños.	112	112

CAPITULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

8.1	Cinética de Polimerización.	115	115
8.2	Distribución de Tamaños de Partícula.	116	116
8.3	Impregnación de Perlas.	118	118

BIBLIOGRAFIA.

119

ANEXO I. REGRESION MULTIPLE NO LINEAL USANDO EL METODO DE MARQUARDT PARA MINIMIZAR LA SUMA DE CUADRADOS DE ERROR.

124

ANEXO II. DESCRIPCION DEL METODO DE COLOCACION W-ORTOGONAL PARA LA SOLUCION DE ECUACIONES INTEGRO-DIFERENCIALES.

133

ANEXO III. DESCRIPCION DEL METODO DE COLOCACION CON SPLINES PARA LA SOLUCION DE ECUACIONES INTEGRO-DIFERENCIALES.

139

INTRODUCCION.

La polimerización por radicales libres puede representarse por un esquema cinético relativamente sencillo. No obstante, dado el carácter creciente de las cadenas de polímero "vivo" (radicales poliméricos), se presenta un fenómeno de disminución de la constante de terminación debido a un dominio de la resistencia por difusión de las cadenas largas; es decir, que la difusión de cadenas de polímero "vivo" determina la rapidez de la reacción de terminación a altas conversiones. Este fenómeno, conocido como "Efecto Gel", provoca problemas de inestabilidad en el control del proceso y complica el esquema cinético que modela la polimerización. Se han propuesto diversos modelos para explicar y representar este fenómeno, unos mejores que otros en el sentido de su capacidad de representación de datos experimentales reales. El modelo escogido para este trabajo es adecuado en el sentido de que es fenomenológico y de su adecuada reproducción de datos experimentales de los sistemas estudiados. Dado que el modelo seleccionado no ha sido suficientemente utilizado en el caso de la polimerización de estireno, es necesario determinar, de manera cuantitativa, la correlación entre los parámetros de ajuste de dicho modelo y las condiciones de operación más comunes en una polimerización, si es que se desea utilizarlo para simular el desarrollo de ésta.

Las reacciones que ocurren en sistemas de fase dispersa son de gran importancia en las industrias química, petrolera, minera, alimenticia y farmacéutica. Generalmente, los criterios de diseño de reactores y extractores son empíricos y el escalamiento conlleva a programas experimentales sumamente costosos (Goulaloglou y Tavlarides, 1977).

La simulación y los modelos de balance poblacional pueden emplearse para describir las propiedades de una dispersión y poder predecir la rapidez del proceso. No obstante, para el caso de polimerización en suspensión, han

existido ciertos obstáculos para su utilización; por un lado, no se contaba con modelos de ruptura-coalescencia de gotas en función de las variables hidráulicas y fisicoquímicas y, por otro, no había una técnica numérica de solución del balance de poblaciones, inherente a la obtención de la distribución de tamaños de partícula (DTP) del polímero formado, que tuviera las características de ser eficaz para resolver este tipo de ecuaciones, de fácil implementación numérica y consumo de recursos computacionales razonablemente cortos.

Los intentos anteriores para modelar la gestación de la DTP en una polimerización por suspensión han sido escasos y pobres. Esos modelos y criterios de diseño de reactores se han basado en resultados de la teoría de las dispersiones líquido-líquido con baja viscosidad en la fase dispersa (Shinnar y Church, 1960; Shinnar, 1961). Estas teorías establecen correlaciones empleando números adimensionales que enlazan las propiedades físicas de los componentes de la dispersión (densidad, viscosidad) con el diámetro promedio estable resultante. Sin embargo; la aplicación de estos modelos existentes se limita a líquidos con viscosidades moderadas y no pueden emplearse exitosamente para la DTP en polimerización por suspensión.

La descripción de la DTP en polimerización en suspensión puede realizarse mediante una técnica conocida como balance de poblaciones (Randolph, 1964; Valentas et. al., 1966). Su aplicación a dispersiones líquido-líquido se ha hecho para fluidos de baja viscosidad por Valentas y Amundson (Valentas y Amundson, 1966) y por Coualogliou y Tavlarides (Coualogliou y Tavlarides, 1977). En este último trabajo se proponen modelos semiempíricos para las tasas de coalescencia-ruptura. Tomando estas ideas, Valadez (Valadez, 1988) y Alvarez et. al. (Alvarez et. al., 1988) desarrollaron un modelo para la polimerización de estireno en suspensión, en el que por primera vez se toma en cuenta el importante efecto de las altas viscosidades de la fase dispersa y su carácter cambiante al transcurrir la reacción, así como la presencia y efecto, también fundamental en estos sistemas, de un agente

de suspensión.

Uno de los polímeros comerciales de estireno más importantes es el poliestireno expansible. No obstante, la etapa de impregnación de perlas de poliestireno, vía suspensión, es un fenómeno muy importante que no ha sido estudiado con profundidad. Hasta donde sabemos, no se han publicado estudios sobre el modelamiento y simulación de dicho proceso. Se sabe que se presenta un fenómeno de difusión; es decir, el agente neumatógeno se introduce de "alguna manera" al interior de las perlas de poliestireno suspendidas en agua. Entre más grande es la perla, es mayor el tiempo de impregnación y si la perla no es impregnada hasta su centro, se tendrán "centros duros" que impedirán obtener un producto adecuado al retirar el agente neumatógeno. Debido a lo anterior es muy importante conocer la distribución de tamaños de partícula, ya que entre mayor sea la dispersión será más ineficiente el proceso de impregnación.

Los objetivos que se pretendían alcanzar con el desarrollo de este trabajo eran los siguientes:

- 1) Simular la historia de conversión y pesos moleculares promedio (perfiles de conversión contra tiempo y pesos moleculares contra conversión, respectivamente) para el proceso de polimerización de estireno en suspensión.
- 2) Comparar contra datos experimentales los perfiles simulados y simular el efecto de las variables de proceso más importantes en las historias de conversión y pesos moleculares.
- 3) Simular la distribución de tamaños de partícula final obtenida en el proceso de polimerización de estireno en suspensión, comparando los resultados contra datos experimentales de escala industrial.
- 4) Simular el efecto de las principales variables de

operación que afectan la DTP final en el proceso de polimerización de estireno en suspensión.

- 5) Validar o cuestionar la suposición de estado cuasi-estacionario en la dinámica de cambio de la DTP, usada como premisa básica en investigaciones previas.
- 6) Determinar si el proceso de impregnación se puede simular adecuadamente con una ecuación de difusión unidireccional con coeficiente de difusión independiente del tiempo y la posición. Si así fuera, ajustar el valor del coeficiente de difusión a datos experimentales y si no, probar distintas funcionalidades y ajustar los parámetros que fueran necesarios.
- 7) Con el método obtenido en el punto anterior, simular la impregnación de perlas de poliestireno con agente neumatógeno, resaltando el efecto del tamaño de la perla.

Para lograr los objetivos anteriores se tenía como premisas que:

- 1) Se disponía de datos experimentales de conversión contra tiempo para la polimerización de estireno en suspensión y se contaba con un simulador que tenía implementado un modelo eficiente para la predicción de la historia de conversión contra tiempo, pero las predicciones del efecto de la temperatura en el peso molecular promedio eran incongruentes con lo esperado.
- 2) Se contaba con un modelo de ruptura-coalescencia de gotas, específico para el caso de polimerización en suspensión, el cual no había sido suficientemente probado.
- 3) Se dispondría de un simulador de distribución de tamaños de partícula para distribuciones líquido-líquido, el cual resolvía el balance de poblaciones con una técnica de

colocación w-ortogonal, la cual se suponía probada.

- 4) Se dispondría de datos experimentales para validar los modelos de ruptura-coalescencia.
- 5) Se dispondría de equipo y tiempo de cómputo suficientes para el desarrollo del trabajo.
- 6) Se dispondría de un modelo para tratar de simular la impregnación de perlas, el cual habría que resolver, implementar en computadora y ajustar algún parámetro a datos experimentales.

De las premisas anteriores todas resultaron ser ciertas, a excepción de la premisa (3). Al implementar el modelo de ruptura-coalescencia propuesto por Alvarez (Alvarez et. al., 1988) y tratar de reproducir distribuciones experimentales de escala industrial (dimensiones de reactores de escala industrial y condiciones de operación reales), el programa desarrollado por Valadez (Valadez, 1988) fallaba. Debido a esto, se tuvo que invertir tiempo en ayudar a encontrar los posibles errores y a utilizar otra técnica de solución de ecuaciones integro-diferenciales, lo cual trajo como consecuencia que no hubiera tiempo para cumplir, como se había planeado, el objetivo (5).

En términos generales, se puede decir que se alcanzaron todos los objetivos. Por lo que se refiere al objetivo (5), aunque no se realizó la prueba de solución dinámica del balance de poblaciones, sí se lograron reproducir adecuadamente los datos experimentales, lo cual puede considerarse como prueba de validez del modelo y de la suposición bajo la cual se resolvió.

Se encontró que el modelo de Chiu (Chiu et. al., 1983) representa adecuadamente la historia de conversión y pesos moleculares de la polimerización de estireno en suspensión, usando AIBN como iniciador, así como el efecto de temperatura y concentración inicial de iniciador en dichas historias. Se

cuenta con las herramientas necesarias para probar otros iniciadores y procesos de polimerización por etapas isotérmicas.

Se resolvió satisfactoriamente el balance de poblaciones que modela la DTP en una polimerización en suspensión, obteniendo resultados acordes con los datos experimentales.

Se determinó que, a temperatura y presión constantes, es posible simular la impregnación de perlas de poliestireno con agente neumatógeno con un modelo simple de difusión axial unidireccional cuyo coeficiente de difusión es constante y se ajustó el valor de éste, a las condiciones en que se habían realizado los experimentos, obteniéndose una buena concordancia.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES.

1.1 IMPORTANCIA Y DESARROLLO DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

Las dos fuentes de problemas encontradas en los procesos de polimerización industrial en fase líquida, son el calor liberado por las reacciones altamente exotérmicas y el gran incremento de la viscosidad del medio reaccionante durante el curso de la polimerización. El calor liberado, así como la baja difusividad térmica de la mezcla reaccionante, pueden provocar "disparos" de temperatura, por lo que el proceso es difícil de controlar. El incremento de temperatura disminuye, generalmente, el grado de polimerización. Por lo tanto, si se tienen grandes variaciones de temperatura durante el curso de la reacción, se tendrá una distribución de pesos moleculares muy abierta, es decir con una alta desviación estándar, lo cual puede afectar de manera negativa, dependiendo de qué es lo que se desee, las propiedades mecánicas del polímero. El incremento de la viscosidad provoca una disminución de la rapidez de terminación; este fenómeno, conocido como "Efecto Trommsdorff" o "Efecto Gel", es causa frecuente de reacciones incontrolables debido al aumento excesivo de temperatura, de conversión, así como taponamiento del equipo. (Chiu, Garrat, Soong, 1983). Todas estas dificultades pueden reducirse considerablemente utilizando un sistema de polimerización en suspensión.

En los sistemas típicos de suspensión se dispersan uno o más monómeros líquidos, los cuales contienen iniciador, en agua, con ayuda de un sistema eficaz de agitación vigorosa, la cual debe mantenerse mientras se completa la polimerización para formar perlas sólidas. En este tipo de proceso se facilita la disipación del calor de reacción liberado en las polimerizaciones por adición gracias al alto calor específico y baja viscosidad de la fase continua. Uno de los factores más importantes en el control del tamaño de

partícula es el nivel de agitación. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

El primer sistema de uso comercial, para la obtención de poli-cloroacetato de vinilo, utilizaba una solución acuosa con electrolitos y emulsificantes (tensoactivos) en concentraciones tales que se evitara la formación de partículas muy finas, tipo látex.

Diversos estudios cinéticos han indicado que la polimerización en suspensión consiste normalmente de polimerizaciones en masa enfriadas con agua en cada gota de monómero, como si se tratara de pequeños reactores intermitentes con enfriamiento. En general, la cinética de reacción parece no ser afectada por el tamaño de perla ni por el tipo de agente de suspensión utilizado. Cabe mencionar que el efecto de iniciadores y reguladores coincide para las polimerizaciones en masa y suspensión, siempre y cuando éstos sean solubles en el monómero. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

El control y medición del tamaño de partícula es importante para ciertas aplicaciones. Tal es el caso de la elaboración de prótesis dentales por el proceso monómero-polímero (en este proceso se moldean "jarabes" de polímero fundido en monómero), en el que se requieren perlas finas de menos de 0.1 mm de diámetro. Las perlas de uso para extrusión y moldeo deben tener diámetros entre 0.2 y 0.5 mm. En la producción de poliestireno expansible y de resinas de intercambio iónico se obtienen perlas con diámetro de 1 mm ó más. Entre los factores que afectan el tamaño de partícula se encuentran la geometría del recipiente de reacción, el tipo de agitador y su rapidez de rotación. Por ejemplo, los agitadores de impulsor y placas producen perlas más finas que los agitadores de hoja. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

1.2 ESTADO DEL ARTE DEL MODELAMIENTO Y SIMULACION DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

El propósito de esta sección es describir brevemente las

aportaciones y resultados obtenidos por diversos autores en el modelamiento y simulación de la polimerización en suspensión.

En su intento por simular la evolución de la distribución de tamaños de partícula (DTP) en una polimerización en suspensión, Valadez realizó (Valadez, 1988) una revisión detallada del estado del arte de la polimerización en suspensión desde sus inicios hasta la fecha en que presentó su trabajo. Para evitar transcribir la recopilación realizada por dicho autor, se remite al lector a ese trabajo y se analizan en esta sección los resultados y aportaciones obtenidos por éste y por otros investigadores en investigaciones posteriores.

En el trabajo mencionado en el párrafo anterior, Valadez propuso unos modelos para describir el proceso de ruptura-coalescencia de gotas, el cual gobierna la DTP en una polimerización en suspensión. La novedad de dichos modelos respecto a los previamente existentes es que en ellos se incluye el efecto de la variación de la viscosidad de las gotas dispersas, con el avance de la reacción, así como el reconocimiento de la importancia de los tiempos de deformación y flujo de las gotas en la factibilidad del evento (coalescencia de gotas). Asimismo, desarrolló una herramienta numérica para solución de ecuaciones integro-diferenciales, resultantes del modelamiento de la DTP en polimerización en suspensión, empleando un tipo de colocación ortogonal (Alvarez et. al., 1987).

Aunque Valadez reportó en su trabajo éxito de su técnica numérica al aplicarla a la solución del balance de poblaciones para simular la evolución de la DTP en una polimerización en suspensión, investigaciones posteriores encontraron que dicha técnica, tal como había sido implementada en computadora por éste, era incapaz de generar soluciones con una buena precisión (Saldívar, et. al.; 1989); es decir, si se pedía una precisión "estricta", el programa no convergía.

Recientemente se utilizó una técnica de solución de

ecuaciones integro-diferenciales por colocación con splines o trazadores (técnica en la que la función desconocida, inmersa en una ecuación, se aproxima por segmentos con polinomios, generalmente cúbicos) a la solución del balance de poblaciones que define la DTP en una polimerización en suspensión, la cual ya había sido usada para resolver una ecuación de balance poblacional para sistemas coloidales (Gelbard y Seinfeld, 1978), obteniéndose resultados satisfactorios en el ajuste y simulación de casos de escala industrial, y cuyos resultados fueron generados en forma paralela al desarrollo de esta tesis y con la contribución de quien ésto escribe. (Saldívar et. al., 1989).

Por lo que respecta al modelamiento de la polimerización a altas conversiones, es decir el modelo cinético del mecanismo de polimerización por radicales libres, se han propuesto muchos modelos, empíricos y fenomenológicos, que tratan de explicar y simular el efecto gel. No obstante, el grado de explicación y reproducción de datos experimentales logrados con algunos de estos modelos, no ha sido del todo satisfactorio. (Chiu et. al., 1983). Un modelo fenomenológico que ha proporcionado resultados favorables al simular la historia de conversión y de pesos moleculares número y peso promedios, para el sistema de homopolimerización de MMA y algunos casos de la copolimerización de MMA-estireno, ha sido el propuesto por Chiu, Carrat y Soong (Chiu et. al., 1983) para la homopolimerización y su extensión a copolimerización, planteada por Sharma y Soong (Sharma y Soong, 1988). Es por ello que el modelo utilizado para simular el efecto de la concentración inicial de iniciador y de temperatura en la homopolimerización de estireno en suspensión en este trabajo, fue el de Chiu et. al.

CAPITULO 2. PROCESO.

2.1 PROCESO DE PRODUCCION DE POLIESTIRENO CRISTAL.

La polimerización del monómero de estireno puede realizarse de varias formas. Los procesos más comunes son las polimerizaciones en masa, en emulsión, en solución y en suspensión. Durante la reacción de polimerización se libera calor; es muy importante que este calor sea eliminado o controlado, ya que el incremento de temperatura puede ocasionar un "disparo" de la reacción y un producto de baja calidad, si es que se completa la polimerización (Bishop, 1971).

La polimerización en suspensión es un medio excelente de disipar y controlar el calor de polimerización, gracias al agua que suspende a las gotas de monómero-polímero; éstas se comportan como pequeños reactores esféricos isotérmicos, en los que la reacción se puede completar sin dispararse. Cuando la reacción termina, las perlas se pueden secar fácilmente, obteniéndose un producto de excelente calidad.

En los siguientes párrafos se describe un proceso típico de producción de poliestireno "cristal", vía suspensión. (Bishop, 1971). Esta descripción se refiere a la figura 2.1 de este trabajo.

El estireno contenido en tanques de almacenamiento (S-1) se bombea con una bomba centrífuga (S-2), pasando a través de un medidor de flujo (S-3) que la desactiva cuando se alcanza un volumen predeterminado, hacia un reactor "kettle" vidriado (S-7) de cierta capacidad, el cual se ha llenado parcialmente con agua caliente y el agente de suspensión. La preparación del agente de suspensión es crítica; su cantidad y tamaño, en el caso de agentes de suspensión inorgánicos, determinan la estabilidad de la reacción. El medidor (S-4) y el tamiz (S-5) aseguran obtener las proporciones y tamaños adecuados de los materiales.

El reactor se mantiene a una temperatura determinada

gracias a los dispositivos de control automático (S-7a) que permiten que circule agua o vapor por la chaqueta del reactor, según sea necesario. Este control es crítico; las propiedades del producto final dependen del ciclo de polimerización. Después de 10 a 12 horas, la reacción se ha completado y las perlas se descargan hacia una tolva lavadora. (S-8).

Posteriormente, se tiene que eliminar el agente de suspensión de las perlas, lo cual se puede lograr con un lavado ácido o con agua y agitación. El último lavado se hace con agua caliente. Con la centrifuga se logra reducir el contenido de humedad hasta un 2 ó 3%. De la centrifuga, las perlas pasan a un secador rotatorio (S-10) donde el contenido de agua se reduce hasta 0.1% de humedad, usando aire caliente.

Una vez que han sido secadas, se lubrican las perlas por medio de un lubricador automático (S-11) y son transportadas, por medio de un ventilador o un transportador mecánico (S-12), hacia una tolva de almacenamiento.

Las partículas de poliestireno obtenidas con esta técnica no se pueden usar de manera exitosa para inyección, debido a su forma esférica, por lo que se tienen que extruir para adoptar formas granulares.

La buena calidad sólo se puede asegurar con una operación y adición cuidadosos de ingredientes. Las variables que requieren ser controladas en este proceso son: viscosidad, volatilidad (bajo contenido de monómero residual), color, claridad, manchas y deformación por calor en las perlas.

Las principales ventajas de la polimerización en suspensión son las siguientes:

- 1) Buen control de temperatura.
- 2) Buena distribución de pesos moleculares debida al rango pequeño de temperatura de polimerización.
- 3) Facilidad de control del porcentaje de monómero residual, debido al uso de iniciadores y etapas de polimerización a distintas temperaturas.

- 4) Diversidad de tipos de producción y facilidad para hacer modificaciones, debido a que el proceso es intermitente (reactor "batch").
- 5) Alta temperatura de deformación por calor de los materiales (alto "heat distortion point").
- 6) Baja historia térmica del polímero terminado.
- 7) Fácil arranque y tiempos muertos cortos.
- 8) Conversiones altas (arriba de 99.5%).

Por otro lado, se tienen las siguientes desventajas:

- 1) Calentamiento de agua, lo cual representa un desperdicio energético.
- 2) Eliminación de agua durante el secado de las perlas, lo cual constituye un desperdicio tanto de agua como de energía.
- 3) Eliminación del agente de suspensión, en el caso de usar agentes de suspensión inorgánicos, lo cual representa un desperdicio de materias primas.
- 4) Uso de equipo adicional. Tal es el caso del secador, la centrifuga y el tanque disolvente.
- 5) Necesidad de extrusión y recalentamiento de las perlas, debido a su forma esférica, la cual dificulta el moldeo.
- 6) Costo energético del calor añadido en diversas partes del proceso.
- 7) Desperdicio de agua para eliminación del agente de suspensión.
- 8) Servicios auxiliares y reactivos costosos.
- 9) Desventajas inherentes al uso de reactores "batch", como son: existencia de "tiempos muertos", problemas de incrustación, etc.

2.2 PROCESO DE PRODUCCION DE POLIESTIRENO EXPANSIBLE.

El proceso de polimerización de estireno via suspensión estudiado en este trabajo corresponde al de producción de poliestireno expansible. La diferencia básica de este proceso con el de producción de poliestireno cristal, cuya

descripción se realizó en el inciso anterior, es que en el caso de producción de poliestireno expansible se añade agente neumatológico al finalizar la reacción. Existen dos variantes de este tipo de proceso; en una de ellas, el agente neumatológico se añade en el mismo reactor de polimerización, una vez que se ha completado la reacción; en la otra variante, el poliestireno producido se separa en distintos tamaños de partícula y se resuspende en el mismo o en otro tanque, siendo hasta entonces cuando se añade el agente neumatológico. El primer tipo de proceso se conoce como proceso de producción de poliestireno expansible en una etapa y el otro como proceso de producción de poliestireno expansible en dos etapas. (Alcayde, 1988).

A continuación se describe un proceso típico de producción de poliestireno expansible en una etapa (Bishop, 1971). La descripción se refiere a la figura 2.2 de este trabajo.

Se hace pasar agua por una unidad desionizadora (BP-5), donde se desmineraliza hasta una concentración mínima adecuada. Una vez desmineralizada, se almacena en un tanque (BP-6), del cual se bombea hacia el reactor (BP-12). Luego, se bombea el monómero de estireno desde el tanque de almacenamiento (BP-1) hasta el reactor, haciéndolo pasar a través de un medio filtrante y de un medidor de paro automático, el cual desactiva la bomba (BP-12), cuando se ha añadido la cantidad requerida de estireno. Durante el bombeo se separa una pequeña cantidad de estireno en un cilindro de peso, al cual se añade la cantidad requerida de iniciador, previamente pesado en BP-13. Después de mezclarse, se introduce este material al reactor por medio de presión.

Posteriormente se lleva la mezcla reaccionante a su temperatura de operación; mientras se incrementa la temperatura se introduce nitrógeno o algún gas inerte, proveniente del tanque BP-16, al interior del reactor de polimerización. Al mismo tiempo, se gradúa la velocidad de agitación a un valor que esté entre 110 y 120 rpm. El ciclo de operación dura de 15 a 17 horas y el rango de temperatura

abarca desde 25 °C en la carga hasta 130 °C que es la temperatura de terminación.

Después de 17 horas, una vez que se ha completado la polimerización, se reduce la temperatura y se bombea el agente neumatógeno desde el tanque de almacenamiento de hidrocarburos (BP-8) a un tanque de mezclado y regulación de presión (BP-10), desde donde se fuerza, bajo presión con nitrógeno, a entrar al reactor de polimerización BP-12. Se incrementa la temperatura hasta un valor que esté comprendido entre 90 y 95 °C; se deja en estas condiciones durante un lapso de 6 a 8 horas, periodo en el cual las perlas son impregnadas de agente neumatógeno (hidrocarburo). Después de este periodo, se disminuye la temperatura hasta 37 °C y se descarga el contenido del reactor hacia el tanque de lavado ácido (BP-17), donde se lleva el pH hasta un valor de 2, usando ácido clorhídrico. De esta forma se disuelve el TCP (fosfato tricálcico), cuya función se describe en el capítulo 4 de este trabajo, enviando el material hacia un secador-lavador que elimina las trazas de ácido clorhídrico hasta obtener un pH neutro (BP-18). Luego se pasa por un secador de tubo que se alimenta con aire caliente a 50 °C, proveniente de un ventilador (BP-19). Saliendo del secador se pasa el material a un ciclón (BP-21), de donde cae hacia un sistema de cribado (BP-22), donde es separado y puesto en recipientes o depósitos para uso final. De los recipientes, se puede transportar el poliestireno hacia cualquier parte de la planta, por medio de sistemas de transporte con aire.

En muchas aplicaciones, las perlas son enviadas a un preexpansor y luego, después de ser añejadas, son moldeadas en la forma final, según la aplicación que se les vaya a dar.

2.3 ASPECTOS OPERATIVOS DE IMPORTANCIA.

Siempre que se calienta estireno para polimerizar, existe un periodo de inducción. La duración de este periodo se ve influenciada por la cantidad de inhibidores que estén.

presentes en el monómero. No obstante, los factores determinantes de la duración de dicho periodo son la temperatura de iniciación y la cantidad de iniciador que se haya añadido al estireno, para llevar a efecto la polimerización.

Los "ingredientes" mínimos que deben añadirse a un reactor de polimerización en suspensión (además de monómero y agua) son: agente de suspensión, iniciador, promotores de suspensión, agentes neumatógenos y agentes plastificantes.

El control de las características del producto final depende de las condiciones de proceso, temperatura, tipo y cantidad de iniciador usados en el sistema de polimerización. Es importante tomar en cuenta el elemento "tiempo de estabilidad" de una suspensión cuando se eligen iniciador y condiciones de operación, ya que los procesos son estables sólo durante ese lapso de tiempo. (Bishop, 1971).

La estabilidad de un sistema de suspensión es su "habilidad" de mantener suspendido un monómero en forma de perla y rodeado por un medio acuoso durante un periodo de tiempo prolongado. En los sistemas de suspensión se puede presentar una separación de fases (hidrocarburo-agua), en cuestión de minutos, si la agitación no es regular. Una medida de la habilidad de un agente de suspensión es el tiempo de "escurrimiento" de una muestra de mezcla reaccionante a las condiciones de operación, en una probeta de 100 ml. Conforme avanza la polimerización, la habilidad del sistema para mantener las perlas suspendidas comienza a declinar. Cuando ésta disminuye abajo de un cierto valor de referencia (tiempo de escurrimiento de 20 a 30 segundos), es conveniente agregar más agente de suspensión para completar el ciclo y evitar perder la carga. (Bishop, 1971).

Siempre que haya un cambio en las dimensiones del reactor, es necesario realizar experimentación a nivel planta piloto, para asegurar una distribución de tamaños de partícula uniforme. Por otro lado, cuando se presenta inestabilidad en el proceso, se puede reducir la relación monómero agua, lo cual facilita la operación del mismo.

De todo lo anterior se puede apreciar que la selección del agente de suspensión, de los promotores de suspensión, la relación hidrocarburo-agua, las características del recipiente, el tipo de agitación, la selección del monómero, así como la selección del agua de proceso pueden llegar a ser, todos ellos, factores críticos para la operación exitosa del proceso.

Otra área que depende de muchos factores es el ciclo de polimerización. Entre dichos factores podemos mencionar como muy importante el tipo de iniciador que se esté utilizando, así como las características del vapor de calentamiento usado y las áreas de transferencia de calor que haya en cada recipiente.

El diseño del reactor y del agitador deben garantizar que no haya esquinas sin agitación en las cuales pueda ocurrir coalescencia o precipitación del polímero. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

El secado de las perlas debe realizarse a temperaturas menores a la temperatura de transición vítrea del polímero. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

Debido a la baja rapidez de reacción de la polimerización de estireno y a la necesidad frecuente de obtener polímeros de alto peso molecular, la polimerización no se lleva a cabo de manera totalmente isotérmica, sino con incrementos de temperatura por etapas. Es por ello que se requiere usar una mezcla de varios iniciadores, cada uno de los cuales tenga distinta temperatura en la que la rapidez de descomposición a radicales libres es apreciable. El tiempo de vida media de un iniciador debe ser similar al tiempo de polimerización en el rango de temperatura respectivo. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

Existen una gran cantidad de factores independientes que pueden ocasionar fallas en la suspensión. El agua con alto contenido de sólidos o de dureza elevada puede causar periodos de inestabilidad en el proceso de suspensión. La mejor manera de evitar esto es someter el agua a un proceso de intercambio iónico y filtrar con carbón activado si se es

que se tiene una alta coloración. Los cuerpos coloridos suelen terminar en el producto final sin importar en qué parte del proceso sean introducidos; es por ello que todo el material utilizado en el proceso debe ser estable al calor y de baja coloración inicial. (Bishop, 1971).

El proceso de suspensión para obtener poliestireno expansible es muy semejante al de producción de poliestireno cristal. De hecho, las perlas de poliestireno cristal pueden ser resuspendidas e impregnarse con agente neumatógeno para obtener poliestireno expansible. No obstante, existen algunas diferencias importantes entre ambos tipos de operación. Si se usa TCP como agente de suspensión, no se requiere el lavado usado en el proceso de producción de poliestireno cristal y, si se realiza, un lavado muy incompleto puede ser suficiente. Debido a que el tiempo de impregnación depende del tamaño de las perlas, el control del tamaño de partícula en la manufactura de poliestireno expansible es mucho más crítico que en la manufactura de poliestireno cristal, donde el único factor que justifica un control de tamaño de partícula es el facilitar las operaciones subsecuentes para la eliminación de todo el agente de suspensión. Algo también crítico en la producción de poliestireno cristal es la humedad final de la perla, dado que un contenido de humedad mayor de 0.12% puede causar ruptura de filamentos en la extrusión para obtener pellets; por el contrario, en la producción de poliestireno expansible una humedad del doble de este valor puede no ser crítica debido a la preexpansión con vapor. (Bishop, 1971).

Es importante evitar aceites y grasas de silicón en los sistemas de suspensión. Se acostumbra utilizar lubricantes a base de algún glicol o aceite blanco para los sellos de presión de los agitadores, en lugar de los lubricantes recomendados por el proveedor de los equipos. Debido a lo anterior, resulta conveniente revisar periódicamente el área de empaque, para evitar contaminar el sistema de suspensión, ya sea con partículas de empaque o residuos de lubricante. (Bishop, 1971).

Aunque el dar formulaciones y técnicas de operación

detallados escapa de los objetivos de este trabajo, resulta conveniente incluir una formulación típica para producción de poliestireno expansible vía suspensión. Esta formulación está publicada en la bibliografía común (Bishop, 1971) y corresponde a una formulación para perlas de poliestireno expansible grado regular. (Tabla 2.1).

TABLA 2.1

FACTOR	CAPACIDAD DEL REACTOR		
	10 GAL.	750 GAL.	3000 GAL.
MONOMERO DE ESTIRENO, lb.	16.6	2500	10000
AGUA DESIONIZADA, lb.	16.6	2500	10000
MEZCLA DE HIDROCARBUROS (C ₅)			
PESO, lb.	1.9	262	1048
% DEL MONOMERO CARGADO	11.6	10.5	10.5
TCP			
PESO, lb.	0.121	18.25	78.0
% DEL MONOMERO CARGADO	0.73	0.73	0.73
SULFATO DE SODIO- β -NAFTELENO (NBNS)			
PESO, lb.	0.197	29.7	118.8
% DEL MONOMERO CARGADO	1.19	1.19	1.19
AZO-BIS-ISO-BUTIRO-NITRILO (VAZO)			
PESO, lb.	0.0122	1.84	7.36
% DEL MONOMERO CARGADO	0.0795	0.0795	0.0795
PEROXIDO DE BENZOILO (B ₂ O ₂)			
PESO, lb.	.00605	.913	3.652
% DEL MONOMERO CARGADO	.0365	.0365	.0365
PERBENZOATO DE BUTILO TERCIARIO (TBPS)			
PESO, lb.	.0149	2.25	9.0
% DEL MONOMERO CARGADO	0.9	0.9	0.9
% DE CAPACIDAD DEL REACTOR	40	79.5	80.0
RPM	250	100-120	90-100
PRESION INTERNA MAXIMA, PSIA	500	100	100
CICLO DE POLIMERIZACION			

25 ° C a 85 ° C	0.5 hr	0.75 hr	1 hr
85 ° C	5 hr	5 hr	5 hr
85 ° C a 100 ° C	0.5 hr	0.5 hr	0.5 hr
100 ° C	4.5 hr	4.5 hr	4.5 hr
100 ° C a 130 ° C	2 hr	1.5 hr	1.75 hr
130 ° C	4.5 hr	4.5 hr	4.5 hr

ENFRIAMIENTO

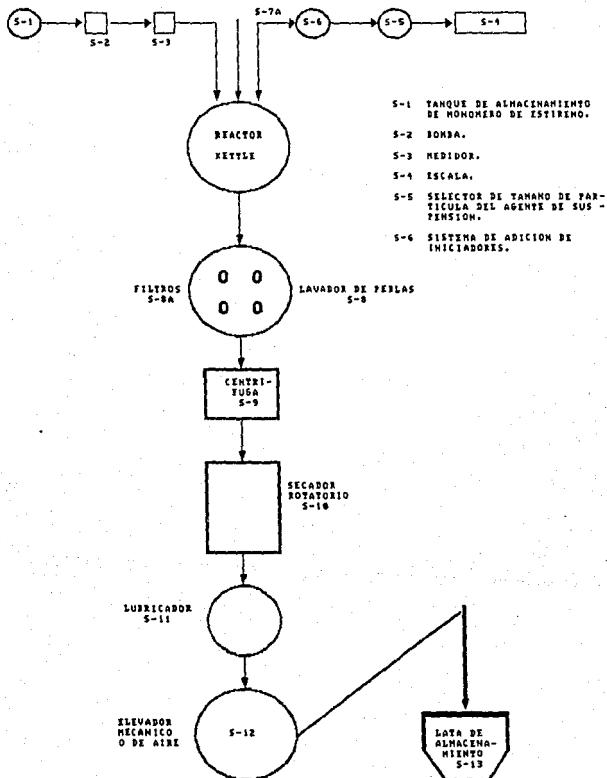
2 hr	2 hr	2 hr
------	------	------

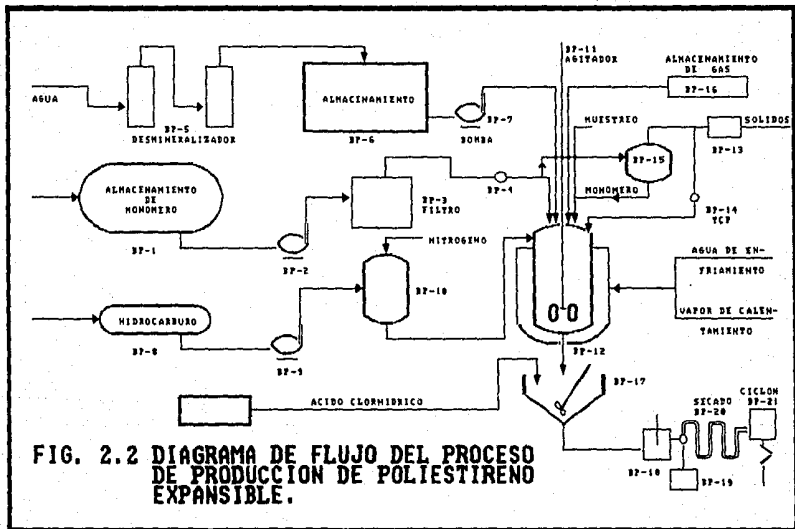
IMPREGNACION (EL HIDROCARBURO SE

AOREGA EN ESTE MOMENTO)

50 ° C a 85 ° C	0.5 hr	0.5 hr	0.5 hr
85 ° C	10 hr	8 hr	8 hr

FIG. 2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRODUCCION DE POLIESTIRENO CRISTAL.





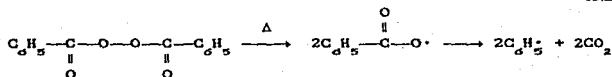
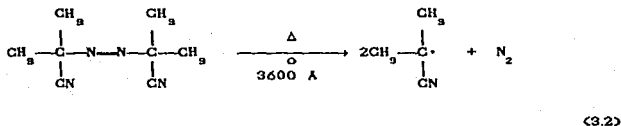
CAPITULO 3. CINETICA DE POLIMERIZACION.

3.1 MECANISMO DE REACCION.

La rapidez de descomposición de los iniciadores sigue usualmente una cinética de primer orden y depende tanto del solvente usado, como de la temperatura de polimerización. La constante de rapidez de la reacción de descomposición depende de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

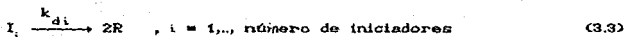
$$k_d = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

Las ecuaciones de descomposición del AIBN y del BPO (2,2'-azo-di-isobutironitrilo y peróxido de benzilo, respectivamente), mostradas a continuación, son de la forma típica de las reacciones de disociación de iniciadores.

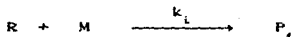
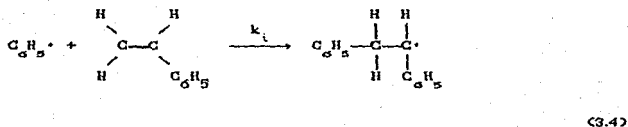


Debe hacerse notar que debido a la recombinación, la cual depende del solvente, y a otras reacciones paralelas de los radicales libres (R), la eficiencia del iniciador suele ser menor de 100%. Es por ello que se emplea un factor de eficiencia, f , en las ecuaciones de rapidez de descomposición, el cual indica el porcentaje de radicales libres efectivos producidos.

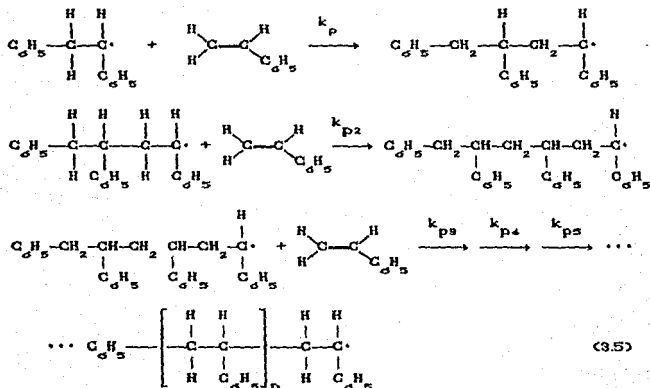
En general, la descomposición del iniciador (I_1) puede expresarse por medio de la siguiente ecuación, en la que k_d es la constante de decaimiento:



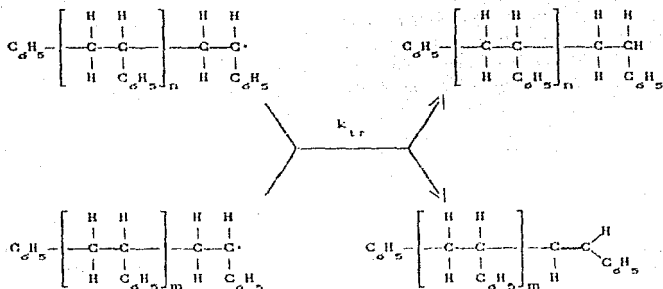
La iniciación de las cadenas de radical libre se efectúa por adición de un radical libre a la molécula vinílica. Para el caso de la polimerización de estireno, se tiene:



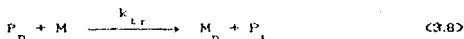
La propagación es una reacción bimolecular que se lleva a efecto por la adición de un nuevo radical (P_1) a otra molécula de monómero y por muchas repeticiones de este paso. Esto es:



Se ha encontrado experimentalmente que las constantes de rapidez específica asociadas con la propagación son aproximadamente independientes de la longitud de cadena; por



La reacción también puede terminar por una reacción de transferencia de cadena al monómero; es decir:



No obstante, los macrorradicales de estireno suelen terminar por combinación, por lo que en el modelo cinético descrito más adelante, no se considerará la terminación por dismutación de radicales poliméricos, ni la terminación por reacción de transferencia de cadena al monómero.

3.2 EFECTO GEL

Se conoce como efecto gel a la autoaceleración de la reacción de polimerización, lo cual se manifiesta en un incremento en la conversión. Este incremento de conversión es debido a un decremento de la rapidez de terminación, el cual está ligado a la dificultad que tienen los macrorradicales para moverse cuando su longitud de cadena es muy grande.

La rapidez de terminación depende de la temperatura, de la movilidad de cadena (ésto es, difusión), del peso molecular de las especies difundiendo y de la composición

del medio. Estas consideraciones deben incorporarse en el modelo matemático utilizado para calcular k_t .

Chiu et. al. (Chiu et. al., 1983) analizaron los fenómenos involucrados en la difusión de las cadenas para formar una cadena de polímero muerto. Desde un punto de vista simplista, la terminación se da cuando las moléculas de radical polimérico migran hasta una distancia de un diámetro molecular y cuentan con la orientación adecuada. No obstante, se tiene que considerar que al aumentar la conversión las cadenas de polímero muerto y las de radicales se entrecruzan, lo cual retarda tanto la difusión traslacional como la segmental. Por otro lado, se debe considerar que los extremos de los radicales no sólo se mueven por difusión, sino también por propagación; es decir, que al unirse un radical con una molécula de monómero por una reacción de propagación, los extremos se mueven de lugar. Por lo tanto, la migración de los extremos de los radicales se logra por una acción combinada de difusión de toda la cadena (cuyas longitudes varían con el tiempo) y una reacción de propagación del extremo mismo.

Los modelos convencionales introducen el efecto de difusión en k_t de manera artificial a una cierta conversión, en lo que se denomina "arranque" del efecto gel. Esto introduce un parámetro ajustable para determinar el momento en que debe "conectarse" el cálculo del efecto gel.

Tomando en cuenta todo lo anterior, Chiu et. al. proponen un modelo para el efecto gel en el que la limitación por difusión se contempla como una parte integral del proceso de terminación de cadenas, desde el inicio de la polimerización. Para lograrlo, hacen un análisis físico del proceso de terminación. En dicho análisis, el balance de masa de radicales conduce a igualar las expresiones de rapidez de difusión y de terminación de los radicales. Lo anterior permite obtener una relación entre las concentraciones de radical a la distancia mínima de separación y a la distancia en que se encuentra el otro radical. Sabiendo que la rapidez global de reacción se puede expresar en términos de ambos

radicales involucrados, se obtiene una igualdad de expresiones de rapidez la cual, acoplada con la relación de concentraciones, produce una expresión para k_t (constante de terminación efectiva) en términos de k_t^0 (constante cinética intrínseca) y de D (coeficiente de difusión de radicales); esta expresión es de la forma:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3 D}$$

Esta expresión atribuye la resistencia total a la terminación como la suma de una limitante por reacción y otra por transferencia de masa. Separando el término D en dos contribuciones, una por temperatura y peso molecular y otra por conversión, $[D=D^0 f(x)]$, y aplicando la teoría de Fujita-Doolittle, basada en el concepto de volumen libre, Chiu et. al. obtienen la siguiente expresión para la constante de terminación efectiva:

$$\frac{1}{k_t(T)} = \frac{1}{k_t^0(T)} + \theta_t(T, I_0) \frac{P}{\exp \left[\frac{2.3 \phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m} \right]} \quad (3.9)$$

Chiu et. al. hicieron un análisis similar para el proceso de propagación, obteniendo un modelo análogo que explica el efecto "vitreo" (impedimento de difusión de monómero a altas conversiones). La expresión que obtienen es:

$$\frac{1}{k_p(T)} = \frac{1}{k_p^0(T)} + \theta_p(T) \frac{P}{\exp \left[\frac{2.3 \phi_m}{A(T) + B(T)\phi_m} \right]} \quad (3.10)$$

donde ϕ_m es la fracción volumétrica de monómero; θ_p y θ_t son los tiempos característicos de migración de monómero y radicales, respectivamente; A(T) y B(T) son parámetros provenientes de la teoría de Fujita-Doolittle.

3.3 PESO MOLECULAR Y DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES.

En general, las propiedades del producto final dependen del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares de las cadenas de polímero.

El poliestireno de bajo peso molecular (alrededor de 100 unidades monoméricas) tiene propiedades físicas y mecánicas pobres y probablemente un bajo punto de fusión, comparado con poliestireno de alto peso molecular; este tipo de poliestireno, de bajo peso molecular, podría ser útil como plastificante, pero no como un polímero de uso final. Si se incrementa el peso molecular (600 unidades monoméricas, por ejemplo) las propiedades físicas como tensión, flexión y resistencia al impacto, aumentan rápidamente. Si se incrementa más el peso molecular (600 a 700 unidades monoméricas), la rapidez de incremento de las propiedades físicas disminuye y, si se incrementa aún más, llega a ser muy baja. No obstante, las propiedades reológicas del material (capacidad para fluir en estado fundido) continúan incrementándose conforme aumenta el peso molecular. (Bishop, 1976).

La variación del punto de deformación por calor o el punto de fusión con el incremento del peso molecular no progresa de la misma forma que lo hacen las otras variables físicas. Se ha encontrado que el punto de deformación por calor depende en mayor medida del grado de terminación de la polimerización que de la distribución de pesos moleculares o del peso molecular mismo. Una pequeña cantidad de monómero o de plastificante puede reducir efectivamente el punto de deformación por calor de un material plástico.

Muchos otros ingredientes (tales como retardantes de fuego, solventes para incrementar la penetración de neumatógeno, terminadores de cadena) pueden afectar el peso molecular y la distribución de pesos moleculares, así como el punto de deformación por calor del producto final. Algunos iniciadores de acción a alta temperatura se añaden intencionalmente para reducir el contenido de monómero

residual, obteniendo un material de mayor temperatura de deformación por calor. (Bishop, 1971).

A una misma temperatura, una concentración mayor de iniciador produce un producto de menor peso molecular. Asimismo, un incremento de temperatura a una concentración de iniciador constante reduce significativamente el peso molecular. A altas conversiones, cuando la rapidez de terminación se ve reducida apreciablemente, los pesos moleculares promedio aumentan considerablemente. (Chiu et. al., 1983).

Si la concentración de radicales libres se mantiene constante, al igual que la concentración de iniciador, y se incrementa la temperatura, la rapidez de polimerización aumenta más lentamente, pero el peso molecular aumenta. Si se controla la rapidez de formación de radicales libres, ya sea variando la concentración de iniciador o escogiendo un iniciador con una rapidez de descomposición adecuada para permitir un ligero incremento de la concentración de radicales libres al aumentar la temperatura, se puede aumentar la rapidez de polimerización manteniendo el peso molecular sustancialmente constante. (Doak, 1959).

La concentración de radicales libres presente a cualquier tiempo durante la polimerización puede controlarse, ya sea por medio de una adición incremental de radicales libres (en la forma de peróxidos orgánicos que se descompondrán al incrementarse la temperatura, por ejemplo) al sistema de polimerización conforme la reacción avanza, o añadiendo una cantidad predeterminada de un sistema de iniciadores balanceado, antes de que comience la reacción de polimerización. Un factor de suma importancia para el control de la rapidez de polimerización y de la rapidez asociada de formación de radicales libres, es el ciclo de polimerización tiempo-temperatura elegido. (Doak, 1959).

3.4 MODELOS MATEMATICOS.

A partir del modelo cinético planteado en la sección 3.1, se pueden plantear las ecuaciones de balance de materia para las distintas especies reaccionantes, lo que resulta en el sistema de ecuaciones diferenciales descrito a continuación.

Balance de iniciador i , $i = 1, \dots$, no. iniciadores:

$$\frac{dI_i}{dt} = - \left[k_{di} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \right] I_i \quad (3.11)$$

Balance de radicales primarios R:

$$\frac{1}{V} \frac{d(VR)}{dt} = 2 \sum_{i=1}^{\text{no. in.}} f_i k_{di} I_i - k_t R M \quad (3.12)$$

Balance de monómero:

$$\frac{dx}{dt} = (k_p + k_{tr})(1-x)P, \quad \text{donde } P = \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (3.13)$$

Balance de radicales poliméricos de longitud i :

$$\frac{d(VP_i)}{V dt} = 2 \sum_{i=1}^{\text{no. in.}} f_i k_{di} I_i - k_p M P_i - k_{ti} P_i P + k_{tr} M (P - P_i) \quad (3.14)$$

Balance de radicales poliméricos de longitud n :

$$\frac{1}{V} \frac{d(VP_n)}{dt} = k_p M \left[P_{n-1} - P_n \right] - k_{tn} P_n P - k_{tr} P_n M \quad (3.15)$$

Balance de polímero inactivo de longitud n (CM_n):

$$\frac{1}{V} \frac{d(VM_n)}{dt} = \frac{1}{2} k_t \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} + k_{tr} P_n M \quad (3.16)$$

En la ecuación (3.14) se ha supuesto estado quasi-estacionario para los radicales primarios R. Considerando lo anterior, se puede calcular R de la ecuación (3.12), haciendo cero la derivada, obteniendo lo siguiente:

$$k_i^{RM} = 2 \sum_{i=1}^{\text{no. in.}} f_i k_{di} I_i \quad (3.17)$$

Dado que el volumen cambia debido a la contracción y a la diferencia de densidades del monómero y del polímero, resulta necesario plantear una ecuación que describa dicho cambio, en función del tiempo. La expresión para el volumen, en función de la conversión, es (Chiu et. al., 1983):

$$V = V_0(1+zx) \quad (3.18)$$

donde:
$$z = (d_m - d_p) / d_p$$

por lo que la variación de volumen respecto al tiempo estará dada por:

$$\frac{dV}{dt} = V_0 \left[\left[\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1 \right] \frac{dx}{dt} + \left[\frac{1}{\rho_p} \frac{d\rho_m}{dt} \frac{dT}{dt} - \frac{\rho_m}{\rho_p^2} \frac{d\rho_p}{dT} \frac{dT}{dt} \right] x \right] \quad (3.19)$$

Para poder calcular los pesos moleculares promedio (\bar{M}_n , \bar{M}_v , \bar{M}_z) es necesario obtener los momentos 0, 1 y 2 de la distribución de pesos moleculares de polímero vivo, P_n , y de polímero muerto, M_n .

El momento k-ésimo de polímero vivo se define como:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (3.20)$$

de manera análoga, se define el k-ésimo momento de polímero muerto como:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k M_i \quad (3.21)$$

Sustituyendo las expresiones (3.14) y (3.15) en (3.20) para los momentos 0, 1 y 2 de polímero vivo, y suponiendo estado cuasi-estacionario para la población de radicales poliméricos, se obtiene:

$$\lambda_0 = P = \left[2 \sum_{i=1}^{\text{no. in.}} \frac{f_i k_{di} I_i}{k_t} \right]^{1/2} \quad (3.22)$$

$$\lambda_1 = \frac{2 \sum_{i=1}^{\text{no. in.}} f_i k_{di} I_i + (k_p + k_{tr}) M_0 (1-x) \lambda_0}{k_t \lambda_0 + k_{tr} M_0 (1-x)} \quad (3.23)$$

$$\lambda_2 = \frac{2 \sum_{i=1}^{\text{no. in.}} f_i k_{di} I_i + k_p M_0 (1-x) (\lambda_0 + 2\lambda_1) + k_{tr} M_0 (1-x) \lambda_0}{k_t \lambda_0 + k_{tr} M_0 (1-x)} \quad (3.24)$$

$$\lambda_3 = \frac{2 \sum_{i=1}^{\text{no. in.}} f_i k_{di} I_i + k_p M_0 (1-x) (\lambda_0 + 3(\lambda_1 + \lambda_2)) + k_{tr} M_0 (1-x) \lambda_0}{k_t \lambda_0 + k_{tr} M_0 (1-x)} \quad (3.25)$$

De las ecuaciones (3.16) y (3.21), se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales para los momentos de polimero muerto:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{1}{2} k_t \lambda_0^2 + k_{tr} \lambda_0 M_0 (1-x) - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.26)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t \lambda_0 \lambda_1 + k_{tr} \lambda_1 M_0 (1-x) - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.27)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_t (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + k_{tr} \lambda_2 M_0 (1-x) - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.28)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = k_t (\lambda_0 \lambda_3 + 3\lambda_1 \lambda_2) + k_{tr} \lambda_3 M_0 (1-x) - \frac{\mu_3}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.29)$$

Para obtener los pesos moleculares promedio a partir de los momentos calculados a partir del modelo, se utilizan las siguientes expresiones:

$$\bar{M}_n = \frac{(\mu_1 + \lambda_1)}{(\mu_0 + \lambda_0)} \quad (3.30)$$

$$\bar{M}_v = \frac{(\mu_2 + \lambda_2)}{(\mu_1 + \lambda_1)} \quad (3.31)$$

$$\bar{M}_z = \frac{(\mu_3 + \lambda_3)}{(\mu_2 + \lambda_2)} \quad (3.32)$$

El modelo utilizado para simular el efecto gel es el propuesto por Chiu et. al, descrito en la sección anterior de este trabajo; es decir las expresiones (3.9) y (3.10) para las constantes efectivas de terminación y propagación.

NOTACION.

La notación utilizada en este capítulo es la siguiente:

A	:factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.
$A(T), B(T)$:parámetros provenientes de la teoría de Fujita-Doolittle.
C_b	:concentración de radicales (usada para obtener el modelo de Chiu).
D	:coeficiente de migración efectivo, usado en el modelo de Chiu.
d_m	:densidad del monómero.
d_p	:densidad del polímero.
E_a	:energía de activación de la reacción de descomposición de iniciador.
f_i	:factor de eficiencia de descomposición del iniciador i .
I_i	:concentración molar del iniciador i .
k_{di}	:constante cinética de la reacción de descomposición del iniciador i .
k_i	:constante cinética de la reacción de iniciación.
k_p^o	:constante de propagación intrínseca.
k_p	:constante de propagación efectiva.
k_t	:constante cinética intrínseca de la reacción de terminación.
k_{te}	:constante de terminación efectiva.
M	:concentración molar de monómero.
M_o	:concentración molar inicial de monómero.
M_n	:concentración molar de polímero muerto con longitud de cadena n .
$\bar{M}_n, \bar{M}_v, \bar{M}_z$:pesos moleculares promedio.
P	:suma de las concentraciones molares de radicales poliméricos de todos tamaños.
P_n	:concentración molar de radical polimérico de

	longitud de cadena n.
R	:concentración molar del radical de iniciador inicial.
$\phi_m = \frac{1-x}{1+ex}$:fracción volumétrica de monómero.
$\theta_i(T, I_0)$:tiempo característico de migración de radicales.
$\theta_p(T)$:tiempo característico de difusión de monómero.
t	:tiempo.
T	:temperatura en °K.
λ_i	:momento i de la concentración de radicales poliméricos.
μ_i	:momento i de la concentración de polímero muerto.

CAPITULO IV. DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULA (DTP).

4.1 FENOMENOS FISICOQUIMICOS.

4.1.1 Reología de las gotas.

Quando una gota viscosa es suspendida en una fase continua, a régimen turbulento, las fuerzas asociadas con dicha fase (fuerzas inerciales y viscosas) actúan sobre toda la superficie de la gota, induciéndola a deformarse. Debido a la deformación experimentada, se crean esfuerzos viscosos y presiones dinámicas dentro de la gota los cuales, junto con las fuerzas superficiales inducidas por la tensión interfacial, σ , actúan para contrarrestar la deformación y estabilizar a la gota. Cuando la viscosidad de la gota es apreciable los esfuerzos viscosos son mayores que los superficiales, por lo que la estabilidad de la gota estará determinada por sus propiedades reológicas; por el contrario, cuando la viscosidad es baja (menor que 10 cp) la estabilidad estará determinada por la tensión interfacial, σ . Si tanto los esfuerzos viscosos como los superficiales son del mismo orden de magnitud, la estabilidad dependerá de ambos. De lo anterior se aprecia que la distribución de tamaños de partícula de equilibrio, en este caso para una dispersión líquido-líquido, se alcanzará cuando las fuerzas externas sean contrarrestadas por las fuerzas cohesivas. (Valadez, 1988).

Dado que la consistencia de las gotas en la polimerización de estireno cambia de líquido al inicio hasta sólido al final de la reacción, es indispensable tomar en cuenta la reología de las gotas para poder efectuar una simulación verosímil. Esto implica poder predecir las propiedades reológicas de la fase dispersa, conforme avanza la reacción, para poder detectar su efecto en los fenómenos de ruptura y coalescencia de gotas.

La reología es la ciencia de la deformación y el flujo de materia. Para poder realizar un estudio reológico completo

se requieren definir tres aspectos fundamentales: el campo de flujo bajo consideración, los modelos reológicos que provean las relaciones constitutivas para los fluidos en consideración, y contar con técnicas y equipo adecuados para la determinación experimental de las propiedades reológicas. Estas propiedades dependen del peso molecular, de la distribución de pesos moleculares y de la arquitectura del polímero.

Se sabe que el efecto primario que ejercen los esfuerzos es deshacer las interacciones moleculares inducidas por el enredamiento entre las cadenas. Dado que dichos enredamientos son función tanto del tamaño como del número de moléculas, el peso molecular (PM) y su distribución (DPM) son los factores que ejercen mayor influencia en el establecimiento de la viscosidad del material polimérico. Dado que la viscosidad cambia de un comportamiento newtoniano al inicio de la polimerización hasta un comportamiento no newtoniano al avanzar ésta, resulta ser la propiedad a seguir más importante.

El campo de esfuerzos generados en las gotas e inducidos por la hidrodinámica turbulenta del medio que rodea a las gotas es complejo. Lo anterior, además de la naturaleza no-newtoniana de las gotas cuando se han alcanzado conversiones mayores que 0.3, hace que las gotas experimenten formas de ruptura y coalescencia complicadas; es decir, las presiones dinámicas inducidas en las gotas crean campos de esfuerzos viscosos complejos.

En su trabajo, Valadez (Valadez, 1988) considera que las gotas sufren desplazamientos graduales, los cuales se asemejan al perfil de velocidades de un fluido no-newtoniano en estado estacionario a través de un conducto circular recto. La suposición anterior permite calcular un tiempo característico de flujo viscoso, utilizado en su modelo de coalescencia. Para calcular este tiempo, así como la energía viscosa para el modelo de ruptura, Valadez utilizó el modelo de potencias truncado de Springs para relacionar el esfuerzo cortante τ con la tasa de corte $\dot{\gamma}$ y la viscosidad a corte

cero η_0 . Dicho modelo es de la forma:

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \left[\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} \right]^{n-1} \dot{\gamma}, \quad \dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_0 \quad (4.1)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma}_0, \quad \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_0 \quad (4.2)$$

La transición entre el comportamiento newtoniano y el no-newtoniano se representó (Valadez, 1988) por un ajuste lineal en el parámetro n , de la siguiente forma:

$$n(w) = mw + n_0; \quad n(0) = 1; \quad n(1) = n_p \quad (4.3)$$

donde n es el coeficiente de plasticidad y w la conversión de monómero a polímero.

La expresión utilizada por Valadez para relacionar la viscosidad a corte cero, usada en los modelos de coalescencia y ruptura, con el peso molecular-peso promedio fue la siguiente:

$$\eta_0 = c_1 M \exp(c_2 T) + d_1 (\lambda_1 + \mu_1)^2 \bar{M}_v^{3.4} \exp\left[\frac{d_2}{RT}\right] \quad (4.4)$$

donde M es la concentración de monómero, T es la temperatura, \bar{M}_v es el peso molecular peso promedio y λ_1 y μ_1 son los momentos de la distribución de concentraciones de polímero "vivo" y "muerto", respectivamente.

4.1.2 Agente de suspensión y estabilizadores.

Si se lleva a efecto una polimerización bajo condiciones uniformes de agitación sin añadir agente de suspensión la viscosidad de las gotas aumenta con la conversión, disminuyendo la tendencia de coalescencia pero también disminuye la redispersión (ruptura). Esto provoca un aumento

del tamaño de las gotas y puede ocasionar aglomeramientos de las mismas antes de que la viscosidad sea lo suficientemente grande como para evitar la unión de partículas. Es por ello que las polimerizaciones en suspensión sin agentes de suspensión no son de utilidad comercial. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

Los agentes de suspensión que detienen la coalescencia en las polimerizaciones en suspensión son de dos tipos: (a) polímeros orgánicos solubles en agua, frecuentemente llamados "coloides protectores" y (b) materiales inorgánicos insolubles en agua, finamente divididos. Estos últimos son efectivos únicamente cuando se encuentran presentes en las películas superficiales entre el agua y las gotas de monómero. La frecuencia de coalescencia entre gotas rodeadas por películas de agua con agente de suspensión es menor que en el caso de colisiones entre gotas que carecen de dichos agentes protectores (Muñoz Hernández, 1984).

Ciertos estudios sobre el mecanismo de acción de los "coloides protectores" han demostrado que la viscosidad en la fase de las películas circundantes es mucho mayor en presencia de agentes de suspensión. Los agentes de suspensión solubles parecen formar una capa protectora tipo gel, la cual conserva separadas a las gotas y que obstaculiza la coalescencia. (Munzer y Trommsdorff, 1977). En otras palabras, la función de un agente de suspensión es rodear a la gota de monómero, la cual está dispersa en agua debido a la agitación, con una capa monomolecular; esto obstruye la coalescencia entre dos gotas que chocan, pero también inhibe la ruptura de éstas. En un sistema de suspensión que ha perdido su capacidad de suspensión, la aglomeración se da muy rápido, ocurriendo una separación de fases; estireno en la fase ligera y agua en la fase pesada. No obstante, si esto sucede en las primeras etapas de la polimerización es posible redistribuir el monómero al reiniciar la agitación, reestableciéndose la suspensión. (Bishop, 1971).

Los primeros agentes de suspensión usados en procesos comerciales fueron polímeros hidrofílicos o "coloides

protectores". Dos de los agentes de suspensión más útiles en la producción comercial han sido acetatos polivinílicos parcialmente saponificados (alcoholes polivinílicos) y sales alcalinas de copolímeros metacrílicos ácidos. Se ha demostrado que el tamaño de partícula puede ser proporcional a la tensión interfacial prevalectante en la frontera de las gotas al inicio de la reacción. Diversas patentes han expuesto el uso de pequeñas cantidades de coloides micelares para reducir la tensión interfacial. No obstante, la adición de agentes de suspensión en exceso es perjudicial para la obtención de perlas, ya que se favorece la polimerización en emulsión con su respectiva formación de látex. Aunque no se han reportado investigaciones precisas sobre la adsorción orientada en las fronteras superficiales, se cree que dicha adsorción ocurre; por ejemplo, los grupos éster del acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado son atraídos por la fase monómero, mientras que los grupos oxhidrilo se orientan hacia la fase acuosa. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

Se ha demostrado experimentalmente que el peso molecular del agente de suspensión tiene menor influencia que el número y longitud de los segmentos hidrofóbicos y que el grado de hidrólisis, en la estabilización de una suspensión. Por lo tanto, los polímeros protectores con una relación grupo hidrofílico a grupo hidrofóbico definida ofrecen, con frecuencia, una mejor acción dispersiva. Se ha observado que, aún con el uso de agentes de suspensión que forman una monocapa sobre la superficie fronteriza, se presentan efectos emulsificantes; ello permite obtener, mediante el uso de distintos agentes de suspensión en un mismo sistema, polímeros con tamaño de partícula intermedio entre látex y perlas. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

Se cree que los agentes de suspensión insolubles obstruyen el acercamiento entre gotas de monómero. Ciertos investigadores observaron la existencia de un "punto de identidad" en sistemas con agentes de suspensión insolubles; dicho punto de identidad es un valor de viscosidad, el cual se alcanza a una conversión específica, a partir del cual se

detiene la coalescencia y la distribución de tamaños de partícula permanece sin cambio apreciable hasta el final de la polimerización. La adición de pequeñas cantidades de agente de suspensión puede alterar el punto de identidad. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

Se ha demostrado que la coalescencia de gotas con agentes de suspensión insolubles en agua se obstruye debido a que la superficie de las gotas se recubre totalmente del agente de suspensión. La disminución de los tamaños de partícula con el incremento de la velocidad de agitación depende de la presencia de suficiente agente de suspensión.

Dado que la acción dispersante efectiva de los agentes insolubles parece requerir que se cubra la superficie de las gotas de monómero, la cantidad de polvo dispersante requerida en una polimerización dependerá del tamaño de las gotas que se desee obtener. Algunos agentes de suspensión (fosfatos) requieren que se añada una pequeña cantidad de tensoactivo para controlar el ángulo de contacto y, en consecuencia, la acción dispersiva por adsorción, física o química, de los polvos en las perlas. Cualquier exceso de tensoactivo puede ocasionar pérdidas de polímero en forma de látex fino. (Munzer y Trommsdorff, 1977).

El fosfato tricálcico (TCP) es un mineral usado como agente de suspensión de tipo inorgánico debido a su tamaño de partícula pequeño y, en consecuencia, a su gran área interfacial (superficie específica de 50 a 100 m²/g). (Maclay, 1971).

En muchos casos, la superficie de los cristales de TCP precipitado contienen iones fosfato adsorbidos. Ya sea que haya o no presencia de iones fosfato, la superficie de los cristales de TCP es predominantemente electropositiva. Por lo tanto, los tensoactivos aniónicos se adsorben fácilmente en la superficie de las partículas de TCP en una orientación cabeza-superficie (grupo hidrofílico adsorbido en contacto con la superficie de TCP). La protección de la superficie hidrofílica electropositiva de TCP con hidrocarburos de cadena larga tiene los siguientes efectos simultáneos: (1)

reducción de la aglomeración de las partículas de TCP; (2) reducción del carácter electropositivo de la superficie y (3) alteración de los ángulos de contacto en la interfase líquido sólido. Como resultado, hay una mayor atracción de las partículas de TCP hacia la interfase aceite-agua. Por supuesto que es posible que se forme una segunda capa de tensoactivo aniónico una vez que se ha completado la primera. La adsorción de los aniones de actividad superficial se da en la orientación contraria; es decir, el grupo hidrofóbico en contacto con la monocapa que cubre la superficie del TCP y el grupo hidrofílico en contacto con la fase acuosa externa. En este caso, las partículas modificadas de TCP se vuelven hidrofílicas nuevamente y disminuye su afinidad por la interfase aceite-agua. A los sistemas dispersos estabilizados de esta manera (una dispersión a la que se añade un agente de suspensión y un tensoactivo emulsificante sólido) se los suele llamar emulsiones de tres fases, para diferenciarlas de las emulsiones de dos fases estabilizadas por medio de hidrocoloides solubles. Es a la modificación de la superficie del agente de suspensión inorgánico, por adsorción de aniones de actividad superficial, a lo que se denomina "extensión" del agente de suspensión. (Maclay, 1971).

El uso de estabilizadores o "promotores de suspensión" (usualmente tensoactivos y, en algunos casos, peróxido de hidrógeno, así como persulfato de potasio) mejora las operaciones en suspensión de dos maneras: (1) afectando la tensión interfacial del agua y (2) por una posible acción sobre la superficie de la perla, en el caso de peróxidos solubles, que acelera la polimerización en la superficie para ayudar a la estabilidad de la suspensión durante la etapa viscosa de la reacción. Otro aspecto benéfico para la suspensión debido al tensoactivo es en la aglomeración del agente de suspensión mismo; la presencia de cantidades pequeñas de tensoactivo evita el "crecimiento" del agente de suspensión (fosfato tricálcico), lo cual podría hacer perder la estabilidad de la suspensión.

4.1.3 Campo de Flujo.

En un flujo turbulento, la inestabilidad del flujo principal amplifica las perturbaciones existentes y produce remolinos primarios, los cuales tienen una longitud de onda o escala similar a la del flujo principal. Estos remolinos primarios también son inestables y se desintegran en remolinos cada vez más pequeños, hasta que toda la energía es disipada por flujo viscoso. Cuando el número de Reynolds es grande, la mayor parte de la energía cinética está contenida en los remolinos grandes (primarios), pero toda la disipación ocurre en los remolinos pequeños. Si la escala del flujo principal es grande, comparada con la de los remolinos disipadores de energía, existirá un amplio espectro de oscilaciones o remolinos intermedios que contienen y disipan poca energía; estos remolinos transfieren energía cinética de los remolinos grandes a los pequeños y, dado que esta transferencia ocurre en diferentes direcciones, la información direccional de los remolinos primarios se pierde gradualmente. De lo anterior, Kolmogoroff concluye que todos los remolinos que son mucho menores que los remolinos primarios son completamente independientes, estadísticamente hablando, de éstos últimos. La única información recibida de dichos remolinos primarios es la cantidad de energía cinética transferida a los remolinos pequeños. Si el flujo principal es independiente del tiempo, las propiedades estadísticas de cualquier oscilación de escala mucho menor que la del flujo principal deberán estar determinadas por la rapidez de disipación de energía local por unidad de masa, ϵ . (Shinnar; Church, 1960).

La velocidad de un punto en un fluido turbulento se define normalmente en relación a un sistema de coordenadas fijo. Las magnitudes de las componentes fluctuantes del vector velocidad están definidas por la raíz cuadrada media de los valores $\overline{u^2}$, $\overline{v^2}$, $\overline{w^2}$. La isotropía turbulenta se define

por $u^2 = v^2 = w^2$, aunque la mayor parte de los casos prácticos son no-isotrópicos, lo cual complica el tratamiento matemático en forma considerable. Kolmogoroff supera esta dificultad suponiendo isotropía siempre que el volumen bajo consideración sea lo suficientemente pequeño, comparado con la escala del flujo principal, L .

El flujo en reactores agitados es definitivamente no-isotrópico; no obstante, no es necesario que el flujo principal sea isotrópico para que exista isotropía local. Para que exista ésta, Kolmogoroff hace dos suposiciones: que el número de Reynolds sea grande ($Re \rightarrow \infty$) y que $L \gg \eta$. Estas condiciones ocurren frecuentemente en procesos con reactores agitados donde $Re > 100,000$ y L es muy grande. L está dado, aproximadamente, por el ancho del fluido expelido por el agitador. (Shinnar; Church, 1960).

Así pues, Kolmogoroff planteó la hipótesis de que en cualquier flujo turbulento, a números de Reynolds suficientemente altos, las componentes de escala pequeña de las fluctuaciones de velocidad son estadísticamente independientes del flujo principal y del mecanismo generador de turbulencia. Las fluctuaciones de velocidad de escala pequeña están determinadas por la rapidez local de disipación de energía, ϵ , y por la viscosidad cinemática, ν . Dicho de otra manera, el espectro de fluctuaciones de velocidad turbulenta incluye un rango de altos números de onda llamado "rango de equilibrio universal", el cual está determinado únicamente por ϵ y ν . Kolmogoroff define una escala de longitud

$$\eta = \left[\frac{\nu^3}{\epsilon} \right]^{1/4} \quad (4.5)$$

y una escala de velocidad

$$v = (\nu \epsilon)^{1/4} \quad (4.6)$$

Estos parámetros pueden usarse para definir las condiciones de flujo, en el rango de equilibrio, en lugar de ϵ y ν .

Para que exista isotropía local, la escala L de remolinos energéticos (primarios) debe ser grande, comparada

con la escala η de los remolinos disipadores de energía. Esto implica que el número de Reynolds del flujo debe ser grande. Si se dan las condiciones anteriores de isotropía local, entonces, para cualquier volumen pequeño de dimensión característica r ($r \ll L$), todas las correlaciones de velocidad deben ser funciones de ν y η . Más aún, si $L \gg r \gg \eta$, entonces $\overline{u^2(r)}$ es independiente de la viscosidad y es función de ϵ únicamente. En este caso, y para valores de r muy pequeños, la forma de la función universal es:

$$\overline{u^2(r)} = c_1 \epsilon^{2/5} r^{2/3}, \quad L \gg r \gg \eta \quad (4.7)$$

$$\overline{u^2(r)} = c_2 \frac{\epsilon r^2}{\nu}, \quad L \gg \eta \gg r \quad (4.8)$$

El rango de valores de r para los cuales aplica (4.7) se conoce como "subrango inercial".

Se ha demostrado experimentalmente que para altos números de Reynolds, la entrada de energía del impulsor de mezclado por unidad de masa de líquido en el recipiente es independiente de las propiedades de éste y es función únicamente del diseño geométrico del agitador y de su rapidez de agitación. En recipientes geoméricamente similares, la energía disipativa promedio, $\bar{\epsilon}$, en el líquido, debe ser, por lo tanto, función de M y D únicamente; por análisis dimensional se obtiene:

$$\bar{\epsilon} = K M^3 D^2 \quad (4.9)$$

donde K es una constante adimensional que depende únicamente de la geometría del recipiente.

Para poder determinar la dependencia de M y D en valores locales de ϵ , se requiere conocer la distribución de velocidades en el tanque y que ésta sea universal. Se ha encontrado experimentalmente que para tanques agitados bafleados con Reynolds mayor a 10^4 , esta distribución es

universal, con lo que se puede asumir que la distribución de c en el espacio es también universal y está dada por:

$$c(x,y,z) = K'(x,y,z) M^3 D^2 \quad (4.10)$$

donde el factor adimensional K' es una función experimental de las coordenadas de cualquier punto en el recipiente.

Tomando en cuenta lo anterior se puede concluir que, en un fluido agitado, es posible alcanzar un equilibrio estadístico en cualquier punto del líquido. Los requerimientos para la existencia de isotropía local en un tanque mezclado pueden darse aunque el fluido sea definitivamente no-isotrópico.

De la ecuación (4.10) se aprecia que los procesos de coalescencia y ruptura son función de la posición. Se puede suponer un concepto de dos regiones para los modelos, según el cual la corriente del impulsor tiene una región de turbulencia uniforme y de alta intensidad, así como una región circulante de gran volumen, pero de menor intensidad de turbulencia. Para poder aplicar la teoría de isotropía local de Kolmogoroff, el espectro energético unidimensional debe mostrar una dependencia de $k^{-5/3}$ en el número de onda. Este tipo de dependencia existe sobre un amplio rango de números de onda, conforme el número de Reynolds aumenta. No obstante, el campo turbulento no siempre puede considerarse isotrópico, aún cuando exista una dependencia de $k^{-5/3}$. Esto aplica a sistemas de una fase o muy diluidos, donde el efecto de la fase dispersa es mínimo. Para sistemas con fracción de fase dispersa mayores, deben de considerarse los efectos de la segunda o la tercera fase. (Coulaloglou y Taviarides, 1977).

El nivel de agitación afecta a las dispersiones y a los procesos que involucran dispersiones de varias maneras, a saber:

- 1.- La agitación incrementa la transferencia de calor a través de la pared del recipiente.
- 2.- La agitación afecta el proceso de mezclado. El tiempo de

mezclado, definido como el tiempo necesario para asegurar uniformidad, debe ser función de la relación del volumen de líquido bombeado por el agitador, por unidad de tiempo, al volumen del recipiente. En agitadores geoméricamente similares, el tiempo de mezclado aumenta con el tamaño del tanque, si la entrada de energía por unidad de volumen permanece constante.

3.- El flujo turbulento en la vecindad de la partícula afecta tanto a ésta como a los procesos que ocurren alrededor de ella.

Las variaciones en las dimensiones del agitador y la rapidez rotacional de éste afectan a las partículas únicamente cambiando la disipación de energía local; por lo tanto, se puede utilizar a ϵ para describir el efecto del nivel de agitación en el sistema.

El concepto de isotropía local puede aplicarse a problemas de mezclado donde el interés principal radica en los fenómenos que ocurren en la vecindad inmediata de la partícula, donde la dispersión tenga un flujo altamente turbulento y donde se cumpla que los diámetros de partícula son mucho menores que la escala del flujo principal.

Para el caso de una polimerización en suspensión, en el que la fracción volumétrica de fase dispersa es apreciable y en el que la viscosidad aumenta considerablemente con el avance de la reacción, las expresiones propuestas por Shinnar y otros autores para determinar tamaños medios de partícula en campos turbulentos homogéneos o bien diluidos ya no pueden ser utilizadas como tales. Loats y Frishman (en Valadez, 1988) encontraron que el efecto principal de la presencia de una segunda fase en un campo turbulento es el de abatir la intensidad de la turbulencia y encontraron una expresión para tomar en cuenta a ésta. Coulaoglou y Tavlarides (Coulaoglou y Tavlarides, 1977), en base a lo anterior, propusieron una corrección de la forma:

$$\overline{u^2(d)} \Big|_{\phi} = \frac{\overline{u^2(d)} \Big|_{\phi=0}}{(1 + \phi)^2}, \quad \phi = \frac{V_d}{V_l} \quad (4.11)$$

En este trabajo se utilizaron los modelos de ruptura-coalescencia desarrollados por Alvarez y otros (Alvarez et. al., 1988), en los cuales la presencia de la segunda fase se considera de manera similar que en la ecuación anterior y en los que el efecto variante de la viscosidad se incluye como barreras energéticas en el caso de ruptura y como tiempos de flujo viscoso en el caso de coalescencia.

4.1.4 Rompimiento y Coalescencia de Gotas.

El comportamiento de dispersiones líquido-líquido en tanques agitados en condiciones de flujo turbulento es de especial interés. Si dos líquidos inmiscibles se agitan, se forma una dispersión en la cual ocurren ruptura y coalescencia de gotas en forma simultánea. Si la agitación se prolonga por tiempo suficiente, se obtiene un equilibrio dinámico entre ruptura y coalescencia. El tamaño promedio de las gotas en equilibrio dependerá de las condiciones de agitación, las cuales afectan la dispersión de varias formas:

- (a) las gotas se romperán en regiones de alto esfuerzo cortante, cerca de las hojas del agitador;
- (b) la velocidad turbulenta y las variaciones de presión en la superficie de una sola gota pueden causar ruptura;
- (c) el flujo turbulento puede acelerar o disminuir la coalescencia de gotas.

En una dispersión real, los tres fenómenos ocurren simultáneamente. La ruptura en regiones de alto esfuerzo cortante es importante en dispersiones muy diluidas, en las cuales la coalescencia es despreciable. En los casos en que la coalescencia es importante, la influencia del flujo

turbulento local en el estado de equilibrio de la dispersión puede ser predominante.

Los fenómenos mencionados en (b) y (c) se dan en una microescala y el tamaño medio de partícula estará determinado por lo que ocurra en un volumen de fluido muy pequeño, alrededor de una gota individual. Por lo tanto, la influencia directa de el flujo de escala grande puede ser comparativamente pequeña. Kolmogoroff, como se indicó en la sección anterior, postuló la hipótesis de que si el número de Reynolds es grande, las propiedades estadísticas del campo de flujo en un volumen de líquido muy pequeño pueden estimarse a partir del concepto de isotropía local.

Considérese un volumen pequeño de fluido en el cual la turbulencia es localmente isotrópica. Cualquier gota en este volumen estará expuesta a fuerzas inerciales debido a las fluctuaciones de velocidad y fuerzas viscosas. Si la gota es mucho mayor que la microescala η , las fuerzas viscosas se pueden despreciar. En este caso la gota oscilará con el líquido que la rodea, alrededor de su forma esférica de equilibrio, siempre que las densidades y viscosidades de ambos líquidos no sean muy diferentes. Si las deformaciones son grandes, las gotas se volverán inestables y se romperán en dos o más fragmentos. Pero para volverse inestables, la energía cinética de las oscilaciones debe ser suficiente como para proporcionar la ganancia de energía superficial asociada a la ruptura. Para el caso de líquidos poco viscosos y de dispersiones diluidas, el tamaño promedio de partícula se puede obtener a partir de la conocida teoría del número de Weber. Si las fuerzas viscosas son considerables (tensión interfacial pequeña o viscosidad alta), llegando a ser más importantes que los efectos inerciales, se puede aplicar la ecuación de Taylor para ruptura, con las restricciones ya señaladas. (Shinnar, 1961).

En una dispersión agitada, la rapidez de coalescencia de gotas puede acelerarse o retardarse por medio de turbulencia, dependiendo de las propiedades físicas de los constituyentes del sistema.

Las fluctuaciones de velocidad incrementan la rapidez de colisiones entre gotas e incrementan, por lo tanto, la oportunidad de coalescencia. Sin embargo, es bien sabido que sólo una pequeña fracción de las colisiones originan coalescencia. Ello se debe a que una capa delgada de líquido, atrapada entre dos gotas que colisionan, actúa como un cojín elástico y puede ocasionar que las gotas se separen. Si las gotas se adhieren, el espesor de la capa que las separa disminuirá gradualmente debido a un fenómeno de difusión. Cuando la capa ha adelgazado lo suficiente, la frontera entre las dos gotas puede colapsarse. No obstante, las fluctuaciones de velocidad turbulenta pueden proporcionar suficiente energía a las gotas como para separarlas, antes de que se haya dado la coalescencia. Este efecto puede aumentarse si se incrementa de manera artificial el tiempo de drenado; una forma de lograr esto es añadiendo un coloide protector a la dispersión. Claro que la coalescencia se dará rápidamente si se detiene la agitación.

La efectividad en la prevención de coalescencia depende del diámetro de partícula, ya que las fuerzas de adhesión y las inerciales son funciones de éste. El diámetro mínimo para el cual la energía debida a fluctuaciones de velocidad es igual a la energía de adhesión, depende de la intensidad de agitación y de las propiedades físicas de los constituyentes.

La agitación mecánica somete a las gotas de monómero a un arrastre viscoso que provoca una elongación hasta adquirir una forma de hilo y una posterior degeneración en gotas más pequeñas. Simultáneamente, a través del fenómeno inverso de coalescencia, las gotas tienden a regresar a la forma original; esto es, a formar un aglomerado de monómero. En una suspensión mecánica simple (una suspensión estabilizada únicamente por agitación), bajo una rapidez total de corte constante, el equilibrio dinámico se alcanza rápidamente. Los agregados de gotas, las cuales permanecen unidas debido a ligeras fuerzas residuales sin estar fundidas, tienden a dispersarse bajo la acción del esfuerzo quebrantador de un sistema agitado. La defloculación de estos agregados se puede

lograr también con el uso de agentes de actividad superficial. Con el progreso de la reacción y el incremento de viscosidad que acompaña el avance de ésta, se da una gran resistencia a la deformación ocasionada por el arrastre viscoso, pero al mismo tiempo se da una mayor tendencia de agregación a través de los choques entre gotas vecinas. Este último fenómeno se puede disminuir con la acción del agente de suspensión, el cual se adsorbe en la superficie de la gota, formando una capa protectora. (Winslow y Matreyec, 1951)

Cabe mencionar que el fenómeno de ruptura-coalescencia de gotas en una polimerización en suspensión resulta complicado, en su formulación matemática, debido al aumento de la viscosidad con el avance de reacción.

Un concepto importante para el entendimiento y control del proceso de polimerización en suspensión es el de "Punto de Identificación de Partícula" (PIP). Este punto es grado de conversión (porcentaje) después del cual las partículas mantienen su "identidad" por el resto de la polimerización; es decir, cuando ya no cambios perceptibles en la distribución de tamaños de partícula. (Merz, 1960).

Merz (Merz, 1960) encontró que para la polimerización en suspensión de estireno usando alcohol polivinílico y una sal sódica de un ácido alquil-aril-sulfónico como agente de suspensión y peróxido de benzoilo como iniciador, a 95°C durante 10 horas y 120°C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno, el "PIP" se alcanzaba a una conversión aproximada de 50%; a un 25% de conversión la mitad de las partículas mantenían su identidad durante el resto de la polimerización.

4.2 MODELOS MATEMATICOS.

4.2.1 Balance de poblaciones.

Las ecuaciones de distribución de tamaños se aplican a cualquier sistema "creciente". El concepto de "tamaño", en un balance de poblaciones, se aplica a cualquier propiedad, dependiente de la posición, de la distribución de partículas que aumente o disminuya en el tiempo, de acuerdo con alguna ley física. (Randolph, 1964).

La distribución de tamaños de partícula en una polimerización en suspensión está determinada por la competencia entre los fenómenos de ruptura-coalescencia de gotas, así como contracción por la diferencia de densidades entre monómero y polímero. La expresión matemática que determina esta "competencia" es el balance de poblaciones, cuya expresión matemática es la siguiente (Randolph, 1964; Hulbert y Katz, 1964; Valentas et. al., 1966):

$$\frac{\partial f(u)}{\partial t} = r(u) \frac{\partial f(u)}{\partial u} + \int_u^{\infty} g(v) \nu(v) \beta(u, v) f(v) dv + N \int_0^{u/2} h(u-v, v) f(u-v) f(v) dv - N f(u) \int_0^{\infty} h(u, v) f(v) dv - [r'(u) + g(u)] f(u) \quad (4.12)$$

con la restricción de balance de masa:

$$N = \frac{\left[\frac{V_d}{V} \right]}{\int_0^{\infty} v f(v) dv} \quad (4.13)$$

La ecuación (4.12) muestra que la evolución de la DTP es el resultado de los fenómenos de coalescencia y ruptura de partículas. Para resolverla es necesario primero modelar todos los términos que hemos definido, tales como frecuencias fraccionarias de rompimiento y coalescencia (g y h ,

respectivamente), y las distribuciones ν y β . La tasa de ruptura $r(u)$ y su derivada $r'(u)$ se pueden obtener utilizando la expresión de la tasa de cambio de la conversión ($x =$ conversión) y escribiendo el volumen como función de la conversión.

$$r(u) = c \left[\frac{dx}{dt} (r(u) + u \frac{dr(u)}{du}) \right] \quad (4.14)$$

donde c es el factor de contracción volumétrica definido en el Capítulo 3.

4.2.2 Modelos de ruptura.

La deformación y ruptura de una gota en un flujo turbulento depende del tamaño de ésta, de la tensión interfacial, de la viscosidad de ambas fases, de la fracción de fase dispersa, del flujo local y de la energía local de disipación (Goualadglou y Tavlarides, 1977).

En un campo turbulento, una gota de diámetro d (o volumen $v = 4\pi d^3/3$) está expuesta al bombardeo energético por parte del espectro de remolinos disipativos. Los remolinos cuya escala de longitud es mayor que "d" sólo acarrearán la gota, mientras que los remolinos con escala menor sólo logran hacerla oscilar. Si suponemos que una consecuencia de este bombardeo es la adquisición por parte de la gota de la energía de los remolinos disipativos de tamaño d , y que el adquirir la energía necesaria para romperse no asegura que el evento se de, a menos que el tiempo disponible para la ruptura, t_b , sea mayor o igual que el tiempo característico de flujo de la gota, t_v , entonces la tasa de rompimiento se puede visualizar como:

$$G(u) = g(u) N r(u) \quad (4.15)$$

En su tesis, Valadez (Valadez, 1988) propone que la frecuencia de rompimiento es proporcional a:

$$g(u) \propto w \lambda_r \eta_r \quad (4.16)$$

donde λ_r es la fracción de gotas susceptibles de romperse por contar con la energía suficiente, η_r es la fracción de gotas susceptibles de romperse por tener tiempos de deformación menores al tiempo característico de ruptura y w_r es la frecuencia de rompimiento asociada con el tiempo de vida media de los remolinos disipativos de tamaño $d = u^{1/3}$ (u = volumen de gota).

Asimismo, propone que λ_r es equivalente a la fracción de remolinos cuyo contenido de energía es mayor o igual a la necesaria para romper la gota; es decir:

$$\lambda_r = \exp \left[- \frac{E_c}{\bar{E}_c} \right] \quad (4.17)$$

donde

$$E_c = E_s + E_o + E_v$$

E_s : energía de cohesión superficial.

E_o : energía asociada al esfuerzo de cedencia para vencer la resistencia al flujo de la gota.

E_v : energía asociada al trabajo necesario para la elongación de la gota.

La energía disponible, \bar{E}_c , es del orden de:

$$\bar{E}_c \propto u^{1/3} \tau_c \quad (4.18)$$

donde τ_c es la energía turbulenta por unidad de volumen o la fuerza por unidad de área que actúa sobre la gota de tamaño $u^{1/3}$.

De acuerdo con Valadez, la eficiencia por tiempos es de la forma:

$$\eta_r = \exp \left[- \frac{t_v}{t_b} \right] \quad (4.19)$$

donde:

$$t_b \propto u^{2/3} \epsilon^{-1/3} \quad (4.20)$$

$$t_v \propto (3n + 1) \left[\frac{1}{\gamma_0} \right]^{\frac{n-1}{n}} \left[\frac{2 \gamma_0}{\rho_c M^2 (u^{1/3} + v^{1/3})} \right]^{\frac{1}{n}} \left[\frac{(u^{1/3} v^{1/3})^{1/2}}{u^{1/3} + v^{1/3}} \right]^{\frac{n+1}{n}} \quad (4.21)$$

son tiempos disponibles para ruptura y de relajamiento viscoso, respectivamente.

Por otro lado, se tiene que:

$$w_r = \frac{1}{t_v} \quad (4.22)$$

Sustituyendo las expresiones adecuadas, de acuerdo al trabajo de Valdez, para las energías de la ecuación (4.17) y los tiempos de las ecuaciones (4.19) y (4.22), para lo cual se aplican entre otras suposiciones la de isotropía local para calcular τ_c y las mencionadas en la sección 4.1.1 para calcular t_v , se llega a la siguiente expresión para la tasa de ruptura (donde se ha escrito el volumen de gota en función de su diámetro, y):

$$g(u(y)) = c_1 \exp \left[-(1+\phi)^2 \left[c_2 \left(\frac{D}{y} \right)^{5/3} \frac{1}{We} + c_3 \left(\frac{D}{y} \right)^{2/3} \frac{1}{Re} + c_4 \left(\frac{D}{y} \right)^{4/3} \frac{1}{1+\phi} \frac{\left(\frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{1/2}}{Re_d} + c_5 \frac{1}{1+\phi} \left(\frac{D}{y} \right)^{4/3} \frac{1}{Re_d} \right] \right] \left(\frac{D}{y} \right)^{2/3} \frac{M}{1+\phi} \quad (4.23)$$

en donde:

$$Re = \frac{\rho_c M^2 D^2}{\tau_0}$$

$$Re_d = \frac{\rho_c M D^2}{\mu}$$

$$We = \frac{\rho_c M^2 D^3}{\sigma}$$

son los números de Reynolds modificados y el número de Weber, respectivamente.

4.2.3 Modelos de Coalescencia.

Se sabe que la frecuencia de colisiones entre pares de partículas de volúmenes "u" y "v", cuyos diámetros respectivos son "y" y "z", por unidad de tiempo y por unidad de volumen de fase continua es (Abrahamson, 1975):

$$\omega_c(y,z) = c_c (y^2+z^2) (y^{2/3}+z^{2/3})^{1/2} \frac{MD^{2/3}}{1+\phi} \quad (4.24)$$

De manera similar a la estimación de la tasa de ruptura, requerimos evaluar las eficiencias energéticas y temporales de coalescencia. La energía disponible para coalescencia se obtiene a partir de la masa y velocidad reducidas de un par de gotas; es decir:

$$E_c \propto \left[\frac{y^3 z^3}{y^3+z^3} \right] \cdot \rho_d \frac{x^{2/3} M^2 D^{4/3}}{(1+\phi)^2} \cdot (y+z)^{2/3} \quad (4.25)$$

la barrera energética para coalescencia asume la forma :

$$e_c \propto c_p (z^3+y^3) \tau_0 + c_{10} \sigma (z^2+y^2) \quad (4.26)$$

donde los términos de la derecha corresponden al esfuerzo de cedencia y a la tensión interfacial, respectivamente.

El tiempo disponible para la coalescencia es proporcional al tiempo de fluctuación de un remolino de un tamaño correspondiente a la suma de los tamaños de las gotas:

$$T_c \propto \frac{(z+y)^{2/3}}{x^{2/3} MD^{2/3}} \quad (4.27)$$

El tiempo requerido para completar la deformación se escoge como el más grande entre los tiempos necesarios para : i) drenar la película de fluido (y de agente de suspensión) entre las gotas y ii) alcanzar deformación.

El tiempo de drenado de fluido está dado por (Goualoglou y Tavlarides, 1977):

$$t_s \propto \frac{\mu_c \rho_c x^{2/3} M^2 D^{4/3}}{\sigma^2} (z+y)^{2/3} \frac{(zy)^4}{(z+y)^4} \left[\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} \right] \quad (4.28)$$

mientras que el tiempo para alcanzar deformación es:

$$t_d \propto \frac{8D^{2/3} (1+\phi)^2}{Re_d M} \frac{zy}{(z+y)^{5/3}} \quad (4.29)$$

La tasa efectiva de coalescencia se obtiene multiplicando la frecuencia de colisiones por las eficiencias energéticas y temporales, lo que conduce a:

$$\omega_c \exp(-e_c/E_c) \exp(-t_c/T_c) \quad \text{con } t_c = \text{Máx}(t_s, t_d)$$

(4.30)

o, en forma desarrollada e introduciendo las constantes de proporcionalidad correspondientes a la eficiencia temporal:

$$h(z,y) = c_d (y^2+z^2) (y^{2/3}+z^{2/3})^{1/2} \frac{MD^{2/3}}{1+\phi} \exp \left\{ c_d \frac{(z^3+y^3)^2}{(yz)^3 (y+z)^{2/3}} \frac{\rho_c}{\rho_d} \frac{(1+\phi)^2}{Re} D^{2/3} + c_{10} \frac{(z^2+y^2)(z^3+y^3)}{y^3 z^3 (y+z)^{2/3}} \frac{\rho_c}{\rho_d} \frac{1}{We} (1+\phi)^2 D^{5/3} \right\} \exp [\text{Max}(c_7 \tau_1, c_8 \tau_2)] \quad (4.31)$$

donde:

$$\tau_1 = \frac{t_s}{T_c} = x^{4/3} \frac{\mu_c \rho_c M^3 D^2}{\sigma^2} \frac{(zy)^4}{(z+y)^4} \quad (4.32)$$

$$\tau_2 = \frac{t_d}{T_c} = 8x^{2/3} \frac{(1+\phi)^2}{Re_d} \frac{D^{4/3} zy}{(z+y)^{10/3}} \quad (4.33)$$

NOMENCLATURA

La nomenclatura empleada en este capítulo es la siguiente:

- $c_1 - c_{10}$: constantes de proporcionalidad en funciones de coalescencia-ruptura.
- D : diámetro del agitador.
- e : * energía necesaria para un evento (barrera energética).
- E : * energía disponible para un evento.
- $f(u)$: función de densidad de distribución en número de las partículas de volumen u.
- $g(u)$: fracción de partículas de volumen u que se rompen por unidad de tiempo.
- h_o, h : espesores de la película de fluido que separa a las gotas, en el tiempo de contacto inicial y al tiempo en que se da la ruptura espontánea de dicha película, respectivamente.
- $h(u,v)$: fracción de colisiones entre parejas de partículas de volúmenes u-v que resultan en coalescencia, del número de posibles colisiones ($Nf(u)Nf(v)$), por unidad de tiempo.
- k : número de onda.
- L : escala de flujo principal.
- M : concentración de monómero (ecuación 4.4).
- M : revoluciones por segundo del agitador.
- \bar{M}_v : peso molecular peso promedio.
- n : coeficiente de plasticidad.
- n_o : coeficiente de plasticidad del monómero.
- n_p : coeficiente de plasticidad del polímero.
- N : número de partículas por unidad de volumen de fase continua.
- $r(u)$: tasa de contracción volumétrica en tiempo de las partículas de volumen u.
- R : constante universal de los gases.
- Re, Re_d : números de Reynolds.

RPM	: revoluciones por minuto de agitación.
t	: * tiempo requerido para un evento.
T	: temperatura.
T	: diámetro del tanque.
T	: * tiempo disponible para un evento.
u,v	: volúmenes de gotas.
u	: escala de velocidad o velocidad.
V	: velocidad.
V	: * volumen de una fase.
w	: conversión.
We	: número de Weber.
y,z	: diámetros de gotas.

* símbolos usados con algún subíndice

símbolos griegos

$\beta(u,v)$: densidad de distribución en número de las gotas hijas (u) por el rompimiento de una de tamaño v.
δ	: D/T
Δv	: diferencia de velocidad en una deformación de gota.
$\dot{\gamma}$: tasa de corte.
γ	: H/T
ϵ	: factor de contracción volumétrica por avance de reacción o energía disipada por unidad de masa y de tiempo.
η	: escala de longitud.
ϕ	: fracción volumen de fase dispersa.
κ	: $(4N_p \delta^3) / (\gamma \Pi)$
λ	: longitud de onda.
μ	: viscosidad o media de una distribución.
ν	: viscosidad cinemática.
$\nu(u)$: número de gotas hijas por rompimiento de una de volumen u.
ρ	: * densidad.

- σ : tensión superficial o desviación estándar de una distribución.
- τ : esfuerzo cortante.
- T : * tiempo adimensional.
- T_0 : esfuerzo de cedencia o esfuerzo cortante acorte cero.
- ω : frecuencia de fluctuaciones turbulentas o de colisiones.

* símbolos usados con algún subíndice
subíndices

- b, r : ruptura.
- c : continua o coalescencia.
- d : dispersa o drenado.
- s : deformación.
- v : relajamiento viscoso.

CAPITULO 5. IMPREGNACION DE PERLAS CON AGENTE NEUMATOGENO.

5.1 DESCRIPCION CUALITATIVA DEL FENOMENO DE IMPREGNACION DE PERLAS CON AGENTE NEUMATOGENO.

El fenómeno de impregnación de perlas con agente neumatógeno no ha sido estudiado con profundidad; es decir, no se conoce a ciencia cierta el mecanismo por medio del cual el agente neumatógeno penetra al interior de las perlas de poliestireno. Se maneja la idea intuitiva de que se lleva a cabo por medio de un fenómeno de difusión. Algunas evidencias experimentales, tales como análisis del contenido de agua de las perlas de poliestireno y fotos de cortes hemisféricos de éstas, hacen pensar que puede existir un cierto grado de porosidad, aunque el mecanismo de reacción y las condiciones en que se lleva a cabo la reacción no apoyan esta idea. Si se pudiera considerar a las perlas como porosas, al menos parcialmente, el fenómeno de impregnación podría darse por medio de una difusión de agente neumatógeno en el agua contenida en los poros o la que hubiera podido quedar atrapada en el interior de la perla.

Se descartó la situación de una difusión de neumatógeno hacia el agua contenida en los poros de la perla, si es que se pudiera considerar porosa, debido a que la solubilidad de agente neumatógeno (pentano) en agua a la temperatura de impregnación, cuyo valor es de 0.00006 moles de pentano por mol de solución (API, 1968), es muy baja; se sabe, de datos experimentales (Alcayde, 1988), que el contenido total de pentano en las perlas de poliestireno es varios órdenes de magnitud mayor que el contenido total que se podría alcanzar suponiendo difusión total de pentano en agua a una concentración de equilibrio. Además, el valor del coeficiente de difusión del pentano en agua es del orden de 1.0×10^{-5} cm^2/s (REID, et. al, 1987), el cual es muy alto como para explicar los altos tiempos de impregnación.

Para los propósitos de este trabajo se supuso, por

simplicidad de los modelos resultantes, que el mecanismo de impregnación corresponde al de una difusión de un líquido puro en otro líquido. Esto implica suponer que las perlas de poliestireno se rodean de una capa de agente neumatógeno libre de agua, manteniendo un espesor tal que se pueda afirmar que la concentración de agente neumatógeno en la superficie de la perla es la "solubilidad de éste en poliestireno"; esta situación no está muy alejada de la realidad, ya que la cantidad de agente neumatógeno cargada a los reactores de polimerización excede en mucho la solubilidad de éste en agua, además de utilizar un agente tensoactivo que permite emulsionarlo.

Hay otros factores que apoyan la selección del mecanismo de impregnación utilizado en este trabajo. En la literatura sobre polímeros se menciona como un método de impregnación de plásticos con agentes neumatógenos gaseosos introducidos a presión, situación que corresponde a nuestro problema, es la impregnación directa en el polímero final (conversión de monómero final) por medio de un mezclado del agente neumatógeno con el polímero fundido (Harper, 1975), lo cual implica solubilidad del agente neumatógeno en el polímero en cuestión.

Los siguientes párrafos de esta sección están orientados a explicar la forma de medir la solubilidad de un polímero en solventes orgánicos y determinar cuantitativamente si tanto el estireno como su polímero, poliestireno, son solubles en el agente neumatógeno de uso común en la producción de poliestireno expansible. (En la literatura se menciona que el agente neumatógeno más común para la formación de espumas de poliestireno es el n-pentano (Harper, 1975; Bishop, 1971), por lo que la discusión siguiente se centra en determinar la solubilidad de estireno y poliestireno en n-pentano).

El proceso de disolución de un polímero en un solvente está gobernado por la ecuación de energía libre:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

donde ΔF = cambio de energía libre de Gibbs; ΔH = entalpía de mezclado; T = temperatura absoluta; ΔS = entropía de mezclado. Un valor de ΔF negativo indica que el proceso se da en forma espontánea.

Dado que la disolución de un polímero se relaciona siempre con un gran incremento de entropía, la magnitud del calor de mezclado, ΔH , es el factor decisivo en la determinación del signo del cambio de energía libre de Gibbs. Se ha propuesto (Brandrup; 1975) que:

$$\Delta H_m = V_m \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2$$

donde ΔH_m = calor total de mezclado; V_m = volumen total de mezcla; ΔE = energía de vaporización del componente 1 ó 2; V = volumen molar del componente 1 ó 2; ϕ = fracción volumétrica del componente 1, o el 2, en la mezcla.

La expresión $(\Delta E/V)$ es la energía de vaporización por centímetro cúbico, la cual ha sido descrita con frecuencia como la "presión interna" o la "densidad de energía cohesiva".

Si se rearrregla la ecuación anterior de la forma:

$$\frac{\Delta H_m}{V_1 \phi_1 \phi_2} = \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2$$

puede apreciarse que el calor de mezclado por centímetro cúbico, a una concentración dada, es igual al cuadrado de la diferencia entre las raíces cuadradas de las densidades de energía cohesivas de los componentes. Resulta conveniente asignar a esta cantidad con un símbolo especial, δ . Es decir:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2}$$

donde ΔE es la energía de vaporización de un gas a presión cero; es decir, a una separación infinita de las moléculas. Las unidades de δ son $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ [$2.046 \times 10^9 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$].

Se puede apreciar de las ecuaciones anteriores que el calor de mezclado de las dos sustancias depende de $(\delta_1 - \delta_2)^2$. Si la magnitud del calor de mezclado no es lo suficientemente grande como para evitar el mezclado, entonces el término $(\delta_1 - \delta_2)^2$ tiene que ser relativamente pequeño. De hecho, si $(\delta_1 - \delta_2)^2 = 0$, se puede tener la certeza de que habrá disolución de los componentes, debido al factor de entropía. A medida que esta expresión se aproxima a cero, $\delta_1 \rightarrow \delta_2$. Esto es equivalente a decir que si los valores de δ de las dos sustancias son casi iguales, las sustancias serán miscibles entre sí. Es por ello que se usa el valor de δ como un parámetro de solubilidad. (Brandrup, 1975).

No se hicieron suposiciones acerca de polaridad, solvatación o asociación al derivar la expresión del parámetro de solubilidad. Este gobierna únicamente el calor de mezclado de líquidos o polímeros amorfos. De acuerdo con esta teoría se puede esperar que un polímero no cristalino sea disuelto en un solvente, cuyo valor de δ sea similar, sin necesidad de que haya solvatación, similitud o asociación química, o alguna fuerza intermolecular especialmente dirigida. El gran cambio de entropía, posible con polímeros, es suficiente para que se de la disolución.

El parámetro de solubilidad de un solvente es una cantidad factible de calcular. Para el caso de polímeros no se puede determinar directamente, ya que éstos no se pueden vaporizar sin que se descompongan. No obstante, es posible determinarlo indirectamente a partir de otras propiedades termodinámicas. (Brandrup, 1975). Se define, de todo lo anterior, al parámetro de solubilidad de un polímero como el mismo que el de un solvente en el cual el polímero se mezclará (a) en todas proporciones, (b) sin cambio de calor, (c) sin cambio de volumen y (d) sin reacción química o asociación especial alguna.

Los valores de δ para n-pentano, estireno y poliestireno son (Brandrup, 1975):

δ_{n-c_5}	= 7.0 (cal/cm ³) ^{1/2}
δ_{estireno}	= 9.3 (cal/cm ³) ^{1/2}
$\delta_{\text{poliestireno}}$	= 8 a 10.6 (cal/cm ³) ^{1/2}

Como puede apreciarse, los valores de δ son similares para los tres componentes involucrados en la impregnación de poliestireno con agente neumatógeno (estireno residual que podría permanecer en las perlas, poliestireno producto de la polimerización y n-pentano a presión introducido al final de ésta). Considerando los altos valores del cambio de entropía de mezclado, puede tenerse la seguridad de que tanto el estireno como el poliestireno son solubles en n-pentano, lo cual justifica en cierta manera el mecanismo de impregnación propuesto para este trabajo.

5.2 MODELO MATEMATICO.

Si se considera que sólo se presenta difusión radial, la ecuación de difusión, proveniente de realizar un balance de masa en una cáscara de esfera (ver figura 5.1) y tomando el límite cuando el espesor de la misma tiende a cero, toma la forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D^* (T, u, \zeta) r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right] \quad (5.1)$$

con las condiciones a la frontera:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0, \quad r=0 \quad (5.2)$$

donde:

u = concentración de agente neumatógeno.

(mol/cm³).

u^* = solubilidad máxima de neumatógeno en poliestireno

(mol/cm³).

$$u^* = u^*(T, P, \xi)$$

T = temperatura, °C

P = presión, psia.

R = radio de la perla.

ξ = conversión de estireno.

D^* = coef. de difusión pentano-poliestireno, (cm²/s).

Si se deriva la expresión entre paréntesis cuadrados de ecuación (5.1), se obtiene:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D^* \left[\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right] + D \left[\frac{\partial u}{\partial r} \right]^2 \quad (5.3)$$

donde:

$$D^* = D^*(T, u, \xi)$$

$$D = \frac{\partial D^*}{\partial u}$$

Si se considera que el coeficiente de difusión es independiente de la concentración de neumatógeno, la expresión (5.3) se reduce a:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D^* \left[\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right] \quad (5.4)$$

Introduciendo la variable $w = ur$, la ecuación (5.4) adopta la siguiente forma:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \quad (5.5)$$

Para el caso de difusión en estado no-estacionario con concentración superficial de neumatógeno constante y distribución inicial dada, las condiciones a la frontera asociadas a la ecuación (5.5) son:

$$\begin{aligned}
 w &= 0 & \text{en } r=0 & \text{ para } t > 0 \\
 w &= au & \text{en } r=a & \text{ para } t > 0 \\
 w &= f(r) & \text{a } t=0 & \text{ en } 0 \leq r < a
 \end{aligned}
 \tag{5.6}$$

donde:

a = radio de la perla.

$f(r)$ = perfil de concentración inicial en el interior de la perla.

La ecuación (5.5) puede ser resuelta aplicando el método de separación de variables, el cual conduce a dos ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden. Una de ellas tiene solución analítica simple y la otra, de coeficientes variables, se puede resolver aplicando el método de Frobenius.

CAPITULO 6. SOLUCION DE LOS MODELOS MATEMATICOS SELECCIONADOS.

6.1 SOLUCION DEL SISTEMA DE ECUACIONES DIFERENCIALES QUE MODELA LA CINETICA DE POLIMERIZACION Y LA DPM.

El sistema de ecuaciones diferenciales utilizado para ajustar los parámetros del modelo de Chiu et. al. a los datos experimentales de conversión contra tiempo, usando el método de Marquardt descrito en el Anexo 1, fue el formado por las ecuaciones diferenciales (3.11), (3.13) y (3.19), acopladas a la ecuación algebraica (3.22), la cual adopta la forma de un polinomio cúbico en λ_0 al sustituir k_t por su valor de acuerdo con el modelo de Chiu (ecuación (3.9)). El método numérico utilizado en esta etapa de ajuste fue un Runge-Kutta de cuarto orden, con un tamaño de paso de cinco segundos (se hizo un análisis de la variación de la conversión predicha por el modelo cinético con el tamaño de paso y se encontró que dicho valor de cinco segundos era adecuado, ya que daba una precisión, en todos los puntos correspondientes a los tiempos en que se tenían datos experimentales, de una milésima de conversión, aproximadamente). Los parámetros del modelo de Chiu ajustados a los datos experimentales de conversión con la metodología de Marquardt, fueron $A(T)$, $B(T)$, $e_p(T)$ y $e_i(I_0, T)$.

Una vez que se tenían los parámetros ajustados según la temperatura y concentración de iniciador a la que se realizaron los experimentos, se resolvía el sistema de ecuaciones algebraico diferenciales formado por las ecuaciones (3.11), (3.13), (3.19) y (3.22) a (3.32), para generar los valores simulados de conversión contra tiempo y pesos moleculares número y peso contra conversión, a las condiciones de T e I_0 usadas en el ajuste. El método numérico usado en esta segunda etapa era una combinación de un Runge-Kutta de cuarto orden con uno de quinto orden. Este método estima el error obtenido entre ambos (la diferencia de

los valores integrados de las variables dependientes en el tiempo de integración de que se trate) y si es mayor que una tolerancia previamente especificada (en nuestro caso se dio una tolerancia de 5% de diferencia), realiza un cambio en el tamaño de paso inicial, el cual fue, para todos los casos, de 0.2 segundos. El procedimiento anterior se ilustra en forma de diagrama de flujo en la figura 6.1.

6.2 SOLUCION DEL BALANCE DE POBLACIONES.

Para resolver el balance de poblaciones y poder obtener la DTP de las perlas de poliestireno, se supuso estado cuasi-estacionario en la dinámica de cambio de la función de distribución de tamaños de partícula. Esta suposición está fundamentada en la evidencia experimental de que la rapidez de cambio de la DTP es mucho mayor que la rapidez de conversión de estireno a poliestireno (Valadez, 1988).

Si no se hiciera la suposición de estado cuasi-estacionario, se tendría que resolver un sistema de ecuaciones diferenciales acoplado a una ecuación integro-diferencial. Es decir, para cada paso de integración habría que calcular la viscosidad de la fase dispersa, en función de la conversión, necesaria para evaluar el lado derecho de la ecuación (4.12) en los puntos de colocación generados con un polinomio ortogonal (en caso de utilizar el método de colocación generalizada) o puntos "fijos", en caso de utilizar el método de colocación con "splines" (en realidad lo que sería fijo es la relación distancia entre puntos de colocación a factor de escalación; los puntos como tales, en unidades de volumen, se irían desplazando hacia mayor volumen, de acuerdo con el factor de escalación). El sistema de ecuaciones diferenciales que describen la cinética, acoplado al sistema de N ecuaciones diferenciales que definen el valor de la función de DTP en cada punto de colocación, sería muy probablemente un sistema rígido que consumiría demasiado tiempo de cómputo en su solución.

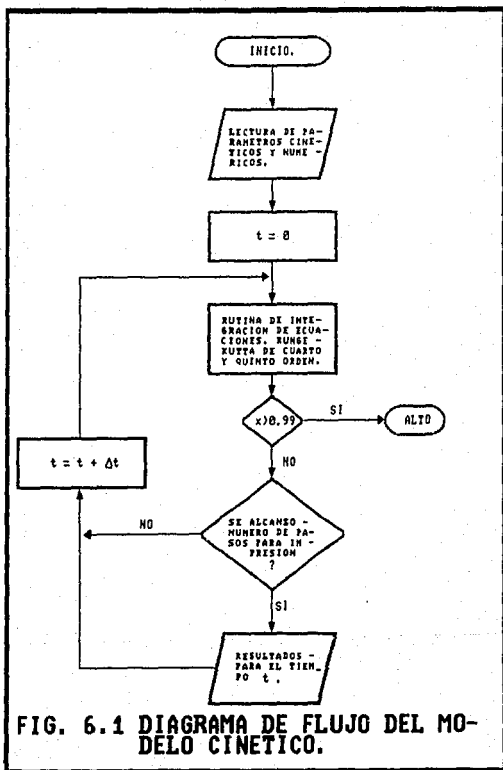


FIG. 6.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL MODELO CINETICO.

numérica. Este sistema es de la forma:

$$\frac{dx}{dt} = g(x, \lambda_0, I_j, V) \quad (6.1)$$

$$\frac{dI_j}{dt} = g(x, \lambda_0, I_j, V) \quad (6.2)$$

$$\frac{dV}{dt} = g(x, \lambda_0, I_j, V) \quad (6.3)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = g(x, \lambda_0, I_j, V) \quad (6.4)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = g(x, \lambda_0, I_j, V) \quad (6.5)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = g(x, \lambda_0, I_j, V) \quad (6.6)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = g(x, \lambda_0, I_j, V) \quad (6.7)$$

$$\lambda_0(x, V, k_t) = 0 \quad (6.8)$$

$$\lambda_1(x, V, k_t) = 0 \quad (6.9)$$

$$\lambda_2(x, V, k_t) = 0 \quad (6.10)$$

$$\lambda_3(x, V, k_t) = 0 \quad (6.11)$$

$$\frac{dc_{ii}}{dt} = g_i(x, \lambda_0, V, I_j, c_{im}) \quad (6.12)$$

donde:

$j = 1, 2, \dots$, número de iniciadores

$i = 1, 2, \dots, N$; $N = N_1 + N_0 + N_2$ (puntos de colocación)

$m = 1, 2, \dots, N$

$c_{ii} = f_i$

f_i = función de distribución de tamaños de partícula evaluada en el punto de colocación i

La suposición de estado quasi-estacionario en la DTP permite desacoplar las ecuaciones (6.1) a (6.11) de las N ecuaciones (6.12). El único nexo entre las dos ecuaciones es la conversión (representada en las ecuaciones (6.12) a través de la viscosidad); es decir, es posible determinar la DTP para un tiempo dado, conociendo la conversión a dicho tiempo; esto se logra de la integración por separado de las

ecuaciones (6.1) a (6.11). Usualmente se determina la DTP de congelamiento; es decir, la DTP final.

Si se adopta la suposición de estado cuasi-estacionario en la DTP, la ecuación integro-diferencial (4.12) se reduce a una ecuación integral de la forma:

$$\int_u^{\infty} g(v) \nu(v) \beta(u, v) f(v) dv + N \int_u^{u/2} h(u-v, v) f(u-v) f(v) dv - g(u) f(u) - N f(u) \int_u^{\infty} h(u, v) f(v) dv = 0 \quad (6.13)$$

la cual sigue siendo complicada, dado que los límites de las integrales son variables, no se conoce la forma explícita de $f(u)$ y a las expresiones poco simples para $g(u)$ y $h(u, v)$, descritas en el capítulo IV.

Una vez puntualizado lo anterior, las siguientes subsecciones se enfocarán a describir las distintas técnicas numéricas que se utilizaron para tratar de resolver la ecuación de balance de poblaciones bajo suposición de estado cuasi-estacionario.

6.2.1 Solución por optimización de los parámetros α y β de una función de distribución tipo gamma.

Las curvas experimentales de distribución de tamaños de partícula de sistemas dispersos tienen una forma sesgada a la izquierda, con origen en cero, lo cual las asemeja a la forma típica de una función de distribución tipo gamma. Es por ello que el primer intento por resolver el balance de poblaciones en estado cuasi-estacionario se basó en la suposición de que la función de DTP era una función de distribución tipo gamma, cuyos parámetros α y β deberían ser tales que la integral de cuadrados de residuos fuera mínima. En términos matemáticos el problema era de la forma:

$$\begin{array}{l} \min F(\alpha, \beta) \\ \text{s.a.q} \quad \beta \neq 0 \end{array}$$

siendo

$$F(\alpha, \beta) = \int_0^{\infty} \left[\int_u^{\infty} g(v) \nu(v) \beta(u, v) f(v) dv + N \int_0^{u/2} h(u-v, v) f(u-v) f(v) dv - g(u) f(u) - N f(u) \int_0^{\infty} h(u, v) f(v) dv \right]^2 du \quad (6.14)$$

$$f(u) = \frac{u^{\alpha} \exp\left[-\frac{u}{\beta}\right]}{\beta^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1)}; \quad \mu = \beta(\alpha+1); \quad \sigma^2 = \beta^2(\alpha+1) \quad (6.15)$$

Para encontrar el mínimo, se requiere que las derivadas parciales de $F(\alpha, \beta)$ respecto a α y β sean cero; es decir:

$$\frac{\partial F(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} = 0 \quad (6.16)$$

$$\frac{\partial F(\alpha, \beta)}{\partial \beta} = 0 \quad (6.17)$$

La estrategia numérica consistía en aproximar (6.16) y (6.17) como diferencias:

$$F_1 = \frac{\partial F(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} \approx \frac{F(\alpha + \Delta\alpha, \beta) - F(\alpha, \beta)}{\Delta\alpha} = 0 \quad (6.18)$$

$$F_2 = \frac{\partial F(\alpha, \beta)}{\partial \beta} \approx \frac{F(\alpha, \beta + \Delta\beta) - F(\alpha, \beta)}{\Delta\beta} = 0 \quad (6.19)$$

y resolver el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales formado con las ecuaciones (6.18) y (6.19) para α y β .

Esta técnica resultó inadecuada, dado que se consumía demasiado tiempo de cómputo (resultado de evaluar las integrales en forma numérica, lo complejo de los "kerneles" o argumentos de éstas y el hacerlo muchas veces, por cada iteración del programa que resolvía el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales) y la convergencia era muy lenta; de hecho, sólo se lograba obtener una convergencia adecuada

cuando se alimentaban como estimados de α y β los que reprodujeran las curvas resueltas con los métodos descritos en las siguientes subsecciones y el factor de escala usado en los mismos.

6.2.2 Solución empleando colocación w-ortogonal.

El método de colocación ortogonal se basa en la aproximación de la función solución de una ecuación diferencial o integral por medio de una base polinomial aproximante. Dicha base aproximante es, por lo general, una familia de polinomios interpolantes de Lagrange (para una descripción más detallada, ver la tesis de Valadez, 1988).

El método de colocación generalizada o colocación w-ortogonal es un método de colocación ortogonal en el que la función de ponderación, w , se genera en base a una solución simplificada de la ecuación original (en nuestro caso la función de ponderación es una función de distribución tipo gamma) y tiene la característica de realizar una relocalización constante de la malla de colocación de manera tal que ésta esté situada siempre en la zona del dominio más importante de la función solución (Valadez, 1988).

Esta técnica, al igual que la colocación ortogonal tradicional, es adecuada cuando la solución a aproximar es susceptible de ser aproximada con un polinomio global. De no ser éste el caso, es conveniente utilizar algún método que aproxime por tramos, como lo son los métodos de diferencias finitas o el de elemento finito.

La descripción e implementación numérica de este método se describen en el Anexo II, por lo que sólo se muestra en esta subsección un diagrama de flujo simplificado de su aplicación a nuestro problema (figura 6.2). Las limitaciones y ventajas encontrados en la aplicación de dicha técnica a la solución del balance de poblaciones para una polimerización en suspensión se discuten en el siguiente capítulo.

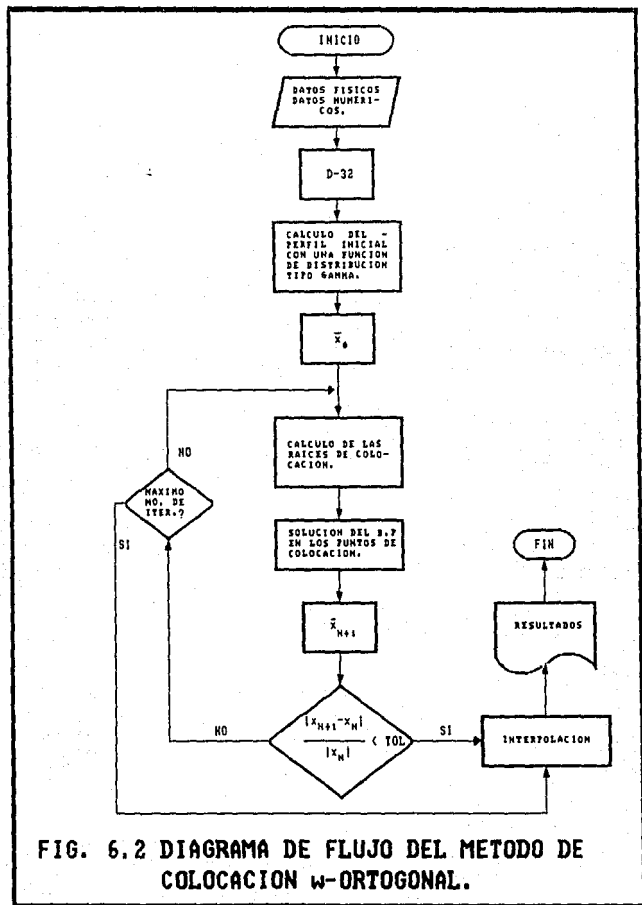


FIG. 6.2 DIAGRAMA DE FLUJO DEL METODO DE COLOCACION w -ORTOGONAL.

6.2.3 Solución empleando colocación con splines.

Dado que el método de colocación w-ortogonal aplicado a la obtención de la DTP para sistemas dispersos desarrollado e implementado por Valadez no había funcionado adecuadamente al incluir los modelos de ruptura-coalescencia desarrollados por Alvarez et. al. (Alvarez et. al., 1988), se aplicó un método de colocación con splines (Gelbard y Seinfeld, 1978) en forma paralela a la depuración y análisis que se hacía del programa de computadora desarrollado por Valadez. Como se obtuvo un buen comportamiento (se alcanzaban convergencias estrictas) con el método de colocación con splines, se dejó de lado, temporalmente, el método de colocación w-ortogonal; es por ello que todos los resultados presentados recientemente por Saldivar et. al. (Saldivar et. al., 1989) se obtuvieron aplicando el método de colocación con splines.

Posteriormente, y como parte del trabajo desarrollado en esta tesis, se retomó el método de colocación w-ortogonal, pudiendo reproducir la mayor parte de los resultados generados con el de colocación con splines. La comparación entre ambos métodos de toca en el siguiente capítulo.

Básicamente, en el método de colocación con splines se aproxima a la función desconocida (en este caso la función de distribución de tamaños de partícula) de una ecuación con polinomios cúbicos en tramos distintos. Se pide que la primera y segunda derivadas de los polinomios, respecto a la variable que determina dicha función (tamaño en una función de distribución), sean iguales a la primera y segunda derivadas, respectivamente, del siguiente tramo, lo cual asegura continuidad de la curva solución. En esta técnica los puntos de colocación son fijos. En el Anexo III se describe con más detalle la técnica de colocación con splines aplicada a la solución de ecuaciones integro-diferenciales. En la figura 6.3 se muestra un diagrama de flujo simplificado del programa de simulación utilizado para resolver el balance de poblaciones aplicando dicha técnica.

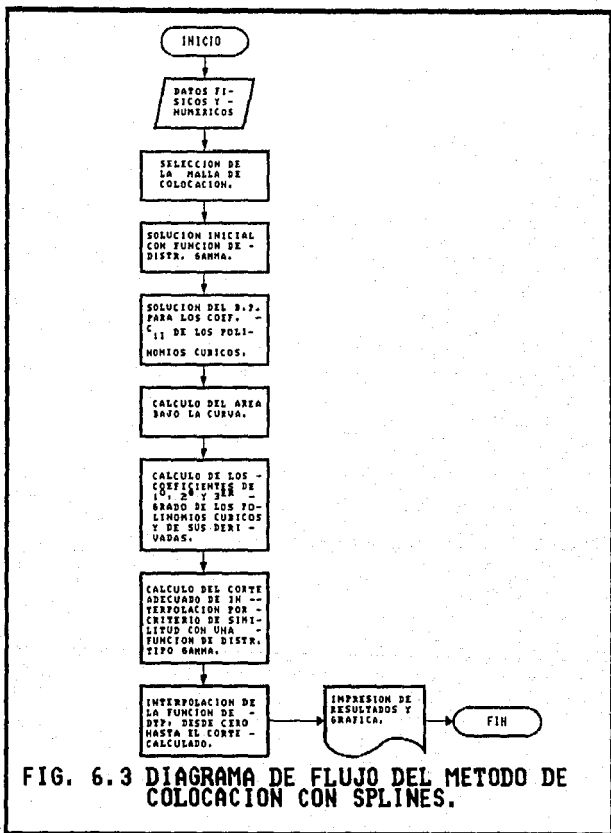


FIG. 6.3 DIAGRAMA DE FLUJO DEL METODO DE COLOCACION CON SPLINES.

6.3 SOLUCION DE LOS MODELOS DE IMPREGNACION.

6.3.1. Solución Analítica.

Si la esfera se encuentra inicialmente a una concentración uniforme u_i ($f(r)=u_i$) y la concentración superficial se mantiene constante e igual a u^* , la solución a la ecuación (5.5), proveniente de haber aplicado el método de Frobenius (Crank, 1975), es:

$$\frac{u - u_i}{u^* - u_i} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n} \text{SEN} \left[\frac{n\pi r}{a} \right] \text{EXP} \left[- \frac{Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right] \right] \quad (6.20)$$

La concentración en el centro está dada por el límite cuando el radio tiende a cero ($r \rightarrow 0$), es decir:

$$\frac{u - u_i}{u^* - u_i} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{EXP} \left[- \frac{Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right] \quad (6.21)$$

La cantidad total de poliestireno difundido al interior de la esfera está dada por (Crank, 1975):

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \text{EXP} \left[- \frac{Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right] \quad (6.22)$$

Si se definen las variables adimensionales:

$$y = \frac{u - u_i}{u^* - u_i}, \quad x = \frac{r}{a} \quad (6.23)$$

la ecuación (5.4) toma la forma:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{D^*}{R^2} \left[\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial y}{\partial x} \right] \quad (6.24)$$

Dado que al inicio de la operación no existe neumatógeno en el interior de las perlas, el valor u_1 (perfil de concentración inicial) de las ecuaciones (6.20) y (6.21) es $u_1 = 0$. Considerando lo anterior y trabajando con las variables adimensionales (6.23), las ecuaciones (6.20) a (6.22) toman la forma:

$$y = 1 + \frac{2}{\pi x} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{SEN}(n\pi x) \text{EXP} \left[- \frac{D^* n^2 \pi^2 t}{R^2} \right], \quad t > 0, x > 0 \quad (6.25)$$

$$y = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{EXP} \left[- \frac{D^* n^2 \pi^2 t}{R^2} \right], \quad x=0 \quad (6.26)$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \text{EXP} \left[- \frac{D n^2 \pi^2 t}{R^2} \right] \quad (6.27)$$

donde D y a de las ecuaciones (6.20), (6.21) y (6.22) fueron sustituidos por:

$$D = \frac{D^*}{R^2}, \quad a = 1.0$$

Cuando el coeficiente de difusión no es constante, se tiene que resolver la ecuación (5.3) de forma numérica.

6.3.2. Solución Numérica Empleando Colocación w-ortogonal

La ecuación (5.3) tiene solución analítica si se considera que el coeficiente de difusión no depende de la

concentración de neumatógeno; no obstante, si se considera la variación de éste, dicha ecuación se tiene que resolver numéricamente.

Para resolver la ecuación (5.3) se empleó el método de colocación global con malla adaptable (Alvarez et. al; 1987). Dado que dicho método aproxima la función involucrada en una ecuación con un polinomio global del menor orden posible, es conveniente aprovechar la simetría del problema; por ello resulta adecuado trabajar con la variable dimensional siguiente:

$$z = \frac{r^2}{R^2} \quad (6.28)$$

Modificando la ecuación (5.3), de manera que quede en términos de la variable z , se obtiene:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{2}{R^2} \left[D^* \left(2z \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + 3 \frac{\partial y}{\partial z} \right) + 2D^* z u^* \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)^2 \right] \quad (6.29)$$

Si se resuelve la ecuación (6.29) para N_i puntos interiores de colocación, integrando por medio de un Euler implícito, se obtiene un sistema de $N_i + 2$ ecuaciones de la forma:

$$\frac{y_i(z_i, t+\Delta t) - y_i(z_i, t)}{\Delta t} = f \left[z_i, y_i(t+\Delta t) \right] \quad (6.30)$$

donde $f(z_i, y_i(t+\Delta t))$ corresponde al lado derecho de la expresión (6.29), para cada punto de colocación.

Las otras dos ecuaciones del sistema se obtienen de las condiciones a la frontera:

$$\left. \frac{\partial y_i}{\partial z_i} \right|_{z_i=0} = 0 \quad (6.31)$$

$$y_i(1,t) = 1 \quad \forall t \quad (6.32)$$

Las ecuaciones (6.30), (6.31) y (6.32) forman un sistema de N ($N = N_i + 2$) ecuaciones no lineales para y_i^* incógnitas, donde éstas corresponden a los coeficientes de cada interpolante de Lagrange.

Aunque el método de colocación global w -ortogonal y el de adaptación de malla (Alvarez et. al.; 1987) se encuentran descritos y fundamentados en los artículos respectivos, resulta conveniente incluir aquí algunas observaciones importantes sobre su aplicación para el problema de impregnación de neumatógeno en poliestireno.

La función peso utilizada para generar los polinomios w -ortogonales en este problema es:

$$w(z) = e^{-\lambda(t)(1-z)} \quad (6.33)$$

la cual se escogió como tal, debido a que tiene la forma típica de la función de perfil de concentraciones de un líquido difundándose en una esfera rígida, cuando el coeficiente de difusión es constante (es decir, se propone como función peso la solución de un problema simplificado), y donde $\lambda(t)$ se relaciona con el centro de gravedad del perfil de concentraciones a través de la expresión:

$$\bar{z} = \frac{1}{1 - e^{-\lambda(t)}} - \frac{1}{\lambda(t)} \quad (6.34)$$

y dicho centro de gravedad se obtiene a partir de:

$$\bar{z} = \frac{\int_0^1 z y^*(z,t) dz}{\int_0^1 y^*(z,t) dz} \quad (6.35)$$

donde $y^*(z,t)$ es la aproximación a $y(z,t)$ por medio de interpolantes de Lagrange.

Dado que aproximar una función en todo su dominio con un polinomio global genera una curva oscilante, se propuso suavizar la aproximación de la siguiente manera (Valadez, 1988):

$$y(z,t) \approx \sum_{i=1}^N y_i^* l_i(z) \frac{w(z)}{w(z_i)} \quad (6.36)$$

De acuerdo a la expresión (6.36), las aproximaciones para las derivadas toman la forma:

$$\frac{\partial y(z_i)}{\partial z_i} \approx \lambda y_i^* + \sum_{j=1}^N \left\{ y_j^* \frac{w(z_i)}{w(z_j)} \frac{\partial l_j(z_i)}{\partial z_j} \right\} \quad (6.37)$$

$$\frac{\partial^2 y(z_i)}{\partial z_i^2} \approx \lambda^2 y_i^* + \sum_{j=1}^N y_j^* \frac{w(z_i)}{w(z_j)} \left\{ 2\lambda \frac{\partial l_j(z_i)}{\partial z_j} + \frac{\partial^2 l_j(z_i)}{\partial z_j^2} \right\} \quad (6.38)$$

Cabe mencionar que en el problema de difusión catalítica en una pastilla resuelto por Valadez utilizando este método de colocación, la "suavización" de las derivadas no se hacía a partir de las derivadas primera y segunda de la expresión (6.36), sino que a las derivadas de la aproximación no suavizada se les multiplicaba por $w(z)/w(z_i)$.

Para el arranque de la simulación se propuso (Alvarez, 1988*) dar un valor de λ_0 , parámetro de la ecuación (5.6), arbitrariamente grande, generar la malla correspondiente y resolver el sistema de ecuaciones (6.30), (6.31) para el primer incremento de tiempo; con los coeficientes obtenidos se recalcula λ_i . Si $\lambda_{i-1} \cong \lambda_i$, se avanza al siguiente intervalo de tiempo usando la técnica de adaptación de malla (Alvarez et. al., 1987); si no ocurre lo anterior, se recalcula λ_i y no se avanza al siguiente intervalo de tiempo

hasta que dicha condición se haya cumplido.

El arranque de la simulación empleando la estrategia mencionada en el párrafo anterior no fue exitoso. Si se daba un valor de λ_0 demasiado grande ($\lambda_0 > 200$), la estrategia de arranque generaba valores de λ_i cada vez más grandes hasta que el programa abortaba por generar resultados que escapaban del rango de precisión de la computadora usada, al evaluar la función peso. Si se daban valores de λ_0 "razonablemente grandes" (del orden de 100), la estrategia de arranque disminuía gradualmente los valores de λ_i , sin lograr convergencia sobre λ para poder avanzar la simulación a los siguientes intervalos de tiempo. No obstante lo anterior, se observó que los perfiles generados en las iteraciones sobre λ mostraban una tendencia adecuada; es decir, que se obtenía buena convergencia con el método quasi-Newton al resolver el sistema de ecuaciones algebraicas no lineales en cada iteración sobre λ y se notaba un avance del perfil de concentraciones de neumatógeno con la tendencia esperada conforme disminuía el valor de dicho parámetro. Dado el comportamiento descrito anteriormente, se modificó la estrategia de arranque; la modificación consistió en fijar un valor de λ_0 razonablemente grande y empezar la integración en tiempo con dicho valor; es decir, se suprimió la iteración sobre λ . Los resultados obtenidos con esta nueva estrategia de arranque mostraban una tendencia adecuada y predecían perfiles aparentemente correctos. No obstante, se hicieron varias pruebas y se detectó que los perfiles obtenidos con distintos valores iniciales de λ diferían apreciablemente y, además, el programa resultaba ser sensible al tamaño de paso elegido para la integración de la ecuación diferencial. Por todo lo anterior, y considerando que se había logrado un buen ajuste experimental del coeficiente de difusión con la solución analítica de la ecuación de difusión, no se ahondó en la solución numérica de la misma.

CAPITULO 7. SIMULACION DEL PROCESO EN DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACION.

7.1 CINETICA DE POLIMERIZACION.

7.1.1 Ajuste de datos experimentales.

El ajuste de los parámetros del modelo cinético descrito en el capítulo 3 a datos experimentales de conversión contra tiempo para la homopolimerización de estireno en suspensión, se realizó utilizando una técnica de regresión múltiple no lineal, la cual está basada en la combinación de dos técnicas de optimización de funciones no lineales sin restricciones, descrita en el Anexo III de este trabajo.

El sistema utilizado para probar el programa de simulación de la cinética de polimerización en suspensión con el modelo de Chiu et. al., así como el programa de regresión no lineal para modelos consistentes en sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias implementados para este trabajo, fue el de homopolimerización de estireno a 60 °C y una concentración de iniciador, AIBN, de $I_0 = 0.05$ gmol/l. Estos datos fueron obtenidos por Nishimura (Nishimura, 1966). En la tabla 7.1 se encuentran registrados los valores de los parámetros físicos y cinéticos utilizados para la simulación de la polimerización de estireno en suspensión reportados en las figuras 7.1 a 7.10.

Se tomó el sistema mencionado en el párrafo anterior como punto de partida y prueba de programas, ya que existen en la literatura resultados reportados para este caso, usando el modelo de Chiu et. al.. Como puede apreciarse en la figura 7.1, el ajuste obtenido es bastante bueno y los parámetros óptimos, obtenidos con la técnica de Marquardt, resultan ser parecidos a los reportados por Sharma y Soong (Sharma y Soong, 1988). En la Tabla 7.2 se encuentran tabulados los valores de los parámetros A, B, θ_p y θ_l , obtenidos con el programa de regresión no lineal, para este sistema y para el

resto de las condiciones simuladas y discutidas en las siguientes secciones.

Debido a la alta no linealidad del modelo de Chiu et. al., el método de Marquardt no podía asegurar convergencia hacia el mínimo global de la suma de cuadrados de error, en forma independiente del vector inicial de parámetros (valores estimados de los parámetros de ajuste del modelo de Chiu). Si el estimado del vector de parámetros se encontraba muy lejos del valor real, el Método de Marquardt no siempre convergía al mínimo global; en ocasiones lo hacía a un mínimo local e incluso llegaba a diverger. Este último comportamiento (divergencia) se presentó al tratar de ajustar los datos experimentales representados en la figura 7.3; en el caso de los datos experimentales graficados en la figura 7.1 no hubo mayor problema al realizar el ajuste, ya que el estimado inicial del vector de parámetros era muy bueno (era la solución reportada por Sharma y Soong para esas condiciones experimentales). En el caso de los ajustes representados en la figura 7.2 el principal obstáculo era el tiempo de cómputo, ya que la convergencia era un poco lenta, aunque en ninguno de estos casos hubo divergencia; claro está que para estos ajustes también se tenían estimados iniciales buenos, dado que el único parámetro que variaba apreciablemente era e_t . Para estos casos, representados en la figura 7.2, se dieron como estimados de A, B y e_p los obtenidos en el ajuste de la figura 7.1 y como valor inicial de e_t se daba el doble del valor correspondiente a una concentración de iniciador de la mitad (esta "regla" empírica se tomó en base a los resultados reportados por Chiu et. al. para el caso de la homopolimerización de MMA, los cuales muestran esa tendencia). Los resultados obtenidos fueron bastante buenos, como se puede apreciar en la figura 7.2.

Los ajustes más problemáticos fueron los correspondientes al efecto de temperatura, dado que en este caso variaban tanto A, como e_p y e_t y, aunque se sabía cualitativamente cómo debían cambiar estos parámetros (en base al estudio de Chiu et. al. para la polimerización de

MMA), no se sabía qué tanto lo hacían en forma cuantitativa. Cabe mencionar en este punto que una ligera variación en A o en B podía hacer que la curva de conversión contra tiempo se moviera considerablemente, lo cual facilitaba el que se diera divergencia en el Método de Marquardt.

Dado que la memoria del equipo de cómputo usado para realizar los ajustes (una minicomputadora HP-9000) resultaba limitada para este problema cuando el número de iteraciones excedía de 15, se utilizó la siguiente estrategia para poder realizar los ajustes correspondientes al efecto de temperatura:

a) Se realizó un diseño "experimental" factorial completo en dos niveles para correlacionar la suma de cuadrados de error con tres de los parámetros del modelo de Chiu (A , e_p y e_t). En este caso, se hacían corridas con una sola iteración, para obtener la suma de cuadrados inicial. Aunque las sumas de cuadrados de error no variaban mucho en algunos casos del diseño, la comparación "visual" de los datos experimentales contra los calculados permitía discriminar direcciones de cambio inadecuadas en el vector de parámetros. Como era razonablemente lógico, de acuerdo con el estudio de Chiu para MMA, la mejor dirección se obtenía con el vector formado por el nivel alto de A y los niveles bajos de e_p y e_t . Así pues, el vector inicial de parámetros usado para ajustar la curva de conversión contra tiempo correspondiente a 70 °C fue el formado con el valor de B obtenido a 60 °C, el valor máximo que se pensó podría tomar A (nivel alto) y los valores mínimos que se creía podrían tomar e_p y e_t (niveles bajos).

b) Se aumentó el valor del parámetro λ del Método de Marquardt, de manera que se pudieran explorar varias zonas del espacio de parámetros y no se redujera el método a buscar un mínimo local por no poder salir de una zona específica.

c) Se limitó el número máximo de iteraciones a 10 y, si era necesario, se volvía a correr el programa alimentando como estimado del vector de parámetros el valor obtenido en la última iteración de la corrida anterior. Para el caso de $T = 70$ °C, se requirieron aproximadamente 30 iteraciones del

método de Marquardt; es decir, 3 "corridas" del programa de regresión no lineal.

d) Cuando ya se tenían dos ajustes de temperatura, se precedían los valores de los parámetros a otra temperatura a partir de los modelos para correlacionar A , θ_p y θ_t con la temperatura encontrados por Chiu en su estudio de la polimerización de MMA, usando los ajustes correspondientes a las dos temperaturas previas. Esta acción permitió que el ajuste de datos correspondiente a $T = 80^\circ\text{C}$ se realizara con una sola ejecución del programa de regresión no lineal; es decir, en menos de 10 iteraciones del método de Marquardt.

El análisis estadístico de los parámetros ajustados en todos los casos mostrados en las figuras 7.1 a 7.3 indica que éstos están altamente correlacionados entre sí, lo cual ocasiona que las pruebas de significancia predigan que los parámetros no son significativamente distintos de cero (el único parámetro que resultaba ser significativamente distinto de cero, según las pruebas estadísticas realizadas, era A) y que los intervalos de confianza a un 95% fueran irracionalmente grandes. Todo esto se debe, como ya se mencionó, a la alta no linealidad del modelo y a la gran diferencia de las magnitudes de los parámetros.

7.1.2 Pesos moleculares promedio.

Las ecuaciones (3.31) y (3.32) permiten calcular las longitudes de cadena promedio con el avance de la reacción (si estas longitudes se multiplican por el peso molecular del monómero, se obtienen pesos moleculares promedio). Usualmente se denomina peso molecular promedio a la longitud de cadena promedio, aunque estrictamente no son la misma cantidad.

La figura 7.8 muestra las longitudes de cadena número (\bar{M}_n) y peso (\bar{M}_w) predichas con el simulador junto con datos experimentales reportados en la literatura (Arai y Saito, 1976). Las condiciones experimentales y simuladas en dicha figura corresponden a la homopolimerización en masa de

estireno a 60 °C y una concentración inicial de AIBN de $I_0 = 0.0164 \text{ gmo/l}$. Como puede apreciarse de dicha figura, la concordancia es bastante buena, considerando el posible error experimental que pueden tener dichas determinaciones.

La figura 7.9 muestra la predicción de la longitud de cadena número promedio con el avance de reacción, a tres distintas temperaturas. Como se puede apreciar, el comportamiento es adecuado; es decir, que al aumentar la temperatura de polimerización la longitud de cadena número, o peso molecular número, disminuye. La figura 7.10 muestra una gráfica análoga para la longitud de cadena peso. Como se puede apreciar, el comportamiento es equivalente; es decir, a mayor temperatura de polimerización, se obtiene menor peso molecular peso promedio. Asimismo, se observa que el incremento abrupto de \bar{M}_v por el efecto gel es menos marcado a temperaturas mayores y, de hecho, a 80 °C se observa que el peso molecular peso promedio es casi constante a lo largo de toda la polimerización.

7.1.3 Análisis de sensibilidad de parámetros.

Las figuras 7.2 y 7.3 muestran el efecto de la concentración inicial de iniciador y de la temperatura en la evolución del perfil de conversión contra tiempo, respectivamente. Las dificultades encontradas en los ajustes de los parámetros del modelo de Chiu y los comentarios relacionados con los análisis estadísticos de dichos parámetros, se discuten en la sección 7.1.1. En esta sección se analizan los aspectos cualitativos y la correlación cuantitativa entre los parámetros de ajuste y las variables analizadas (concentración inicial de iniciador y temperatura).

La figura 7.2 muestra el efecto de la variación de concentración inicial de iniciador en el perfil de conversión contra tiempo, a una misma temperatura ($T=60 \text{ °C}$). Como se puede apreciar, el comportamiento general indica que a medida

que se incrementa la concentración inicial de iniciador, disminuye el tiempo de reacción; es decir, se alcanza la conversión final más rápidamente, lo cual resulta lógico de acuerdo con las ecuaciones (3.12) a (3.18). Asimismo, se aprecia que a niveles bajos de concentración inicial de iniciador es más marcado este comportamiento; es decir, que el duplicar la concentración inicial de 0.00858 gmo/l a 0.0164 gmo/l produce un acortamiento en el tiempo de polimerización de poco más de 10 horas, comparado con una reducción de 2.5 horas cuando se incrementa de 0.05 gmo/l a 0.0992 gmo/l.

La figura 7.3 muestra el efecto de la temperatura en la historia de conversión, a una concentración inicial de iniciador casi constante. El efecto cualitativo es claro; a mayor temperatura la reacción se acelera y se alcanza la conversión final en menor tiempo.

La figura 7.4 muestra la dependencia del parámetro A con la temperatura. Chiu et. al. (Chiu et. al., 1983) encontraron que A tiene una dependencia lineal con el cuadrado de la diferencia entre la temperatura de polimerización y la temperatura de transición vítrea del polímero puro. El análisis de regresión de dichos datos proporciona el siguiente modelo para correlacionar A con T:

$$A(T) = 0.4688 - 4.608 \times 10^{-4} (T - T_g)^2, T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

el cual tiene un coeficiente de correlación de -0.89. Este coeficiente no es muy bueno, aunque debe considerarse que sólo se tenían tres puntos experimentales y que las concentraciones iniciales de iniciador a las que se realizaron éstos no eran estrictamente iguales.

La figura 7.5 muestra la variación de B con la temperatura; como se puede apreciar de dicha figura, y de la Tabla 7.2, este parámetro es prácticamente insensible tanto a la temperatura, como a la concentración inicial de iniciador, lo cual ya había sido observado por Chiu et. al. Cabe mencionar que en ese trabajo (Chiu et. al., 1983) ellos dieron un valor arbitrario a B y lo mantuvieron constante

para todos los casos simulados en su estudio. En el presente estudio el valor de B no se mantuvo constante *a priori*, sino que el Método de Marquardt arrojó valores de B que resultaron ser prácticamente constantes. Para el sistema estudiado (Chomopolimerización de estireno con AIBN como iniciador), el valor promedio de B, obtenido considerando tanto los ajustes de concentración inicial de iniciador como los de efecto de temperatura, fue el siguiente:

$$\bar{B} = 0.02$$

La figura 7.6 muestra la correlación entre $1/e_p$ y $1/e_t$ con $1/T$, a una concentración de iniciador casi constante. De dicha figura se obtiene que la energía de activación del proceso de transferencia de masa en la propagación es de 142 kcal/gmol y de 110 kcal/gmol para el caso de terminación.

Los resultados de la Tabla 7.2 muestran que tanto A, B y e_p son independientes de la concentración inicial de iniciador, por lo que de los datos de la figura 7.6 se puede construir el siguiente modelo para correlacionar e_p con la temperatura:

$$\ln \left[\frac{1}{e_p} \right] = 204.35 - \frac{71710}{T}, \quad T \text{ en } ^\circ\text{K}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9821, el cual es razonablemente bueno.

De la Tabla 7.2 y de acuerdo con el desarrollo del modelo de Chiu (ver Chiu et. al., 1983), e_t depende tanto de la concentración inicial de iniciador como de la temperatura. Para poder obtener un modelo funcional que correlacione e_t con I_0 y con T, se realizó un análisis de regresión lineal múltiple, usando una técnica de regresión por etapas "guiada" por el usuario. El modelo obtenido con dicha técnica fue el siguiente:

$$\ln \left[\frac{1}{e_t} \right] = 172.98 - 1.057 \ln \left[\frac{1}{I_0} \right] - \frac{59447}{T}, \quad T \text{ en } ^\circ\text{K}$$

el cual proporcionó un 99.64% de explicación. Este modelo indica que la energía de activación del proceso de transferencia de masa en el caso de terminación es de 118

kcal/gmol, el cual es similar al calculado en el caso de concentración de iniciador casi constante.

La figura 7.7 muestra la dependencia de $\ln(1/\theta)$ con $\ln(1/I_0)$ a temperatura constante e igual a 60 °C.

TABLA 7.1 CONSTANTES FISICAS Y CINETICAS (Fig. 7.1 a 7.10)

PARAMETROS	VALOR O FUNCIONALIDAD	REFERENCIA
f	0.7	SHARMA Y SOONG, 1988.
T_g (°C)	98.8	BRANDRUP, 1975.
PH (g/gmol)	184.14	
f_{NON} (g/ml)	$0.924 - 9.16 \times 10^{-4} T$, T en °C	
f_{POL} (g/ml)	$1.086 - 6.04 \times 10^{-4} T$, T en °C	
R (cal/gmol-K)	1.987	
$k_2(T)$, s ⁻¹	$1.053 \times 10^{15} \exp(-30660/RT)$, T en °K	SHARMA Y SOONG, 1988.
$k_3(T)$, (l/mol-s)	$2.79 \times 10^9 \exp(-10620/RT)$, T en °K	SHARMA Y SOONG, 1988.
$k_7(T)$, (l/mol-s)	$4.039 \times 10^{13} \exp(-8780/RT)$, T en °K	SHARMA Y SOONG, 1988.

TABLA 7.2 PARAMETROS AJUSTADOS Y REF. DE DATOS EXPERIM.

FIGURA	T (°C)	I_p (gmol/l)	A	B	θ_p (seg)	θ_y (seg)	REFERENCIA
7.1	60	0.05	0.09235	0.01951	109464	5764	NISHIMURA, 1966.
7.2	60	0.0992	0.0813	0.02044	47139	2949	ARAI Y SAITO, 1976.
7.2	60	0.05	0.09235	0.01951	109464	5764	NISHIMURA, 1966.
7.2	60	0.0268	0.09671	0.01928	106213	11390	ARAI Y SAITO, 1976.
7.2	60	0.0164	0.09085	0.01936	106390	21951	ARAI Y SAITO, 1976.
7.2	60	0.00858	0.09996	0.0178	131358	41157	ARAI Y SAITO, 1976.
7.3	60	0.0216	0.104214	0.01866	104551	9380	TOBOLSKI, 1960.
7.3	70	0.0214	0.174143	0.0285	26.6	53	TOBOLSKI, 1960.
7.3	80	0.0212	0.49165	0.01786	0.5524	0.6706	TOBOLSKI, 1960.
7.8	60	0.0164	0.0813	0.02044	47139	2949	ARAI Y SAITO, 1976.
7.9-7.10	60	0.0216	0.104214	0.01866	104551	9380	TOBOLSKI, 1960.
7.9-7.10	70	0.0214	0.174143	0.0285	26.6	53	TOBOLSKI, 1960.
7.9-7.10	80	0.0212	0.49165	0.01786	0.5524	0.6706	TOBOLSKI, 1960.

AJUSTE DE PARAMETROS CINETICOS.

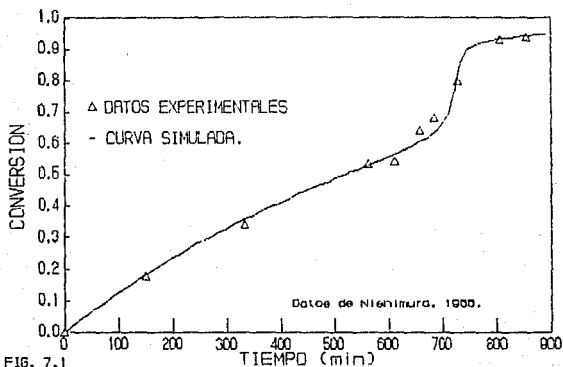


FIG. 7.1

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR.

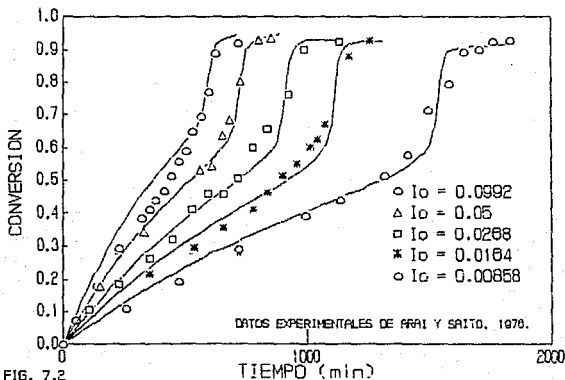


FIG. 7.2

EFEECTO DE TEMPERATURA.

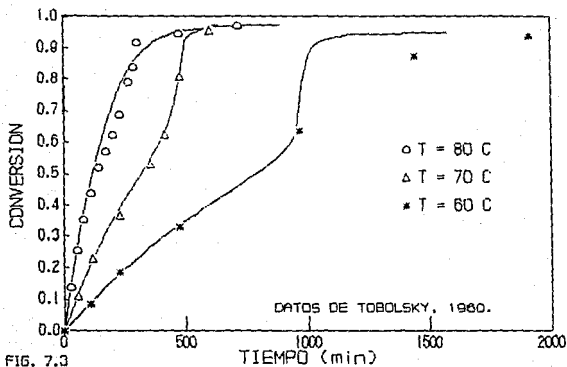


FIG. 7.3

CORRELACION DEL PARAMETRO "A" CON LA TEMPERATURA.

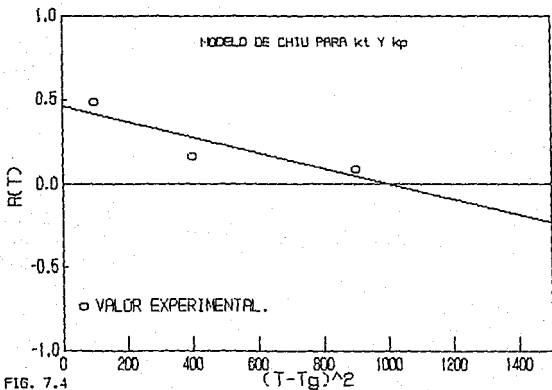


FIG. 7.4

CORRELACION DEL PARAMETRO "B" CON LA TEMPERATURA.

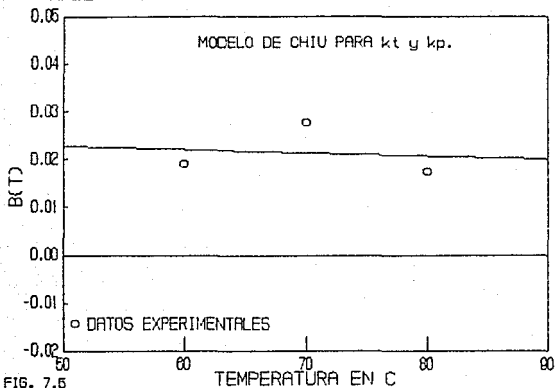


FIG. 7.5

EFFECTO DE TEMPERATURA EN TIEMPOS DE MIGRACION.

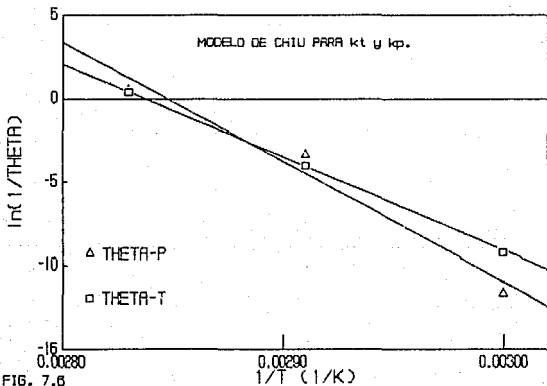


FIG. 7.6

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE INICIADOR EN THETA-T.

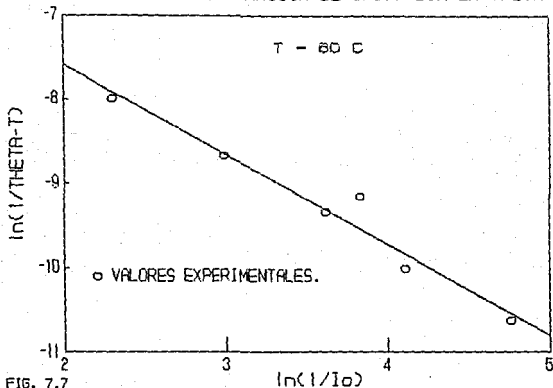


FIG. 7.7

COMPARACION DE Mn Y Mw VS. EXPERIMENTO.

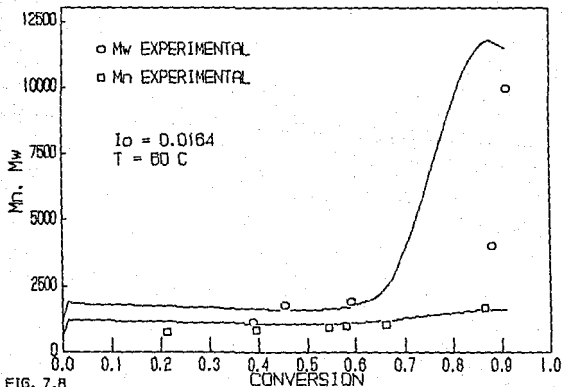


FIG. 7.8

VARIACION DE M_n CON LA TEMPERATURA.

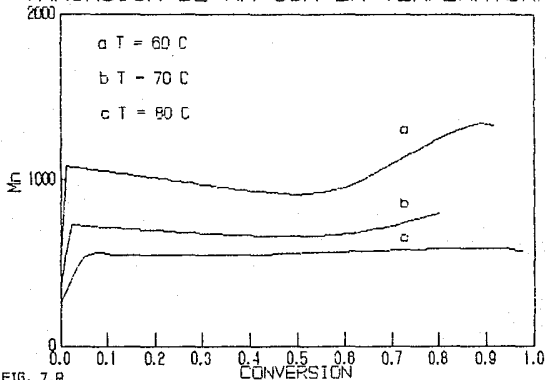


FIG. 7.8

VARIACION DE M_w CON LA TEMPERATURA.

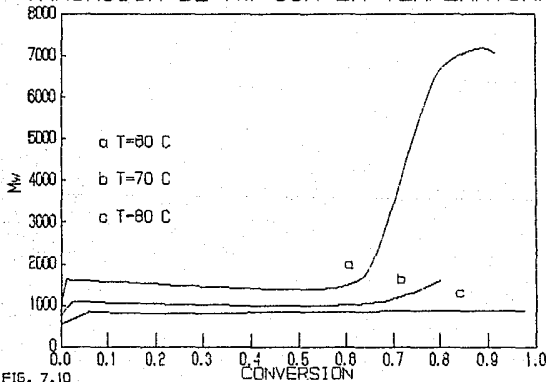


FIG. 7.10

7.2 DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULA.

7.2.1 Ajuste de datos experimentales.

Los datos experimentales utilizados en esta sección para realizar el ajuste de parámetros fueron valores "típicos" de los malleos practicados al producto obtenido en reactores de escala industrial. Es necesario mencionar que los datos disponibles correspondían a frecuencias en peso (o volumen) de la DTP; para poder ser comparadas con las distribuciones que resultan de resolver el balance de poblaciones (distribuciones en número), fue necesario realizar algunas transformaciones de índole estadístico para poder hacer la comparación. Los datos experimentales fueron normalizados (se calculó el área total de un histograma de frecuencias en peso contra volumen de perla y se dividió cada frecuencia entre dicha área) para obtener una función de distribución en volumen normalizada (cuya área bajo la curva fuese uno) y las distribuciones generadas por el simulador (funciones en número) fueron transformadas a funciones de distribución en volumen (para ello se multiplicaba la frecuencia en número por el volumen de gota que correspondía a dicha frecuencia; se sumaban los resultados obtenidos y se dividía cada producto [frecuencia número]÷[volumen gota] entre dicha suma, lo cual nos proporcionaba una frecuencia en volumen; posteriormente se normalizaba dicha función de manera análoga a la normalización de los datos experimentales). Todas las gráficas presentadas en este trabajo representan funciones de distribución en volumen.

Por motivos de confidencialidad industrial, no se dan valores numéricos de los datos utilizados para realizar los ajustes; los factores de escala que acompañan a las siguientes gráficas son relativos a la escala correspondiente al tamaño de perla más pequeño analizado; es decir, se asigna un factor de escala de uno a esta gráfica (Fig. 7.11) para tomarla como referencia. Cabe mencionar que la proporcionalidad entre los factores de escala de todas las

gráficas es la real. Dado que se analizaron dos tamaños de perla típicos de producción industrial, se les denominará en este trabajo como perlas tipo "C" y "G" para las perlas chica y grande, respectivamente. Esta nomenclatura es arbitraria, con fines de comparación.

Las figuras 7.11 y 7.12 muestran la comparación entre los datos de planta y las distribuciones simuladas usando las condiciones de operación a los que se obtuvieron dichos datos. Como se puede apreciar, la correspondencia es muy buena, aún considerando la imprecisión experimental, la cual se acentúa con distribuciones muy finas, como lo es el caso de la perla "C". Aparentemente el ajuste no es muy bueno en este tipo de perla (Fig. 7.11), pero hay que considerar que se trata de un tamaño de perla muy chico (11 veces más chico, en volumen, que la perla "G") con una distribución muy cerrada, en comparación con las otras perlas y que el malleo con el que se obtuvieron los datos experimentales no fue muy fino. En estas figuras, 7.11 y 7.12, se grafican las soluciones obtenidas tanto con el método de colocación con splines como con el método de colocación w-ortogonal; en el caso de ajuste de perla tipo "C" el método de colocación w-ortogonal presenta una curva "mejor comportada", aunque en realidad la curva obtenida por colocación con splines se aproxima un poco más a los datos experimentales. En el caso de ajuste de perla tipo "G" se aprecia que la solución con colocación w-ortogonal oscila mucho en el extremo derecho de la curva; si bien es cierto que la curva obtenida por colocación con splines fue arreglada (se quitaron las oscilaciones al final de la curva, redistribuyendo las contribuciones de área al normalizar) para su presentación, las oscilaciones que presentaba en su forma original no eran tan pronunciadas como en el caso de la curva generada por colocación w-ortogonal y, además, dichas oscilaciones se presentaban como una especie de curva sinusoidal al final de la curva (se contrarrestaba el error en área) y no una oscilación de gran amplitud de onda en la zona de importancia de la solución.

En general, el método de colocación w-ortogonal convergía más rápido y presentaba curvas mejor comportadas en el caso de perlas chicas, pero en el caso de perlas grandes podía diverger con gran facilidad y presentaba oscilaciones marcadas como la que se aprecia en la figura 7.12. Se puede decir a este respecto que el método de colocación con splines era un método "lento pero seguro", y el de colocación w-ortogonal un método "inestable", con el cual era muy difícil rastrear la zona donde se encontraba una solución dada cuando no se conocía de antemano ésta. Esto sucedió al tratar de reproducir las corridas de efecto de viscosidad (figura 7.13), previamente obtenidas con el método de colocación con splines, con el método de colocación w-ortogonal, lo cual no se logró porque éste divergía notablemente.

En la figura 7.14 se aprecia la correlación entre el parámetro c_0 del modelo de coalescencia (ecuación 4.31) y la concentración del agente de suspensión. Como se puede apreciar, aunque sólo se representan 3 puntos (2 de los puntos corresponden a los ajustes de perlas "C" y "G" y el tercero corresponde a un tercer tamaño, de mayor volumen que la perla "G", el cual no se reporta en este trabajo, aunque sí se realizó el ajuste y éste fue comparable, en cuanto a reproducibilidad de los datos de planta, al de perla "G"), la correlación es altísima. Esto es un indicador de que la concentración del agente de suspensión juega un papel importante en el fenómeno de ruptura-coalescencia de gotas en una polimerización en suspensión, el cual no se contempla en el modelo desarrollado por Alvarez et. al. (Alvarez et. al., 1988). De hecho, el único efecto del agente de suspensión considerado por Alvarez es en la tensión interfacial.

7.2.2 Análisis de sensibilidad de parámetros.

En la figura 7.13 se puede apreciar la evolución de la distribución de tamaños de partícula con el avance de

reacción, obtenida con el simulador desarrollado para este estudio. Dado que la dependencia de la DTP con la cinética se establece por medio de la viscosidad y considerando que la cinética no se ve afectada por el tamaño de las perlas, el único parámetro que se varió para obtener estas distribuciones fue la viscosidad. Debido a que no se disponía de datos experimentales de DTP a distintas viscosidades, no se pudo comprobar cuantitativamente la veracidad de los valores predichos por el simulador (la curva "c" de dicha gráfica si corresponde con los datos de planta, dado que es la DTP de "congelamiento" para perla "C", la cual se utilizó para realizar el ajuste experimental); no obstante, los resultados predichos concuerdan perfectamente con las observaciones (no mediciones) experimentales y con la tendencia esperada, según la conceptualización que se tiene del fenómeno.

Las figuras 7.14 y 7.15 muestran el efecto de la variación de la concentración del agente de suspensión para perlas tipo "C" y "G". Como se puede apreciar, los resultados obtenidos concuerdan con la tendencia esperada; es decir, una mayor cantidad de agente de suspensión hace más estable la suspensión, permitiendo obtener perlas más finas con una distribución de tamaños de partícula más cerrada. Los resultados simulados para perla tipo "G" fueron comparados con datos de planta, obteniendo una correspondencia muy buena. En ambas gráficas se puede apreciar que una disminución "moderada" (20%) de la cantidad normal de operación del agente de suspensión tiene efectos notables (se obtiene una distribución muchísimo más dispersa y centrada en un tamaño de partícula mucho mayor), sobre todo en la producción de perlas de tamaño de partícula pequeño; asimismo, el sobrepasar la cantidad de agente de suspensión reduce el tamaño promedio de partícula y "cierra" la distribución, aunque el efecto no es tan drástico como el de una disminución de la concentración normal de éste.

Las figuras 7.17 y 7.18 muestran el efecto de la variación de la velocidad de agitación para perlas tipo "C" y

"G", respectivamente. Nuevamente se puede observar una concordancia adecuada con la tendencia esperada; es decir, que al aumentar la velocidad de agitación favorece la ruptura de gotas y, en consecuencia una disminución del valor promedio del tamaño de perla. Aunque el efecto no es tan marcado como en el caso de la variación de la concentración del agente de suspensión, sí se puede observar su efecto sobre la estabilidad de la suspensión. Todo parece indicar que el modelo de coalescencia desarrollado por Alvarez et. al. (Alvarez; Valadez; Soria; Alvarez, 1988) requiere ser complementado para incluir el efecto mecanístico del agente de suspensión en el fenómeno de coalescencia de gotas.

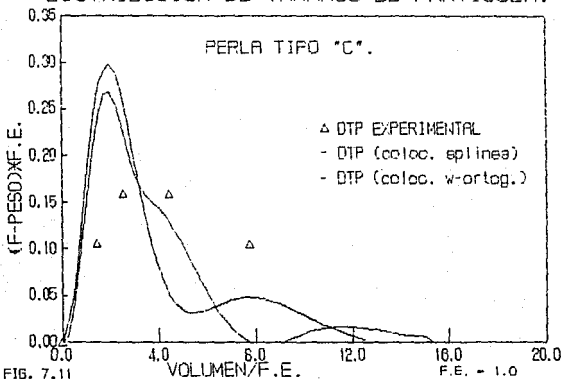
Como se mencionó anteriormente, todos los resultados generados con el programa de computadora utilizado en este trabajo, para el caso de la resolución del balance de poblaciones por colocación con "spines", fueron obtenidos utilizando mallas de 10 puntos de colocación. Con el objeto de obtener una mejor solución, éstos fueron más densos en la región izquierda de la curva de distribución, por lo que la "cola" de ésta no queda representada adecuadamente. Esto último se puede apreciar en casi todas las gráficas anteriormente descritas como una oscilación al final de la curva. Dicho efecto era más marcado en las distribuciones correspondientes a perla "G"; de hecho entre más grande era la perla simulada (menor concentración de agente de suspensión), había más problemas de convergencia y los resultados finales, una vez alcanzada ésta, presentaban una oscilación considerable al final de la curva. En las figuras 7.12, 7.15 y 7.18, correspondientes a perla "G", no se aprecia mucho esto porque fueron "suavizadas" para su presentación; es decir, se eliminaron las contribuciones de área negativas y se normalizaron las curvas, lo cual da una impresión de truncamiento al final de éstas, la cual sí es apreciable. La eliminación de áreas negativas y normalización de la curva restante equivale a redistribuir las regiones de área negativa de la curva en las zonas positivas de mayor área. No obstante lo anterior, los valores de moda de la

curva no se afectaban y los de densidad de probabilidad evaluados en la moda tampoco se afectaban mucho; es decir, la región principal de la curva y sus estadísticos de tendencia central y dispersión no se veían alterados significativamente al eliminar las oscilaciones. Lo anterior se comprobó haciendo corridas, para los casos de ajuste de perlas "C", y "G", con mallas de 27 puntos. Al utilizar mallas de 27 puntos las curvas se corrían ligeramente a la izquierda, respecto a las obtenidas con mallas de 10 puntos, y se eliminaban completamente las oscilaciones al final de la curva; sin embargo, la diferencia en tiempo de cómputo era notable.

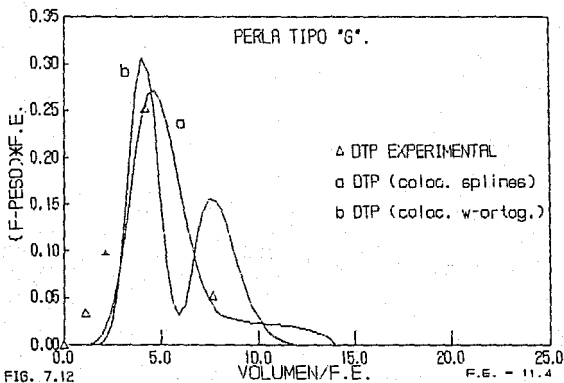
Cabe mencionar que los problemas de convergencia presentados en perla tipo "G" significan que se tenía que encontrar un factor de escala (el balance de poblaciones se resolvía utilizando variables escaladas que permitieran obtener la solución en un intervalo adecuado, en lo que a precisión numérica se refiere), el cual, si no era el adecuado, ocasionaba que no se alcanzara convergencia. En otras palabras, se tenía que tener una escala tal que la solución quedara adecuadamente representada en la zona de mayor densidad de puntos de colocación. Una vez que se tenía el factor de escala adecuado, se podía obtener la precisión deseada. Este problema resultó ser más acentuado en el caso de solución del balance de poblaciones por colocación w -ortogonal.

Es necesario mencionar que se presentaron problemas de "corte" al resolver el problema. Esto quiere decir que la DTP solución variaba considerablemente, en media y variancia, dependiendo del valor máximo de volumen utilizado para resolver las integrales, cuyo límite era un volumen infinito, de la ecuación (4.12). Concretamente, lo que se obtenía era que la media crecía gradualmente al aumentar el valor de corte, sin tender a un determinado valor. No obstante, aunque la media y variancia crecían con el corte, la "forma" de la curva no variaba significativamente y la moda se mantenía prácticamente constante.

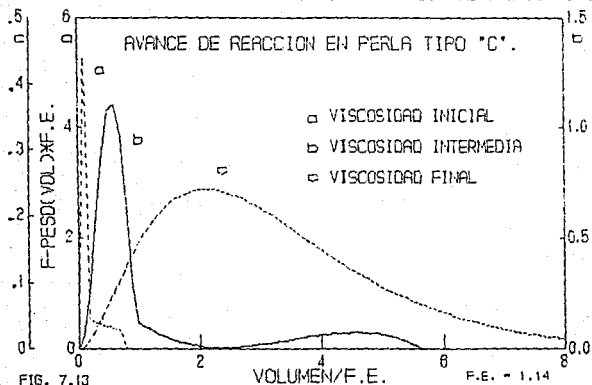
DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULA.



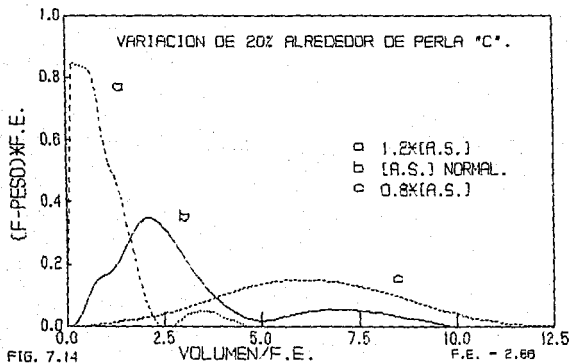
DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULA.



EVOLUCION DE LA DTP CON EL AVANCE DE REACCION.



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL A.S.



EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL A.S.

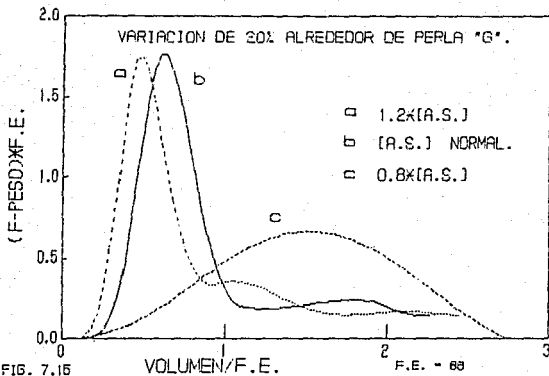


FIG. 7.15

CORRELACION DE C6 CON LA CONCENTRACION DEL A.S.

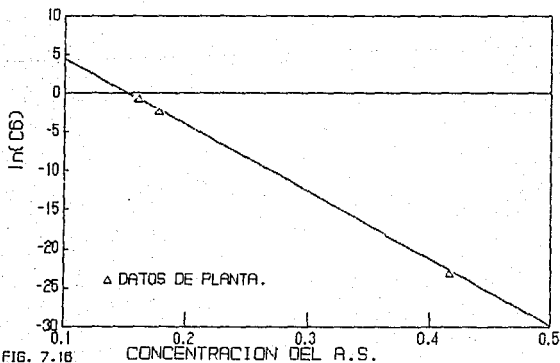


FIG. 7.16

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION.

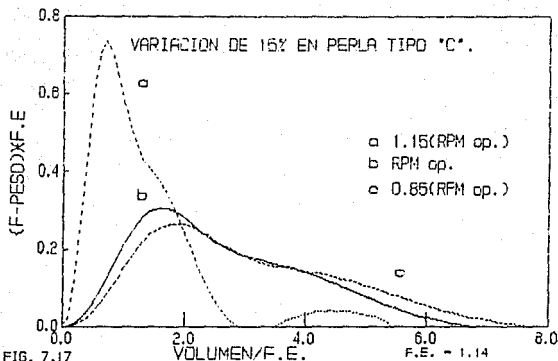


FIG. 7.17

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION.

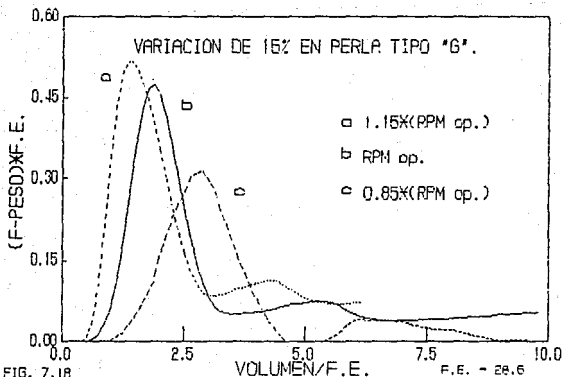


FIG. 7.18

7.3 IMPREGNACION DE PERLAS.

7.3.1 Ajuste experimental del coeficiente de difusión de agente neumatógeno al interior de las perlas de poliestireno.

El ajuste experimental del coeficiente de difusión se realizó a partir de la solución analítica de la ecuación (5.5), cuyas expresiones son la ecuación (6.25) y la ecuación (6.26).

Los datos experimentales utilizados para realizar el ajuste fueron obtenidos de un estudio de microscopía, en el que se obtenían fotos de cortes hemisféricos de perlas a distintos tiempos de impregnación. (Alcayde, G.; 1988). Para poder utilizar los datos mencionados se estimó un valor promedio de perla, en base al número de malla utilizado en el muestreo para dicha experimentación.

En concreto, los datos experimentales consistían de valores de radio de centro duro (región de la perla no impregnada) a distintos tiempos de impregnación, correspondientes a una determinada concentración de agente neumatógeno. Para poder calcular el avance máximo del perfil de impregnación a esos tiempos, se dividía el valor de radio de centro duro entre el radio promedio de perlas muestreadas, calculado como se mencionó en el párrafo anterior.

La técnica de ajuste consistió en fijar valores del coeficiente de difusión, calcular los perfiles de concentración a los mismos tiempos de impregnación experimentales y comparar la distancia relativa en que la concentración de neumatógeno fuera casi cero (máximo avance de neumatógeno en la perla para un tiempo dado). Cuando dicha distancia resultaba ser la misma, para todos los tiempos, que la calculada a partir de los datos experimentales como se explicó anteriormente, se tenía el valor experimental del coeficiente de difusión.

Por razones de confidencialidad, no se incluyen en este

trabajo los datos experimentales utilizados para realizar el ajuste experimental, ni se reporta el valor numérico del coeficiente de difusión obtenido de dicho ajuste. No obstante, se puede decir que el ajuste fue bueno (los valores predichos con el programa de simulación que resuelve la ecuación (5.5) para impregnación máxima a los tiempos de impregnación experimentales resultaron ser prácticamente iguales a los valores experimentales, en todos los casos). Asimismo, también se puede decir que el valor numérico del coeficiente de difusión es menor que los valores de difusión de hidrocarburos en agua, D_{AB} del orden de 10^{-5} cm^2/s (Reid, et. al.; 1987), y se encuentra en el orden de magnitud de los valores de difusión de n-álquil-acetatos en polimetil-acrilato, $10^{-7} < D_{AB} < 10^{-11}$ cm^2/s (Fujita, et. al.; 1959). Lo anterior apoya en parte el mecanismo de impregnación propuesto para este trabajo.

Cabe mencionar que el ajuste experimental se realizó con datos obtenidos a unas determinadas condiciones de operación (una concentración de agente neumatógeno dada, presión y temperatura de impregnación fijas); ello implica que sólo sean confiables los resultados simulados a esas condiciones de operación.

Para poder simular la impregnación a otras concentraciones iniciales de neumatógeno, habría que contar con más datos experimentales para validar la suposición de que se tiene una concentración superficial en las perlas constante e igual a la "solubilidad máxima de neumatógeno en poliestireno" y determinar una concentración mínima a la cual exista la seguridad de que se tiene ésta durante toda la impregnación.

7.3.2 Simulación de la impregnación de perlas de distintos tamaños.

En las figuras 7.19 y 7.20 se reproducen los perfiles de concentración de agente neumatógeno en el interior de las perlas de poliestireno, durante el proceso de impregnación,

para dos tamaños de perla distintos. La figura 7.19 representa la impregnación de perla tipo "C" y la figura 7.20 representa la impregnación de perla tipo "G".

Como se puede apreciar, el tiempo de impregnación de perla tipo "G" es mucho mayor que el de impregnación de perla tipo "C", lo cual resulta lógico dado que la perla "G" es más grande que la perla "C". Esto resalta la importancia del control de la distribución de tamaños de partícula, ya que una ligera variación en el tamaño de perla afecta considerablemente el tiempo de impregnación, como lo muestran las figuras 7.19 y 7.20.

Cabe resaltar en esta sección la limitación del modelo de impregnación. Dicho modelo permite simular con confianza la impregnación de las perlas a la temperatura a la que se realizó la experimentación usada en el ajuste y a concentraciones de agente neumatógeno no mayores que las usadas en dicha experimentación.

IMPREGNACION DE PERLA TIPO "C" .

$R = 1.0$

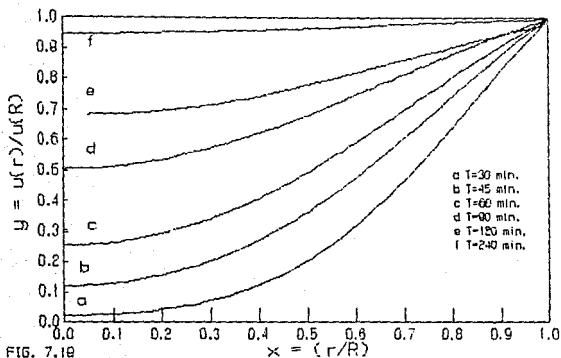


FIG. 7.19

IMPREGNACION DE PERLA TIPO "G" .

$R = 1.0$

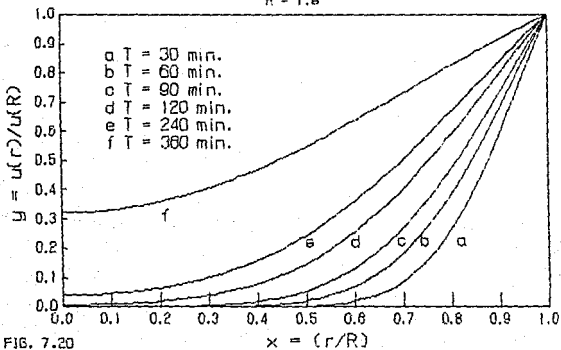


FIG. 7.20

CAPITULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

8.1 CINETICA DE POLIMERIZACION.

- a) Se implementó en computadora un modelo fundamental que incluye el efecto difusional de las cadenas poliméricas en los procesos de propagación y terminación de la reacción de polimerización por radicales libres, para simular la historia de conversión y pesos moleculares promedio en la polimerización de estireno.
- b) Se ajustaron, por medio de una técnica de optimización de funciones no lineales, cuatro parámetros del modelo mencionado anteriormente (Chiu et. al., 1983) a datos experimentales de conversión contra tiempo en la homopolimerización de estireno usando AIBN como iniciador, a distintas concentraciones iniciales de éste y distintas temperaturas. Los ajustes obtenidos fueron bastante buenos.
- c) Se encontró que los parámetros ajustados presentan multicolinealidad (alta correlación) lo cual, aunado a la alta no linealidad del modelo, hace que el análisis estadístico de los parámetros ajustados indique que algunos de ellos no son significativos y que los intervalos de confianza calculados sean considerablemente grandes para dos de ellos. No obstante, ello se explica por la alta no-linealidad del modelo y por los diferentes órdenes de magnitud de los valores de los parámetros.
- d) Se obtuvieron modelos de regresión entre los parámetros ajustados y las variables de proceso analizadas, los cuales presentan las tendencias reportadas en la literatura y su porcentaje de explicación es aceptable.
- e) El programa de regresión no lineal con la subrutina correspondiente al modelo cinético de polimerización por

radicales libres puede ser utilizado, tal como está en su estado actual, para probar otros iniciadores y poder simular el comportamiento de la polimerización de estireno en suspensión. Con algunas modificaciones, podría ser extensivo a otros monómeros, sistemas de copolimerización o a cualquier proceso que pueda ser modelado por sistemas de ecuaciones algebraicas lineales, no lineales o sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias.

- f) El programa de simulación de la homopolimerización de estireno en suspensión puede ser utilizado, con modificaciones mínimas, para simular la polimerización en distintos intervalos de temperatura.
- g) Aunque pudiera sobreentenderse, no está de más mencionar que todas las "herramientas" numéricas y computacionales modificadas y adaptadas en este trabajo, pueden ser de utilidad en posibles modificaciones de las condiciones de operación del proceso de polimerización de estireno en suspensión. Otra aplicación menos inmediata, aunque no por ello menos importante, es en diseño de nuevos procesos que involucren sistemas dispersos o sistemas de polimerización.

8.2 DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULA.

- h) Se aplicó, con éxito, una técnica de colocación con splines para la solución de una ecuación integral compleja, la cual puede ser extensiva a la solución de ecuaciones integro-diferenciales. La implementación numérica de dicha técnica no implica gran dificultad de programación y el tiempo de cómputo consumido, en el caso de no usar demasiados puntos de colocación, es razonablemente corto. (Se utilizó una minicomputadora HP-9000 con velocidad de aproximadamente 3 MIPS, en la

cual las ejecuciones con malla de 10 puntos de colocación tardaban aproximadamente 8 minutos y las de 27 puntos tardaban de 20 a 25 minutos).

- i) Se aplicó con éxito una técnica de colocación w-ortogonal para la solución del balance de poblaciones con los modelos de ruptura y coalescencia para polimerización en suspensión, el cual no había sido resuelto con éxito en investigaciones previas.
- j) No sólo se obtuvieron tendencias adecuadas, sino que se reprodujeron satisfactoriamente datos obtenidos a escala industrial. Asimismo, se contribuyó a validar los modelos de ruptura-coalescencia de gotas para casos de una fracción de fase dispersa elevada y con variación hasta niveles muy altos de viscosidad, propuestos recientemente por J. Alvarez et. al. (Alvarez et. al., 1988); y se vislumbró la dirección a seguir para el refinamiento y mejora de dichos modelos, la cual indica que es necesario considerar el efecto del agente de suspensión entre las barreras energéticas que determinan la realización del evento de coalescencia.
- k) La sistematización numérica del método de colocación con splines aún requiere de refinamiento para poder ser de uso extensivo y aplicable a otros problemas; no obstante, se han dado los lineamientos y detectado los problemas principales por resolver para lograr ésta. Asimismo, se detectaron las principales limitaciones del método de colocación generalizada.
- l) Con los modelos y programas elaborados en este trabajo, quedan establecidas las bases para efectuar la prueba de solución dinámica del balance de poblaciones. La única limitante que podría ser de importancia para efectuar dicha prueba es el tiempo de cómputo y capacidad de memoria de máquina requeridos.

8.3 IMPREGNACION DE PERLAS.

- m) Se desarrolló un programa de computadora que simula la impregnación de perlas de polieutireno con agente neumatógeno, a condiciones de operación dadas.
- n) Se ajustó el coeficiente de difusión del modelo de impregnación a datos experimentales, obteniendo una buena reproducción de éstos.
- o) El modelo de impregnación usado tiene la limitación de que no es capaz de representar el efecto de variación en variables de proceso importantes tales como temperatura y presión, por lo que en este aspecto queda establecida una línea de investigación para trabajos posteriores.
- p) Es conveniente resaltar la importancia de la distribución de tamaños de partícula en el proceso de impregnación, ya que el tamaño de las perlas más grandes determina la duración del proceso. Esto obliga, si se quiere tener una operación eficiente y un producto de características uniformes, que la distribución sea lo más cerrada y controlada posible.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- ABRAHAMSON, J. "Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid". *Chemical Engineering Science*, Vol. 30, 1371-1379, 1975.
- 2.- ALCAYDE L., Guillermo. Comunicación personal. Septiembre de 1988.
- 3.- ALVAREZ, J.; ALVAREZ, J. J. "Solution of Dynamic Summation-Difference Equations by Collocation Techniques". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 42, No. 12, 2883-2898, 1987.
- 4.- ALVAREZ, J.; VALADEZ, A.; ALVAREZ, J. J. "Solution of Integro-Differential Equations by Global Collocation". Enviado al *Chem. Eng. Sci.* para revisión, 1988.
- 5.- ALVAREZ, J.; VALADEZ, A.; SORIA, A.; ALVAREZ, J. J. "Gestación de la Distribución de Tamaños de Partícula de la Polimerización en Suspensión". IV Congreso Nacional de Polímeros. Sociedad Polimérica de México A. C., Septiembre de 1988.
- 6.- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. "Solubility of pure paraffin and olefin hydrocarbons in water (Fig. 9A2.1)" Technical Data Book, July 1968.
- 7.- ARAI, K.; SAITO, S. "Simulation Model for the Rate of Bulk Polymerization over the Complete Course of Reaction". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 9, No. 4, 1976.
- 8.- BADISCHE ANILIN AND SODA FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT. "The use of Ammonium Sulfate as a Nucleating Agent in the Production of Expanded Plastics". British Patent Specification 1,247,796; Edinburgh, 1971.

- 9.- BISHOP, Richard. Practical Polymerization for Polystyrene. Cahner's Practical Plastics Series. Cahner's Publishing Company Inc., U.S.A., 1971. Caps. 2 y 6.
- 10.-BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. Polymer Handbook. Second Edition. John Wiley and Sons, U.S.A., 1975.
- 11.-BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. Análisis Numérico. 3a. ed. Grupo Editorial Iberoamérica, México D.F., 1986.
- 12.-CHIU, W. Y.; CARRAT, G. M.; SOONG, D. S. "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization". *Macromolecules*, Vol. 16, No. 3, 1983.
- 13.-CONSTANTINIDES, Alkis. Applied Numerical Methods with Personal Computers. First Printing. McGraw Hill, Singapore, 1987.
- 14.-CONTE, S. D.; DE BOOR, C. Elementary Numerical Analysis. An Algorithmic Approach. Third Edition. Sixth Printing. Mc Graw Hill, U.S.A., 1983.
- 15.-COULALOGLOU, C. A.; TAVLARIDES, L. L. "Description of Interaction Processes in Agitated Liquid-Liquid Dispersions". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 32, 1289-1297, 1977.
- 16.-CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, 1975.
- 17.-CUTTER, L. A.; DREXLER, T. D. "Simulation of the Kinetics of Styrene Polymerization". *American Chemical Society Symposium Series*, No. 197. *Computer Applications in Applied Polymer Science*. May 1982.
- 18.-DAS, P. K.; KUMAR, R.; RAMKRISHNA, D. "Coalescence of Drops in Stirred Dispersion. A White Noise Model for

Coalescence". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 42, No. 2, 1987.

- 19.-DOAK, Kenneth W. "Styrene Polymerization Process". U.S. Patent 2,907,756. Oct. 6, 1959.
- 20.-FUJITA, Hiroshi; KISHIMOTO, Akira; MATSUMOTO, Kinya. "Concentration and Temperature Dependence of Diffusion Coefficients for Systems Polymethyl Acrylate and n-Alkyl Acetates". September, 1959.
- 21.-GELBARD, F.; SEINFELD, J. H. "Numerical Solution of the Dynamic Equation for Particulate Systems". *Journal of Computational Physics*, Vol. 28, 357-375, 1978.
- 22.-GRIM, John Marshall. "Suspension Polymerization Using Synthetic Calcium Phosphate". U.S. Patent 2,715,118. Aug. 9, 1955.
- 23.-HARPER, Charles A. Handbook of Plastics and Elastomers. McGraw Hill, U.S.A., 1975.
- 24.-HULBERT, H. M.; KATZ, S. *Chemical Engineering Science*. Vol 19, p 555, 1964.
- 25.-MACLAY, William N. "The Mechanism of Extender Action by Potassium Persulfate in the Suspension Polymerization of Styrene". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 15, 867-888, 1971.
- 26.-MERZ, E. H. "Particle Identity Point in Suspension Polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. III, Issue No. 9, p. 374, 1960.
- 27.-MUNZER, M.; TROMMSDORFF, E. "Polymerizations in Suspension". Chapter 5 in Polymer Processes. Ed. Shildknecht. J. Wiley and Sons, New York, 1977.

- 28.-MUÑOZ H., J. A. "Polimerización de Estireno en Suspensión". Tesis de Ingeniero Químico. Fac. de Química, U.N.A.M., 1984.
- 29.-NISHIMURA, N. J. *Macromol. Chem.* 1966, 2, 259.
- 30.-RANDOLPH, A. D. "A Population Balance for Countable Entities". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, December 1964, pp 280-281.
- 31.-REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, D. E. The Properties of Gases and Liquids. Fourth Edition. Mc Graw Hill Book Company, New York, 1987.
- 32.-RODRIGUEZ, F. Principles of Polymer Systems. U.S.A., McGraw Hill, 1970.
- 33.-SALDIVAR, Enrique; VIVALDO, Eduardo; GOMEZ, Luis Ernesto. "Simulación de la Distribución de Tamaños de Partícula en Polimerización en Suspensión Empleando Colocación con Splines. Comparación con Datos Industriales". Encuentro Anual de la AMIDIQ, U. de Guadalajara, Abril de 1989.
- 34.-SHARMA, D. K.; SOANE, D. S. (SOONG). "High-Conversion Diffusion-Controlled Copolymerization Kinetics." *Macromolecules*, Vol. 21, No. 3, 1988.
- 35.-SHINNAR, R.; CHURCH, J. M. "Predicting Particle Size in Agitated Dispersions". *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 52, No. 3, March 1960.
- 36.-SHINNAR, Reuel. "On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels". *Journal of Fluid Mechanics*, 1, 259-275, 1961.
- 37.-TOBOLSKI, A. V. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 82, p. 1277, 1960.

- 38.-VALADEZ G., A. "Evolución de la Distribución de Tamaños de Partícula en una Polimerización en Suspensión". Tesis de Maestría. UAM Iztapalapa, Abril de 1988.
- 39.-VALENTAS, K. J.; BILOUS, O.; AMUNDSON, N. R. "Analysis of Breakage in Dispersed Phase Systems". I and E C Fundamentals, Vol. 5, No. 2, May 1966.
- 40.-VALENTAS, K. J.; AMUNDSON, N. R. "Breakage and Coalescence in Dispersed Phase Systems". I and E C Fundamentals, Vol. 5, No. 4, November 1966.
- 41.- ----- "Influence of Droplet Size-Aged Distribution on Rate Processes in Dispersed-Phase Systems". I and E C Fundamentals, Vol. 7, No. 1, February 1968.
- 42.-VILLADSEN, J. V.; MICHELSEN, M. L. Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation. Prentice Hall Inc., U.S.A., 1978.
- 43.-VILLADSEN, J. V.; STEWART, W. E. "Solution of Boundary-Value Problems by Orthogonal Collocation". *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 22, 1483-1501, 1962.
- 44.-WINSLOW, F. H.; MATREYEK, W. "Particle Size in Suspension Polymerization". *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, No. 5, 1108-1112, May 1951.

ANEXO I. REGRESION MULTIVARIABLE NO LINEAL USANDO EL METODO DE MARQUARDT PARA MINIMIZAR LA SUMA DE CUADRADOS DE ERROR.

El presente anexo es una descripción de la técnica de ajuste de parámetros experimentales usada en la sección 7.1.1 para el ajuste de los parámetros del modelo de Chiu et. al. (Chiu et. al., 1983), a los datos experimentales. Básicamente, se utilizó el método de Marquardt para el ajuste, por mínimos cuadrados, de funciones no lineales. Dicho método, así como el algoritmo de resolución del mismo, fueron tomados del libro de A. Constantinides. (Constantinides, 1987).

Planteamiento del problema.

Un modelo que consiste de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, tal como el que describe la cinética de polimerización de la sección 3.4, puede representarse de la siguiente forma:

$$Y' = g(x, Y, b) \quad (1)$$

donde: Y' = vector de derivadas de Y .
 g = vector de funciones.
 x = variable independiente.
 Y = vector de variables dependientes.
 b = vector de parámetros.

Suponemos que, si las condiciones de frontera están dadas y se cuenta con un estimado del vector b , entonces las ecuaciones diferenciales (1) pueden integrarse, numérica o analíticamente, para dar los resultados integrados, los cuales son de la forma:

$$Y = f(x, b) \quad (2)$$

Para el caso en que el modelo tiene una sola variable dependiente de ajuste, el cual es nuestro caso (el ajuste se hizo sobre la conversión de estireno), la suma de cuadrados de error está dada por:

$$\bar{\epsilon} = \epsilon^T \epsilon = (Y^* - Y)^T (Y^* - Y) \quad (3)$$

donde: Y^* = vector de observaciones experimentales de la variable dependiente.

Y = vector de valores calculados de las variables dependientes, obtenidos a partir de la ecuación (2).

Para el caso de regresión múltiple, donde existan u variables dependientes en el modelo, la suma de cuadrados de error con pesos está dada por:

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \sum_{j=1}^u w_j \epsilon_j^T \epsilon_j = \sum_{j=1}^u w_j \phi_j \\ &= \sum_{j=1}^u w_j (Y_j^* - Y_j)^T (Y_j^* - Y_j) \end{aligned} \quad (4)$$

donde: w_j = factor de peso correspondiente a la j -ésima variable dependiente.

ϕ_j = suma de cuadrados de error correspondiente a la j -ésima variable dependiente.

Dado que el caso que nos ocupa en este trabajo es el de ajustar parámetros experimentales a una sola variable dependiente (conversión de estireno), se discute a continuación el caso de minimización de $\bar{\epsilon}$ para una sola variable dependiente; la generalización al caso multivariable puede consultarse en el libro de Constantinides (Constantinides, 1987).

Para poder comprender el método de Marquardt, es necesario mencionar primero los métodos de Gauss-Newton y de Descenso Acelerado, ya que el primero se basa en ellos.

Método de Gauss-Newton.

Dado que Y es no lineal respecto a los parámetros, el tomar la derivada parcial de Φ respecto a b e igualarla a cero produciría una ecuación no lineal en b difícil de resolver. Este problema fué superado por Gauss, quien determinó que el ajuste de funciones no lineales por mínimos cuadrados puede lograrse utilizando una técnica iterativa que involucra una serie de aproximaciones lineales. En cada paso de la iteración se puede utilizar la teoría de mínimos cuadrados para obtener la siguiente aproximación.

Este método, conocido como el "método de Gauss-Newton", convierte el problema no lineal en uno lineal, aproximando la función Y con una expansión en series de Taylor alrededor de un valor estimado del vector de parámetros, b :

$$Y(\alpha, b + \Delta b) = Y(\alpha, b) + \frac{\partial Y}{\partial b} \Delta b \quad (5)$$

en donde la serie de Taylor se ha truncado después del segundo término. La ecuación (5) es lineal en Δb ; por lo tanto, se ha transformado el problema de encontrar b al de encontrar la corrección de b , es decir Δb , tal que al sumarse a b minimice la suma de cuadrados de error. Para lograrlo, sustituimos Y de (5) en (3), para obtener:

$$\Phi = (Y^* - Y - A \Delta b)^T (Y^* - Y - A \Delta b) \quad (6)$$

donde A es la matriz jacobiana de derivadas parciales de Y respecto a b , evaluadas en todos los puntos donde existan observaciones experimentales:

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_1}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial Y_1}{\partial b_k} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial Y_n}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial Y_n}{\partial b_k} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Desarrollando el producto de la ecuación (6), se obtiene:

$$\begin{aligned} \Phi = & Y^{*T} Y^* - Y^{*T} Y - Y^{*T} A \Delta b - Y^T Y^* + Y^T Y + Y^T A \Delta b - \Delta b^T A^T Y^* \\ & + \Delta b^T A^T Y + (\Delta b^T A^T)(A \Delta b) \end{aligned} \quad (7.1)$$

Derivando la ecuación (7.1) respecto a b :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{b}} &= - \frac{\partial}{\partial \mathbf{b}} \left[\mathbf{Y}^{*T} \mathbf{A} \Delta \mathbf{b} \right] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{b}} \left[\mathbf{Y}^T \mathbf{A} \Delta \mathbf{b} \right] - \frac{\partial}{\partial \mathbf{b}} \left[\Delta \mathbf{b}^T \mathbf{A}^T \mathbf{Y}^* \right] + \\ &\quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{b}} \left[\Delta \mathbf{b}^T \mathbf{A}^T \mathbf{Y} \right] + \frac{\partial}{\partial \mathbf{b}} \left[\langle \Delta \mathbf{b}^T \mathbf{A}^T \rangle \langle \mathbf{A} \Delta \mathbf{b} \rangle \right] \\ &= - \mathbf{Y}^{*T} \mathbf{A} + \mathbf{Y}^T \mathbf{A} - \mathbf{Y}^{*T} \mathbf{A} + \mathbf{Y}^T \mathbf{A} + \langle \Delta \mathbf{b}^T \mathbf{A}^T \rangle \mathbf{A} + \langle \Delta \mathbf{b}^T \mathbf{A}^T \rangle \mathbf{A} \\ &= 2(-\mathbf{Y}^{*T} \mathbf{A} + \mathbf{Y}^T \mathbf{A} + \Delta \mathbf{b}^T \mathbf{A}^T \mathbf{A}) \end{aligned}$$

e igualando a cero:

$$-\mathbf{Y}^{*T} \mathbf{A} + \mathbf{Y}^T \mathbf{A} + \Delta \mathbf{b}^T \langle \mathbf{A}^T \mathbf{A} \rangle = 0$$

donde "0" es el vector $\langle 0, 0, \dots, 0 \rangle^T$; sacando la transpuesta de ambos lados de la ecuación matricial anterior, obtenemos:

$$-\mathbf{A}^T \mathbf{Y}^* + \mathbf{A}^T \mathbf{Y} + \langle \mathbf{A}^T \mathbf{A} \rangle \Delta \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{A}^T (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^*) = \langle \mathbf{A}^T \mathbf{A} \rangle \Delta \mathbf{b}$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación anterior por $\langle \mathbf{A}^T \mathbf{A} \rangle^{-1}$, se obtiene la siguiente expresión para $\Delta \mathbf{b}$:

$$\Delta \mathbf{b} = \langle \mathbf{A}^T \mathbf{A} \rangle^{-1} \mathbf{A}^T (\mathbf{Y} - \mathbf{Y}^*) \quad (8)$$

donde $\Delta \mathbf{b}$ es el vector de corrección que debe aplicarse al valor estimado de \mathbf{b} para obtener un nuevo valor de éste; es decir:

$$\mathbf{b}_{\text{nuevo}} = \mathbf{b}_{\text{previo}} + \Delta \mathbf{b} \quad (9)$$

El método de Gauss-Newton está basado en la linealización de un modelo no lineal; en consecuencia, se espera que este método funcione bien si el modelo no es altamente no lineal, o si el estimado inicial del vector de parámetros está cerca de la suma de cuadrados mínima. Si no ocurre lo anterior, el método puede diverger.

El Método de Descenso Acelerado ("Steepest Descent").

Otro método utilizado para encontrar la suma de cuadrados de error mínima de un modelo no lineal es el de descenso acelerado. En este método, el vector inicial de parámetros es corregido en la dirección negativa del gradiente de \mathcal{E} :

$$\Delta b = -K \left[\frac{\partial \bar{x}}{\partial b} \right] \quad (10)$$

donde K es un factor constante adecuado. Se puede demostrar que, diferenciando la ecuación (3) respecto a b, que el menos gradiente es proporcional a $A^T(Y^* - Y)$; ésto es:

$$\frac{\partial \bar{x}}{\partial b} = -2A^T(Y^* - Y) \quad (11)$$

combinando las ecuaciones (10) y (11), se obtiene:

$$\Delta b = 2KA^T(Y^* - Y) \quad (12)$$

Comparando las ecuaciones (8) y (12) se aprecia que la única diferencia entre las correcciones del vector de parámetros del método de Gauss-Newton y el de Descenso Acelerado, estriba en que uno contiene el término $(A^T A)^{-1}$ y el otro el término 2K. El método de descenso acelerado tiene la ventaja, sobre el de Gauss-Newton, de que no diverge, siempre que el valor de K, el cual determina el tamaño de paso, sea suficientemente pequeño. No obstante, la rapidez de convergencia hacia el mínimo disminuye cuando la búsqueda se aproxima a éste, lo cual le hace perder su atractivo.

El Método de Marquardt.

Marquardt desarrolló una técnica de interpolación entre el Método de Gauss-Newton y el de Descenso Acelerado. Esta interpolación se logra añadiendo la matriz diagonal (λI) a la matriz $(A^T A)$ en la ecuación (8):

$$\Delta b = (A^T A + \lambda I)^{-1} A^T (Y^* - Y) \quad (13)$$

El valor de λ se escoge, en cada iteración, tal que el vector de parámetros corregido resulte en una suma de cuadrados menor en la siguiente iteración. Se puede apreciar, de la ecuación (13), que cuando λ es pequeño en comparación a la matriz $(A^T A)$, el método de Marquardt se aproxima al de Gauss-Newton; por otro lado, cuando λ es muy grande, comparada con la matriz mencionada, este método se aproxima al de Descenso Acelerado, con la diferencia de un factor de escala que no afecta la dirección de corrección del vector de parámetros, aunque sí proporciona un tamaño de paso menor.

De acuerdo con Marquardt, se desea minimizar \bar{x} en la vecindad máxima sobre la cual la función linealizada dará una

representación adecuada de la función no lineal. Por lo tanto, el método para escoger λ debe dar valores pequeños cuando cuando el método de Gauss-Newton convergería eficientemente y valores de λ grandes cuando fuera necesario utilizar el método de Descenso acelerado.

El algoritmo de este método incluye los siguientes pasos:

1. Estimar los valores de los elementos del vector de parámetros b .
2. Si el modelo tiene la forma de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, usar el vector b y las condiciones de frontera para integrar las ecuaciones y obtener los perfiles de Y . Si el modelo es algebraico, se pueden calcular directamente los valores de Y en los valores de la variable dependiente para los cuales existen datos experimentales.
3. Evaluar la matriz A de las ecuaciones del modelo. Si el modelo consiste de ecuaciones algebraicas, entonces $\partial Y / \partial b$ puede evaluarse fácilmente derivando las ecuaciones del modelo. Si el modelo consiste de ecuaciones diferenciales (como en nuestro caso), entonces se deben desarrollar las ecuaciones variacionales. Estas ecuaciones se obtienen tomando la derivada parcial de las ecuaciones diferenciales respecto a cada uno de los parámetros:

$$\frac{\partial}{\partial b} \left[\frac{\partial Y}{\partial x} \right] = \frac{\partial \epsilon}{\partial b} \quad (14)$$

rearrreglando el orden de derivación se obtiene:

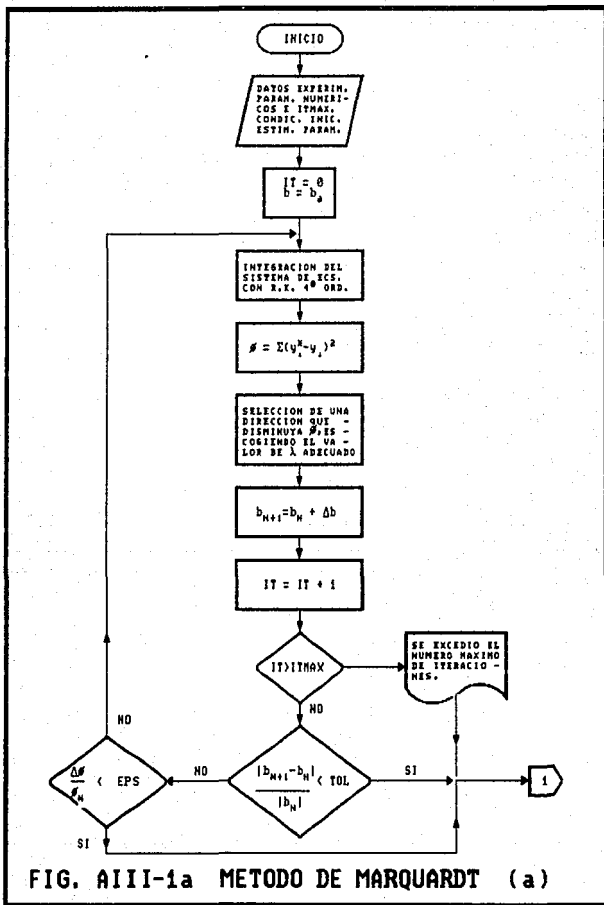
$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial Y}{\partial b} \right] = \frac{\partial \epsilon}{\partial b} \quad (15)$$

Estas ecuaciones forman un sistema de ecuaciones diferenciales que deben ser integradas junto con las ecuaciones del modelo. Sus resultados integrados producen los perfiles de $\partial Y / \partial b$ necesarios para construir la matriz A .

4. Determinar el valor adecuado de λ .
5. Calcular el vector de corrección Δb , a partir de la ecuación (13).

6. Calcular el nuevo estimado del vector de parámetros, a partir de la ecuación (9).
7. Repetir los pasos 2 a 6 hasta que suceda cualquiera de las siguientes situaciones:
 - a. $\hat{\theta}$ no cambie.
 - b. Δb sea muy pequeño.

Expresando el algoritmo anterior en forma de diagrama de flujo:



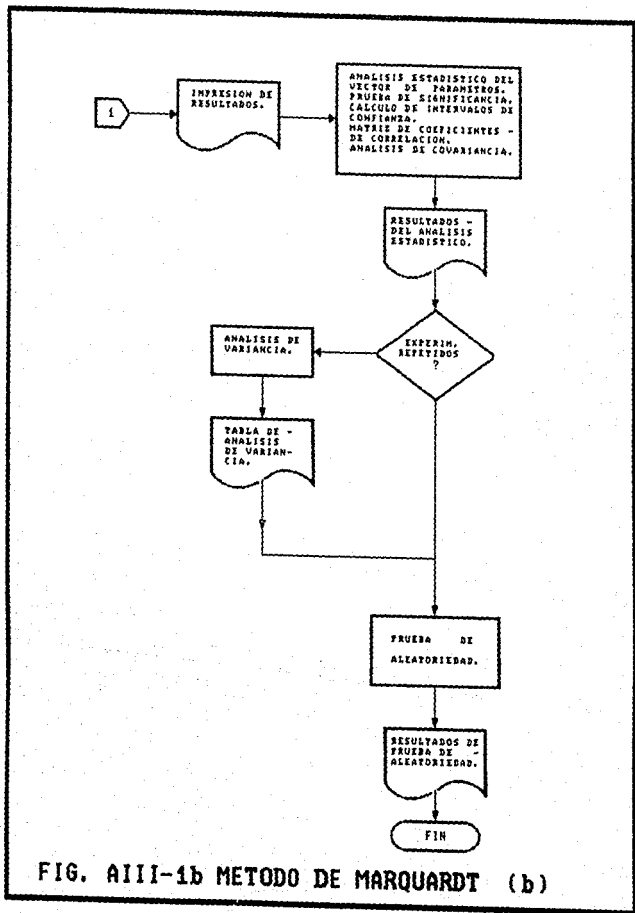


FIG. AIII-1b METODO DE MARQUARDT (b)

ANEXO II. DESCRIPCION DEL METODO DE COLOCACION w-ORTOGONAL PARA SOLUCION DE ECUACIONES INTEGRO-DIFERENCIALES.

El presente anexo es un resumen del artículo elaborado por J. Alvarez et. al. (Alvarez J., et. al. 1988) para presentar la técnica de solución de ecuaciones integro-diferenciales desarrollada por ellos. Se incluye en este trabajo debido a que uno de los métodos de solución utilizados para resolver el balance de poblaciones que permite obtener la DTP de una polimerización en suspensión fue precisamente éste.

La técnica propuesta por Alvarez aplica a modelos cuyas expresiones matemáticas pertenecen a la clase de funciones, en dominios finitos o infinitos, que pueden ser aproximadas por un polinomio global.

La técnica se basa en una aproximación a una función desconocida en términos de los interpolantes de Lagrange y resuelve simultáneamente tanto el perfil inicial, como la malla de interpolación (puntos de colocación). En su artículo, Alvarez plantea su técnica como un problema de mínimos cuadrados con función peso para la aproximación de funciones inmersas en una ecuación. Dado que la justificación matemática de dicha técnica escapa de los objetivos de este trabajo, sólo se describe aquí, de manera general, el tipo de problemas a los que se aplica y algunos aspectos importantes de su implementación numérica.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Considérese un modelo representado por la siguiente ecuación integrodiferencial (ID):

$$Lu(x) = f(x), \quad x \in D \quad (1)$$

u puede estar sujeta a condiciones a la frontera (BC)

$$L_n u(x) = f_n(x), \quad x \in D$$

donde u y f son funciones definidas en el dominio D. El dominio D puede ser finito $([a,b])$, infinito $((-\infty, \infty))$ o semi-infinito $((0, \infty))$. El caso de un operador integral o de

uno diferencial pueden tomarse como elecciones particulares de L .

El problema es resolver u , para una f dada, en la ecuación (1). Una solución rigurosa del problema conduciría a un sistema infinito de ecuaciones algebraicas. El propósito de un método de aproximación es construir una representación adecuada de la solución, usando una base de funciones aproximantes, cuya dimensión sea lo más pequeña posible. En el caso de una técnica de colocación, esto implica el uso de pocos puntos de colocación.

El problema de aproximar con un polinomio global la función solución en una ecuación tiene que ver más con las características de la función que con el tipo de ecuación que ésta satisface.

APROXIMACION DE FUNCIONES.

En forma general, el problema de aproximar una función desconocida con una base de polinomios ortogonales es encontrar los coeficientes, c_j , tales que sean solución del siguiente problema de programación no-lineal:

$$\text{Min}_{\{c_j\}} \int_D w(x) e^2(x) dx, \quad e(x) = u(x) - u^*(x)$$

s.a.q.

(2)

$$u^*(x) = \sum_{j=1}^N c_j b_j(x)$$

Aplicando el concepto de w -ortogonalidad, Alvarez genera una técnica en la que los coeficientes desconocidos que resuelven el problema de programación no lineal (2), resultan ser los valores de la función desconocida en los puntos de colocación; es decir:

$$c_j = u(r_j), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

r_j = puntos de colocación (raíces de un polinomio ortogonal).

Como la secuencia a ser aproximada satisface restricciones de frontera, la esencia del método es la misma; se incluyen los puntos de frontera como puntos de colocación. De acuerdo a lo anterior, habrá N ecuaciones de colocación; N_I correspondientes al dominio y N_B a las condiciones de frontera. Las ecuaciones de colocación son:

$$u(r_i) - u^{\circ}(r_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_I$$

$$L_B[u^{\circ}(x;r)] \Big|_{x=r_i} = 0, \quad i = N_I + N_0 + N_1$$

$$u^{\circ}(x;r) = \sum_{j=1}^N l_j(x;r)u(r_j), \quad x \in D, \quad D = [a, b] \quad (4)$$

$$r = \{r_i \mid P_N^{\circ}(r_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_I\}; \quad r_{N_I+N_0} = a, \quad r_{N_I+N_0+N_1} = b$$

$$w(x) = G(r^{\circ}, x)$$

donde N_0 y N_1 toman los valores de cero o uno, dependiendo de que $x = 0$ ó $x = 1$ sean puntos de frontera.

APROXIMACION A LA SOLUCION DE UNA ECUACION.

Partiendo de la premisa de que cierta función $u(x)$ ha sido aproximada con interpolantes de Lagrange y que el mapa G de las funciones $u(x)$ a los pesos $w(x)$ ha sido establecido, Alvarez obtiene las siguientes ecuaciones de colocación para el problema de programación no lineal asociado a la aproximación de la solución de una ecuación (en este caso lo que se minimiza es la integral de cuadrados de residuos multiplicados por sus funciones peso):

$$Lu^{\circ}(x;r) \Big|_{x=r_i} - f(r_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_I$$

$$L_B[u^{\circ}(x;r)] \Big|_{x=r_i} = 0, \quad i = N_I + N_0 + N_1$$

$$u^{\circ}(x;r) = \sum_{j=1}^N l_j(x;r)u(r_j) \quad (5)$$

$$r = \{r_i \mid P_N^{(0)}(r_i) = 0, i = 1, 2, \dots, N_I\}; r_{N_I + N_0} = a, r_{N_I + N_0 + N_I} = b$$

$$\omega(x) = F[u'(x; r)]$$

La solución simultánea de la aproximación u^0 y su malla de colocación r requiere, además de las ecuaciones de colocación (5), de la evaluación de los interpolantes de Lagrange para cualquier función peso admisible y una expresión para ésta, en términos de la función aproximada.

IMPLEMENTACION NUMERICA.

Considérese una familia de polinomios w -ortogonales. Los polinomios ortogonales satisfacen la fórmula recursiva de tres términos siguiente:

$$P_{n+1}(x) = a_n(x-b_n)P_n(x) - c_n P_{n-1}(x)$$

donde:

$$a_n = \frac{\alpha_{n+1}}{\alpha_n}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N_I - 1$$

$$b_n = \frac{\langle v_n(x), t_n(x) \rangle}{\langle t_n(x), t_n(x) \rangle}, \quad n = 1, 2, \dots, N_I - 1$$

$$c_n = \begin{cases} \text{arbitraria, } n = 0 \\ \frac{a_n \langle t_n(x), t_n(x) \rangle}{a_{n-1} \langle t_{n-1}(x), t_{n-1}(x) \rangle}, \quad n = 1, 2, \dots, N_I - 1 \end{cases}$$

$$v_n = \int_D x P_n(x) dx, \quad t_n = \int_D P_n(x) dx$$

$$\langle u, v \rangle = \int_D \omega(x) u(x) v(x) dx$$

Usualmente, los coeficientes sucesivos α_n se escogen igual a la unidad, pero con signo alternante; por lo tanto, $\alpha_n = -1$. La recursión se comienza con $P_{-1}(x) = 0$, $P_0(x) = 1$ y $c_0 = 0$.

Una vez que la función peso ha sido dada, los coeficientes $(a_i, b_i, c_i; i = 0, 1, \dots, N_I-1)$ pueden calcularse y almacenar sus valores en memoria. Las integrales se resuelven numéricamente (Método de Simpson, por ejemplo).

Las N_I raíces interiores de los polinomios w -ortogonales $P_N(x)$ se pueden obtener utilizando un método de Newton con deflexión (Michelsen, Villadsen; 1978) basado en fórmulas de recurrencia. Esto es:

$$r_i^{k+1} = r_i^k - \frac{\frac{P_N}{P_N^{(i)}}}{1 - \frac{P_N^{(i-1)}}{P_N^{(i)}} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{x_i - x_j}}, \quad x = r_i, \quad i = 1, 2, \dots, N_I$$

$$r_i^0 = r_{i-1}, \quad r_0^0 = 0.$$

La i -ésima raíz se encuentra cuando $|r_i^{k+1} - r_i^k| < 10^{-4}$.

Cuando se incluyen uno o dos condiciones a la frontera, éstas se fuerzan como puntos de colocación. Los interpolantes de Lagrange se pueden calcular con la siguiente fórmula (Michelsen, Villadsen, 1978):

$$l_i(x; r) = \frac{P_N(x)}{(x-r_i)P_N^{(i)}(r_i)}$$

donde:

$$P_N(x) = P_{N_I}(x)(x)^{N_0} [1-x]^{N_1}, \quad N = N_I + N_0 + N_1$$

Las derivadas de los interpolantes de Lagrange se obtienen a partir de (Michelsen, Villadsen, 1978):

$$l_i^{(k)}(x;r) = \begin{cases} \frac{1}{k+1} \frac{P_N^{(k)}(x;r)}{P_N^{(k-1)}(x;r)}, & x = r_i \\ \frac{1}{x-r_j} \left[\frac{P_N^{(k)}(x;r)}{P_N^{(k-1)}(x;r)} - kl_i^{(k-1)}(x) \right], & x \neq r_i \end{cases}$$

El sistema de ecuaciones algebraicas no-lineales que resulta de sustituir la interpolación w-lagrangiana y forzar las condiciones de colocación (5), se puede resolver con un método quasi-Newton (Powell, 1970).

ANEXO III. DESCRIPCION DEL METODO DE COLOCACION CON SPLINES PARA LA SOLUCION DE ECUACIONES INTEGRO-DIFERENCIALES.

El presente anexo es un extracto, con algunas modificaciones, del trabajo presentado por Saldívar et. al. en fecha reciente (Saldívar et. al., 1989). Se incluye en esta tesis, ya que fue el método utilizado para resolver el balance de poblaciones que determina la DTP.

El método que empleamos se conoce como colocación con "splines" cúbicos y se ha empleado para resolver problemas similares de balances de poblaciones en ciencias de la atmósfera (dispersiones de polvos) y en ciencia de coloides (Gelbard y Seinfeld, 1978). El método consiste, a grandes rasgos, de dividir el intervalo de la variable independiente, en este caso volumen u de gotas, en varios subintervalos. A los puntos de corte se les llama puntos de colocación. La función solución se aproxima en cada subintervalo con un polinomio cúbico al que se le piden cuatro condiciones: que satisfaga la ecuación a resolver en los puntos extremos del subintervalo que le corresponde y que su primera y segunda derivadas coincidan en el punto de corte con la primera y segunda derivadas respectivamente, del polinomio del subintervalo siguiente. Estas condiciones agotan los 4 grados de libertad que permiten definir al polinomio en forma única. Al pedir continuidad en la primera y segunda derivadas se obtiene una curva suave que aproxima a la solución. Como la curva parece trazada por un curvigráfico, que en inglés se denomina "spline", esta técnica se conoce con este mismo nombre. Por otra parte, al sustituir polinomios con coeficientes indeterminados en la ecuación problema e imponer las cuatro condiciones descritas sobre estos polinomios, el problema se transforma en encontrar los coeficientes de los polinomios que satisfacen esas condiciones. Matemáticamente, el problema se transforma en un sistema de ecuaciones algebraicas, para el caso de ecuaciones integrales puras como

en el caso cuasi-estacionario del balance de poblaciones, o en un sistema de ecuaciones diferenciales para el caso de que se parta de una ecuación integro-diferencial, como en la versión dinámica del mismo. Estos sistemas serán lineales o no lineales dependiendo de la linealidad o no linealidad del "kernel" o integrando. En nuestro caso el sistema se transformó en uno algebraico no lineal.

Traduciendo la técnica descrita en términos más formales:

supóngase que aproximaremos la función $f(u_i)$ en los puntos de corte $u_1 < u_2 < \dots < u_{N+1}$, donde u_1 es el extremo izquierdo y u_{N+1} el extremo derecho del intervalo de solución. Esto define N subintervalos y en cada uno de ellos aproximaremos la solución como un polinomio cúbico que representaremos como :

$$P_i(u) = c_{1,i} + c_{2,i}(u - u_i) + c_{3,i}(u - u_i)^2 + c_{4,i}(u - u_i)^3 \quad (1)$$

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

el problema ahora consiste en encontrar los coeficientes $c_{j,i}$ que satisfacen las condiciones a imponer.

Para nuestro caso, el balance de poblaciones puede representarse como:

$$L(f(u)) = g(u) \quad (2)$$

donde L es un operador integral y $g(u)$ es un operador diferencial parcial; en el caso cuasi-estacionario de nuestro problema, $g(u) = 0$. Inicialmente requerimos que en cada subintervalo se satisfaga que el polinomio correspondiente, sustituido en lugar de $f(u)$, sea solución exacta de (2) en los extremos del subintervalo. Matemáticamente :

$$L(P_i(u_i)) = g(u_i) \quad (3)$$

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

$$L(P_i(u_{i+1})) = g(u_{i+1}) \quad (4)$$

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

lo que garantiza continuidad en la función en los puntos de corte.

Planteemos primero el problema de hallar los polinomios tipo splines como un problema de interpolación. Supongamos que conocemos el valor de la función y de su primera derivada en cada uno de los puntos de corte. De (14), nótese que esto es equivalente a conocer los c_{3i} y los c_{2i} . Si ahora imponemos las condiciones de continuidad :

$$P'_{i-1}(u_i) = s_i \quad (5)$$

$$i = 2, \dots, N+1 \quad (N \text{ ecs.})$$

y

$$P_{i-1}(u_i) = f_i \quad (6)$$

$$i = 2, \dots, N+1 \quad (N \text{ ecs.})$$

donde s_i y f_i son los valores de la derivada y la función respectivamente en los puntos de corte; esto equivale a plantear un sistema lineal de $2N$ ecuaciones en las $2N$ incógnitas c_{3i} y c_{2i} ($i = 1, \dots, N$), para cada paso de integración de la función $g(u)$ (en el caso cuasi-estacionario sólo se resuelve un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales), que se resuelve fácilmente. De hecho, la subrutina CALCCF (ref. 14) en FORTRAN hace ese trabajo eficientemente. Sin embargo esto requiere el conocimiento de las derivadas s_i de la función en los puntos de corte. Sin embargo, aunque estas derivadas no se conozcan, es posible determinarlas mediante la condición de continuidad en la segunda derivada. Veamos, esta condición implica :

$$P''_{i-1}(u_i) = P''_i(u_i) \quad (7)$$

$$i = 2, \dots, N$$

lo que plantea un sistema de $N-1$ ecuaciones en c_{3i} y c_{2i} . Como ya vimos, es posible escribir estas constantes en términos de las f_i y las s_i . Conocidas las f_i , el sistema (7) se convierte en un sistema lineal de $N-1$ ecuaciones en las

$N+1$ incógnitas s_i , que son las derivadas en los puntos de corte (ver ref. 14). De información de la física del problema podemos determinar o estimar las derivadas en los extremos del intervalo del problema, con lo que quedan totalmente especificados los polinomios. La subrutina SPLINE en FORTRAN, de (ref. 14), resuelve esta última parte.