

UAM-I
C.B.I

CONCEPTUALIZACION Y MODELADO DE LA
POLIMERIZACION EN SUSPENSION ✓

TESIS QUE PRESENTA
ROGERIO EDMUNDO MARTINEZ GOMEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

"ITONEMA METROPOLITA"

Itzamal
Yuc.
— —

SINODALES

DR. WALTER MOISES RAMIREZ MARQUEZ, PRESIDENTE
M.C. RICARDO LOBO OEHMICHEN, SECRETARIO
DR. JESUS ALVAREZ CALDERON, VOCAL
M.C. FELIX GONZALEZ, VOCAL
M.C. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ, INVITADO

MEXICO D.F., 20 DE SEPTIEMBRE DE 1990.

A mi madre,

la señora

Flora Gómez B.

Agradezco al Dr. Jesús Alvarez Calderón y al M.I.Q. José de Jesús Ramírez por su trabajo de asesoría que hizo posible este trabajo.

También, a todo el personal del area de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, por el favorable ambiente de trabajo.

Por último, al ingeniero Enrique Aduna Espinosa, por su cooperación en la programación de la cinética, al ingeniero Jose Martín Hernández Valdez en el estudio de las tasas de ruptura y coalescencia de gotas y al químico Ernesto García por las interesantes conversaciones sobre agentes de suspensión.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

CONCEPTUALIZACION Y MODELADO
DE LA
POLIMERIZACION EN SUSPENSION

*Tesis que para obtener el grado de
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA*

p r e s e n t a

ROGERIO EDMUNDO MARTINEZ GOMEZ

AREA DE INGENIERIA QUIMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESOS E HIDRAULICA

México D.F.

1990

INDICE

NOMENCLATURA

i

1. INTRODUCCION

1.1 Origen del problema.	1
1.2 Antecedentes y justificación.	5
1.3 Propósito de la tesis.	12
1.4 Resultados principales	15
1.5 Organización	16

2. LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION

2.1 Descripción	18
2.2 Alternativas	26
2.3 Fenómenos elementales	28
2.4 Objetivos	28

3. MARCO TEORICO

3.1 Análisis y síntesis	31
3.2 El Balance de Población	34
3.3 Solución Numérica del Balance de población	37
3.4 La agitación y el medio turbulento	48
3.5 La Reología de la gota	53
3.6 La Cinética química	54
3.7 El efecto del agente de suspensión	59

4. MODELOS DE ROMPIMIENTO Y COALESCENCIA

4.1 Estado del arte	62
---------------------	----

4.2	Rompimiento	74
4.3	Coalescencia	86
4.4	Funciones auxiliares	93
5. AJUSTE DE CONSTANTES Y VALIDACION DEL MODELO.		
5.1	Caso de estudio	95
5.2	Estimacion preliminar	
5.2.1	Análisis de órdenes de magnitud.	104
5.2.2	Análisis gráfico del modelo.	107
5.3	Ajustes previos de constantes.	
5.3.1	Balance de población en estado quasi-estacionario despreciando la dinámica de la contracción.	116
5.3.2	Análisis físico de los núcleos de ruptura y coalescencia.	117
5.3.3	Balance de población en estado quasi-estacionario incluyendo dinámica de la contracción.	119
5.4	Ajuste final de las constantes.	119
6. RESULTADOS		
6.1	Características importantes del modelo.	123
6.2	Análisis de sensibilidad paramétrica del modelo.	127
6.3	Simulación de comportamientos observados en operaciones industriales	133
6.4	Conclusiones	139
BIBLIOGRAFIA		145
APENDICES 1		i.1
APENDICES 2		ii.1

NOMENCLATURA

Letras latinas

a	Area interfacial por unidad de fase continua.
b	Constante de proporcionalidad en la expresión para la tensión interfacial.
C_j	Constante j-ésima del modelo.
Cs	Concentración del agente de suspensión.
d	Diámetro de la gota.
d_{32}	Diámetro Sauter.
E	Modulo de elasticidad del polímero.
E_b	Barrera energética.
E_t	Energía cinética del campo turbulento isotrópico.
F	Fuerza.
f	Eficiencia de iniciador.
$f(x,t)$	Función distribución de tamaño de gotas.
$g(x,t)$	Frecuencia de ruptura.
h^*	Distancia crítica adimensional.
hc	Grosor crítico de la película.
hr	Distancia de interacción hidrodinámica
$h(x,y,t)$	Frecuencia de colisión entre gotas de tamaños x,y.
H	Función escalón unitario de Heaviside
I	Concentración de iniciador.
k_d	Constante de iniciación.
k_p	Constante de propagación
k_t	Constante de terminación.
K_{ad}	Constante de adsorción en el modelo tipo Langmuir.
K_i	Constantes numericas
$L(t)$	Corte numérico para el máximo tamaño de gota.
M	Concentración de monómero.
$\overline{M_n}$	Masa molecular promedio numeral.
No	Concentración inicial del agente de suspensión.
N	Número de gotas por unidad de fase continua.
N_{vi}	Número de viscosidad.
P	Presión.

q	Flujo másico.
r	Tasa de cambio de volúmen de una gota de volúmen x.
R	Radio del disco proyectado.
Re	Número de Reynolds.
s	Desplazamiento medio.
t	Tiempo.
$t\mu$	Tiempo característico de flujo viscoso.
T	Temperatura del Reactor.
u	Velocidad característica del flujo turbulento isotrópico.
v	Velocidad de la fase dispersa en el interior de la gota.
v_{ac}	Velocidad relativa de una gota de volúmen x respecto otra de volúmen y.
$V(t)$	Volúmen de la fase continua.
V	Volúmen.
u	Velocidad adimensional. $u = v/v_{max}$
$\bar{u}$	Correlación de velocidad del campo turbulento.
w	$u(1/2.\theta)$ en ec. 36.
w_i	Fracción peso.
$w_r(x)$	Frecuencia de las fluctuaciones turbulentas.
We	Numero de Weber.
x,y	Volúmen de gota.
X	Conversión fraccional del monómero.
z	Absisa adimensional (eq.34a).

Subíndices.

c	Fase continua.
crit	Critico.
d	Fase dispersa.
e	Medio enfriante.
max	Maximo.
o	Inicial
x,y	Coordenadas espaciales.

Superíndices.

av	Disponible.
e	Entrada al reactor.
s	Salida del reactor.
.re	Requerido.
∞	Condiciones de saturación.

Letras griegas.

β	Parámetro adimensional de viscoelasticidad. $\beta = \lambda/t\mu$
$\beta(x,y)$	Distribución de tamaño de gotas hijas.
Δ	Diferencia.
ε	Tasa de disipación de energía.
ε'	Viscosidad cortante superficial.
ϕ	Fracción volumen de la fase dispersa.
η	Microescala de longitud.
θ	Tiempo adimensional. $\theta = t/t\mu$
Θ	Fracción de area cubierta.
γ	Tasa de deformación.
κ	Frecuencia de coalescencia de gotas
κ'	Viscosidad superficial dilatante
λ_j	Eficiencia
λ	Tiempo de relajación
μ_i	Momentos de los polimeros muertos
μ	Viscosidad cinemática
ν	Numero de gotas hijas
ρ	Densidad
σ	Tensión interfacial
τ	Período de tiempo para una fluctuación turbulenta.
τ_i	Esfuerzo cortante.
τ_h	Tiempo característico de la conducción del calor
ϑ_i	Polinoemiso cúbicos que forman el trazador cúbico.
ξ	Volumen adimensional
ω	Frecuencia de fluctuación turbulenta
Ω	Velocidad angular del impulsor

Otros s3mbolos

- ϵ Tasa de disipaci3n de energ3a.
- $\tilde{n}$ Moles de agente de suspensi3n adsorbido por unidad de area interfacial.
- $\underline{t}$ Per3odo de tiempo para una fluctuaci3n turbulenta.

1. INTRODUCCION

1.1 ORIGEN DEL PROBLEMA

Desde su invención en 1910 [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970] hasta nuestros días, la polimerización en suspensión se ha desarrollado rápidamente. En un principio, este proceso fué motivado por el hecho de que todos los hules naturales aparecen en la forma de latex resultado de polimerizaciones en el interior de la planta. Actualmente, el proceso de polimerización en suspensión forman la base para la producción de polímeros y copolímeros comercialmente importantes tales como los obtenidos a partir de esteres acrílicos, ésteres metacrílicos, estireno, divinilbenceno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, tetrafluoroetileno y clorotrifluoroetileno. Una cuarta parte de la producción mundial de polímeros [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970] se da mediante este tipo de polimerización. Consecuentemente, existe la necesidad de obtener información sobre el proceso y de manejar esta información para resolver problemas de operación. Este trabajo está dirigido hacia este último aspecto, usando como herramientas el modelado y la simulación numérica.

Procesos de polimerización.

Con la finalidad de ubicar las peculiaridades de la polimerización en suspensión, es pertinente introducir brevemente las características esenciales de los principales procesos de polimerización [Biesemberger 1983, Tirrell 1985]:

Polimerización en masa.

En este caso al monómero se agrega al reactor con iniciador y se realiza la polimerización. Los productos poseen alto peso molecular, debido a esto el control de peso molecular y temperatura son muy difíciles. Esto se debe al gran desprendimiento de calor; la viscosidad puede incrementarse dramáticamente y surgen problemas en la agitación, además se forman depósitos de polímero en las paredes dificultando la remoción de calor. Las conversiones típicas son del orden de 55-65%.

Polimerización en solución.

En un solvente adecuado, se agregan el monómero y el iniciador, la agitación mantiene la homogeneidad de la solución, la viscosidad no se incrementa tan drásticamente, el control de temperatura es bueno. La desventaja es que hay que purificar los productos, los cuales también se hallan en solución.

Polimerización en suspensión.

En una fase inorgánica (generalmente agua) se agrega la fase orgánica constituida por el monómero con iniciador y la mezcla se somete a agitación formandose gotas de monómero-polímero; mientras ocurre la polimerización se agregan agentes de suspensión, la temperatura se controla gracias a la fase inorgánica de alta capacidad térmica. Conforme la polimerización progresa, las gotas se transforman en partículas de monómero-polímero pegajosas y viscosas, las cuales llegan a ser rígidas y esferoidales (de diámetros del orden de 5×10^{-2} cm); el producto final lo constituyen gránulos de polímero.

La potencia de agitación se determina por la viscosidad efectiva del contenido del reactor. En la polimerización en masa la viscosidad la determina únicamente el polímero y por tanto existen incrementos hasta de cinco órdenes de magnitud en el valor de la viscosidad (especialmente en la zona del efecto gel). En contraste, en la polimerización en suspensión la viscosidad efectiva de la mezcla se determina en parte por las características de la fase dispersa y en parte por la viscosidad de la fase continua, por tanto se mantiene un valor bajo durante todo el curso de la polimerización. (Friis y Hamielec, 1975).

El principal problema es controlar la dinámica de rompimiento y coalescencia de las gotas, lo cual se logra mediante la adición de agentes de suspensión y una adecuada velocidad de agitación.

Polimerización en emulsión.

Empezando como solución (monómero + iniciador + solvente + agentes emulsificantes), la mezcla reaccionante se transforma en emulsión apareciendo micelas (las cuales son de menor tamaño que las gotas de la polimerización en suspensión) y mas tarde gotas de polímero, la cinética química para las diferentes etapas se halla acoplada a la transferencia de

masa y fenómenos interfaciales , la estabilidad de dichas mezclas es un proceso físico sumamente complicado y su descripción matemática es mucho mas detallada que la de los procesos anteriores. Los tamaños típicos de las partículas en obtenidos mediante este proceso de polimerización son del orden de 5×10^{-6} cm (Schildechkt y Skeist, 1977).

De los procesos anteriores, para el caso de operación por lotes, se conocen modelos completos (Tirrell, 1985; Chiu *et al*, 1983) sólo para los dos primeros casos. En la polimerización en masa y la polimerización en solución, se requiere de la evolución de la distribución de pesos moleculares (DPM) y el modelo lo constituye las expresiones cinéticas para las reacciones químicas. En contraste, para la polimerización en suspensión y en emulsión, además de la DPM se requiere del conocimiento de la distribución de tamaños de partículas (DTP).

Este trabajo se avoca al estudio de la DTP en la polimerización en suspensión. Como un ejemplo, se estudió la obtención de partículas esféricas de poliestireno cristal, de diámetro promedio .05 cm.

A continuación se presentan los pros y contras del proceso con el fin de justificar su elección [Schildnecht y Skeist, 1977; Valadez, 1987; Vivaldo, 1989].

Ventajas y desventajas

Las caraterísticas favorables del proceso son :

1) Bajo costo de material auxiliar. La fase orgánica ocupa una fracción del volúmen del tanque que varía entre 0.1 y 0.6. El resto del volúmen es ocupado por agua (se trata de agua tratada que puede ser reciclada).

2) Buena transferencia de calor. Los problemas debidos a la transferencia de calor en la etapa de disparo térmico son mínimos para fracciones de fase dispersa alrededor de 0.1 y son importantes para fracciones mayores de 0.6. Además, los reactores industriales se hallan equipados de chaqueta de enfriamineto como dispositivo adicional para el control de temperatura.

3) El control de temperatura relativamente simple ya que la viscosidad efectiva de la mezcla resultante es baja y no provoca problemas de mezclado que conlleven a regiones calientes (como ocurre en la polimerización en masa).

4) El tamaño de partícula puede controlarse sobre un rango estrecho. Las partículas obtenidas son de hasta cuatro órdenes de magnitud mayores que las formadas a partir de una polimerización en emulsión. Por tanto existen pocos problemas asociados con el manejo de partículas demasiado finas.

5) Existen menos contaminantes presentes en resinas de suspensión respecto a los polímeros obtenidos mediante emulsión, esto se debe a que las concentraciones de agentes de suspensión es de un orden menor que las usadas en la polimerización en emulsión.

6) Altas conversiones del producto, debido a que las consecuencias del "Efecto Gel" no son desastrosas, ya que existen condiciones casi isotérmicas en el interior del reactor.

Entre las desventajas de la polimerización en suspensión se pueden listar:

1) Gastos mayores en servicios auxiliares, se tiene que dar un tratamiento posterior al polímero para eliminar el agua, agente de suspensión y monómero residuales. Estos se deben principalmente a energéticos y materias primas

2) Uso de equipo adicional, para purificar las perlas y probablemente moldearlas.

Se puede concluir que las ventajas mencionadas son importantes haciendo al proceso altamente atractivo en la industria especialmente desde el punto de vista operativo. Por esta razón, vale la pena hacer un estudio mas profundo, dentro del cuál este trabajo constituye la etapa inicial.

La calidad del producto

A nivel industrial, cuando se realiza un proceso de polimerización, el principal objetivo es la obtención del producto cumpliendo ciertas normas

de calidad. En el caso de los polímeros, significa que el material tenga distribuciones de cadenas poliméricas y de tamaños de partículas definidas de antemano, así como alta pureza (baja concentración de sustancias ajenas al polímero). La caracterización de la primera se realiza mediante la DPM (distribución de pesos moleculares) mientras que la segunda se hace mediante la DTP (distribución de tamaños de partícula). En la práctica, es posible modificar la DPM mediante la manipulación de la temperatura y de la concentración del iniciador mientras que la DTP se modifica manipulando la velocidad de agitación y la concentración del agente de suspensión.

Se tienen datos empíricos sobre la evolución de la DPM (Vivaldo, 1989) para algunos polímeros de interés comercial tales como el estireno y el metil-metacrilato. También se han propuesto modelos para correlacionarlos [Schuler H. y Suzhen Z., 1985; Chiu W.Y., Carrat G.M. y Soong D. S., 1983], ya que se trata de una cinética de polimerización por adición [Flory, 1953].

En contraste, existe un número limitado de datos sobre la evolución de la DTP (Konno *et al*, 1982) y ciertas correlaciones semiempíricas sobre valores promedio de la DTP (Konno *et al*, 1980 y 1982). El trabajo de Valadez (1987) fué el primer intento de generar un modelo para el proceso, pero no incorpora ni efectos viscoelásticos del polímero ni la dinámica de los fenómenos de ruptura y coalescencia.

En vista de lo anterior, se concluye que existe la necesidad de entender la gestación de la DTP a fin de lograr, a nivel industrial, diseños más racionales que se sustenten mas en modelos basados en Fenómenos del Transporte, Termodinámica de Interfases y Matemáticas Aplicadas que en conocimiento empírico.

1.2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACION

Polimerización en suspensión.

Solo en años recientes se ha intentado describir en forma teórica la influencia de la agitación, el agente de suspensión, la fracción de fase dispersa y la viscosidad de los medios continuo y disperso. A continuación

se mencionan las contribuciones mas importantes sobre el tema.

Se tienen evidencias experimentales del comportamiento de la conversión con el tiempo de polimerización, así como de la temperatura de operación del reactor (por ejemplo la revisión de Munzer M. y Trommsdorff E., 1977) lo que condujo a las siguientes conclusiones:

- 1) La composición de la fase dispersa es casi homogénea, independientemente de la gota que se observe (Schildechkt y Skeist, 1977).
- 2) La conversión cambia con el tiempo igual que en una polimerización en masa (Schildechkt y Skeist, 1977).
- 3) La temperatura dentro del tanque es aproximadamente homogénea. No hay gradientes globales importantes de temperatura debido a la gran capacidad calorífica de la fase continua y a la alta frecuencia de ruptura de la gota. Una justificación sencilla se encuentra en el análisis de el parámetro:

$$\tau_h = R^2/\alpha \quad (1.1)$$

en la cuál el valor de α es la difusividad térmica del polímero. En promedio se puede usar [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1966], para una gota de 0.01 cm de radio:

$$\begin{aligned} \tau_h &= (0.01 \text{ cm})^2 / 1.13 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{seg} \\ &= 0.0885 \text{ seg} \end{aligned}$$

comparando este valor con el tiempo característico de ruptura [Shinnar and Church, 1960]:

$$\underline{t} = 2r/cv(\epsilon r)^{1/3} \quad (1.2)$$

en donde ha tomado para nuestro sistema:

$$\begin{aligned} \epsilon &= 0.8 N^3 D^2 \quad (1.3) \\ \epsilon &= 0.8 (4 \text{ seg}^{-1})^3 (7.5 \text{ cm})^2 \\ \epsilon &= 2880 \text{ cm}^2/\text{seg} \end{aligned}$$

finalmente

$$\begin{aligned} \underline{t} &= 2 (0.01 \text{ cm}) / [(1.37 (2880 \times 0.01))^{1/3}] \\ \underline{t} &= 0.00476 \text{ seg} \end{aligned}$$

o sea que el tiempo característico de ruptura de las gotas es menor que el tiempo característico de difusión lo que implica que la ruptura induce un efecto de mezclado que mantiene a la temperatura de la fase dispersa

practicamente homogénea.

4) El incremento de temperatura dentro del tanque es factible de controlar mediante el flujo de agua de enfriamiento (en algunos casos refrigerada) para la polimerización en suspensión de estireno [Albright y Bild, 1975], y por tanto es válida la suposición de isothermicidad en el interior del tanque.

Correlaciones semiempíricas

Haciendo un balance entre la energía cinética suministrada por el campo turbulento (según la teoría de isotropía local de Kolmogoroff), y la energía superficial disponible por la gota para el evento de ruptura, Shinnar [1961] desarrolló una expresión para el máximo diámetro de las gotas de una dispersión líquido/líquido (ec. 1.4).

$$d_{\max} \propto We^{-0.6} D \quad (1.4)$$

Shinnar no incorporó el efecto de la viscosidad de la fase dispersa y por tanto tal correlación solo es válida para medios dispersos de baja viscosidad (algunos líquidos y todos los gases).

Sprow [1967], halló que d_{32} es proporcional a $d_{\max}$.

J. M. Church y R. Shinnar [1961], basándose en la coalescencia de gotas, derivaron las siguientes ecuaciones para el diámetro mínimo ($d_{\min}$) que puede estabilizarse y la máxima energía promedio que puede suministrarse. Ellos proponen un balance entre la energía cinética del campo turbulento y una energía de adhesión ($A(h)$) d) llegando a:

$$d_{\min} = K_1 \frac{A(h)}{\sigma} \quad (1.5)$$

$$E_{\max} = K_2 \frac{\sigma^4}{A(h)^{5/2} \rho^{3/2}} \quad (1.6)$$

K_1 y K_2 son constantes que dependen del diseño del agitador, $A(h)$ es la energía requerida para acercar dos gotas de radio unitario desde una distancia inicial h_0 al infinito. $A(h)$ depende fuertemente del agente de suspensión. σ es la tensión interfacial y ρ la densidad promedio.

El modelo anterior solo incorpora la tensión interfacial de la gota, como propiedad física representativa de la misma, y propiedades del campo

del campo turbulento en de un balance de fuerzas, para obtener las ecuaciones nateriores. No se incorpora la evolución de las propiedades reológicas internas de la gota como viscosidad o elasticidad. Además se han tratado propiedades promediadas que solo suministran información cualitativa. Estas ecuaciones resultarían útiles para estimar los valores promedio de la DTP en sistemas de baja viscosidad como lo es la etapa inicial de la polimerización.

Sullivan y Lindsay [1962], mencionan que debido a que un tanque agitado, con deflectores no tiene una velocidad de disipación de energía perfectamente uniforme no es factible que se produzca una dispersión casi monodispersa. Por consiguiente, la congruencia entre datos experimentales y las predicciones teóricas de Shinnar y Church [1961] se pueden interpretar como una correlación entre velocidades promedio de disipación de energía y el tamaño promedio de gota. Sullivan y Lindsay [1962] propusieron que la DTP de una dispersión debe estar relacionada a la velocidad de disipación de energía en el tanque agitado que la produce. Su trabajo experimental mostró que tanto el trabajo de Shinnar y Church [1960] como los primeros datos de Vermeulen *et al* [1955] son básicamente correctos. Esta teoría ha llegado a llamarse "Teoría del Número de Weber".

Arai *et al* [1977] y Wang y Calebrese [1983], mediante un balance de energías entre la que suministra el campo turbulento y la requerida para la vencer las fuerzas interfaciales e internas (viscosas), hallan una correlación para el diámetro máximo.

Konno *et al* [1977,1982] presentaron evidencia experimental para la polimerización en suspensión de estireno, y ajustaron los datos a la fórmula (implícita) de Arai, Wang y Calebrese, para hallar el diámetro de la máxima gota estable (d_{max}):

$$\rho_c d_{max}^{5/3} \epsilon^{2/3} = .015 \sigma \left[1 + 9 \frac{\mu_d \epsilon^{1/3} d_{max}^{1/3}}{\sigma} \right] \quad (1.7)$$

ρ_c denota la densidad de la fase continua, ϵ la velocidad promedio de disipación de energía por unidad de masa y μ_d es la viscosidad de la fase

dispersa. Esta ecuación surge al emplear la teoría desarrollada por Shinnar y Church [1961] para evaluar el d_{max} , pero extendiendo su uso a gotas que se deforman de acuerdo a un modelo de Voigt (para introducir la influencia de la tensión interfacial acoplada a la viscosidad). Su rango de aplicación para nuestro sistema se limita a la estimación del d_{max} en la etapa inicial de la polimerización ya que se basa exclusivamente en la ruptura de gotas y no toma en cuenta la coalescencia que cobra especial importancia al final de la polimerización. Además, no introduce ni los efectos de la viscoelastividad, de gran importancia al final de la polimerización, ni la dinámica ruptura coalescencia de las gotas.

Resultados experimentales.

Los resultados de los experimentos realizados aparecen como gráficas de Diámetro Sauter (D_{32}) contra tiempo; se observa el siguiente comportamiento cualitativo del sistema ante variaciones de las variables de operación:

- * Un aumento de la velocidad de agitación produce una disminución del diámetro promedio; la razón es que aumenta el rompimiento y disminuye la coalescencia de gotas.

- * Si se aumenta la concentración de agente de suspensión, la tensión superficial se abate y la coalescencia de gotas disminuye. Como se observa, el D_{32} disminuye hasta anularse.

- * Si se aumenta la fracción de fase dispersa, el D_{32} aumenta. El rompimiento disminuye y la coalescencia aumenta.

- * Un aumento en la concentración de iniciador desplaza la curva $D_{32}-t$ a la izquierda. Esto significa un aumento en la velocidad de polimerización que causa un incremento "prematureo" de la viscosidad de la fase dispersa y una consecuente aceleración de las velocidades de rompimiento y coalescencia.

Hasta aquí lo que se tenía eran correlaciones empíricas y semiempíricas para hallar magnitudes "representativas" (por ejemplo $d_{promedio}$, d_{max} etc) de la DTP. Estas correlaciones tienen las siguientes limitaciones:

1) Es información promedio demasiada condensada que no nos da detalles de la DTP, sino solo valores representativos .

2) El rango de operación de las correlaciones abarcan solo las etapas de baja conversión del proceso debido a que trabajando solo con propiedades promedio (d_{min} , d_{max} , etc), incorporan el efecto de la tensión interfacial y a lo más la viscosidad, pero no la dinámica de las gotas ni los efectos viscoelásticos de gran importancia al final del proceso.

3) Debido a lo anterior, no son correlaciones generales pues sus constantes de ajuste dependen del polímero producido.

4) La correlaciones se basan en planteamientos muy simples que esquivan de alguna forma el modelado riguroso del proceso.

Modelado mediante balances de población.

El primer intento de modelado en forma general, mediante un balance de población (BP) para hallar la DTP la realizó Valadez [1988]. Valadez propuso expresiones para describir la frecuencia de rompimiento de gotas y su frecuencia de coalescencia que incorporan, en forma fenomenológica, las variables mas importantes del proceso. Estas frecuencias forman parte de la ecuación integro-diferencial que modelan el balance de población sobre la DTP. Posteriormente resolvió dicha ecuación mediante colocación w-ortogonal obteniendo directamente la DPT.

Con propósito de comparar el modelo de Valadez con el modelo propuesto en este trabajo, se resolvió el balance de población con su modelo y mediante la estrategia propuesta en esta tesis. En principio se resolvió el modelo usando las constantes originales lo cual arrojó resultados diferentes a los reportados. Las diferencias se deben a la baja exactitud del método usado por Valadez (la colocación ortogonal posee serios errores de aproximación en problemas de frontera infinita). Posteriormente, se reajustaron las constantes obteniéndose los resultados mostrados den la fig 1.1, de aquí se puede observar que durante la etapa inicial de la polimerización la simulación arroja valores idénticos a los reportados pero difieren en la etapa intermedia (inicio del efecto gel) y no se llega nunca al PIP ni a la etapa terminal de la polimerización.

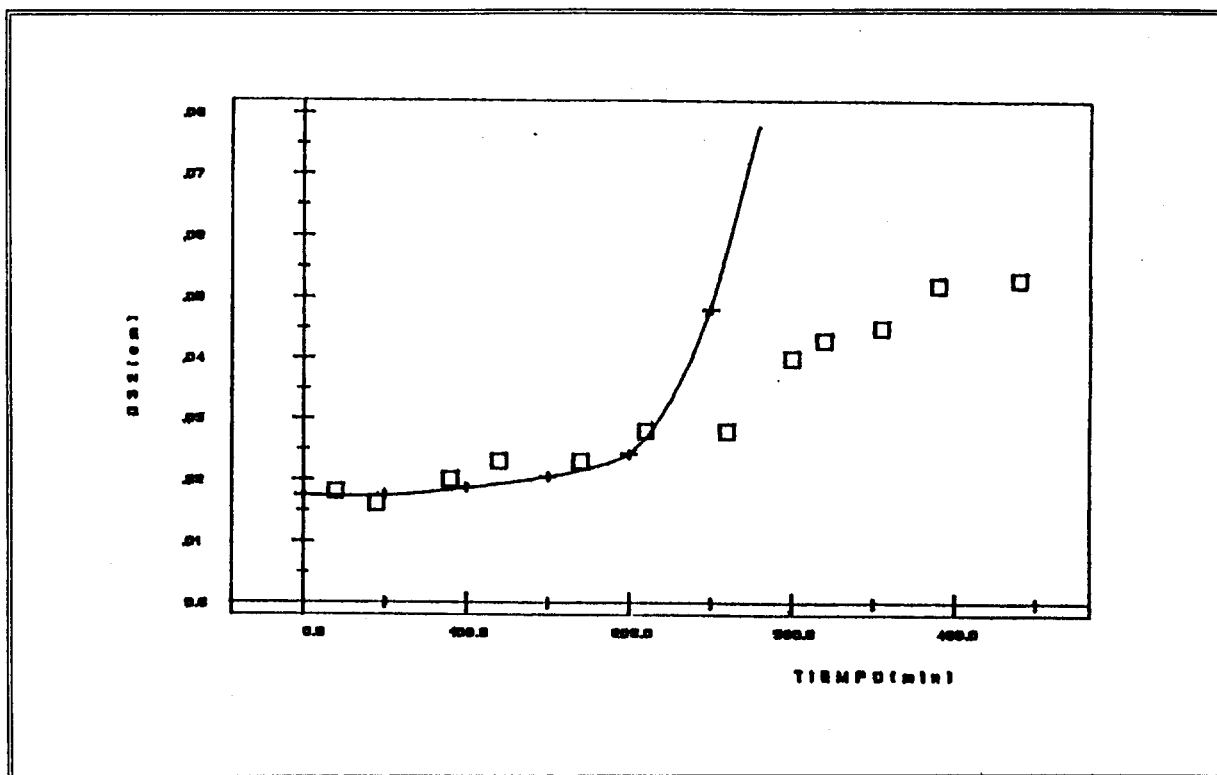


fig. 1.1 Simulación de la evolución del diámetro Sauter con el tiempo usando el modelo propuesto por Valadez [1987].

Además, se halló que las soluciones no poseen sensibilidad con respecto a los cambios en la concentración del agente de suspensión.

En conclusión, el modelo de Valadez posee las siguientes limitaciones:

- 1) No se incorporó la contracción en el BP.
- 2) Se supuso estado cuasi-estacionario, lo que puede no ser una buena suposición especialmente en la región del efecto gel donde las gotas cambian sus características reológicas rápidamente.
- 3) No se incorporaron las características viscoelásticas del polímero, sólo se trató a la fase dispersa como un fluido que sigue la ecuación constitutiva de la "ley de Potencias"
- 4) El efecto temporal y energético en la deformación de gotas se incorpora en forma desacoplada en la eficiencia de ruptura.

Debido a estas suposiciones se tuvo dificultad para reproducir los

datos experimentales en la etapa final de la polimerización.

El trabajo de Valadez (1987) fué pionero en el tema y marcó la pauta a seguir, ya que fué la motivación para la presente tesis. De hecho, Valadez realizó la primera etapa del modelo, mientras que la segunda etapa la constituye el presente trabajo.

1.3 PROPOSITO DE LA TESIS

Los motivos para construir modelos son:

- a) Incorporar conocimiento básico.
- b) Aplicar los modelos en diseño, control y operación de procesos.

Usando elementos de (a) y (b), la simulación constituye una poderosa herramienta para atacar problemas industriales.

Durante el proceso de conceptualización y modelado de un proceso, se plantean las siguientes etapas.

1) Análisis del comportamiento del sistema bajo diferentes condiciones de operación, lo que provee de información cualitativa del proceso. La fuente de esta información son los experimentos en laboratorio y la datos obtenidos en planta.

2) Proposición de modelos. Basándose en el conocimiento teórico disponible sobre el sistema construir modelos que describan el proceso. Esta etapa conduce a ecuaciones matemáticas (algebraicas, diferenciales y/o integrales) cuya solución debe ser una aproximación al comportamiento del proceso.

3) Solución del modelo. Las ecuaciones que describen el fenómeno se resuelven numéricamente y se validan los resultados con datos experimentales.

En nuestro caso, nos propusimos describir la dinámica de rompimiento y coalescencia de gotas de un reactor de polimerización en suspensión mientras ocurre el proceso. Las etapas anteriores se realizaron

de la siguiente manera:

1) Partiendo de la información experimental [Konno et al, 1980 y 1982; Vivaldo, 1989], los modelos teóricos disponibles [Valentas, 1966; Coualaloglou y Tavlarides, 1976 y 1977] y, en especial, del trabajo conceptual y de modelación de Valadez [1987] se analizó el sistema llegando a la conclusión de que los modelos adecuados son:

i) Las ecuaciones diferenciales que describen la cinética química de la polimerización por adición para el poliestireno (Chiu et al, 1983; Vivaldo, 1989).

ii) La ecuación integro-diferencial que resulta de un balance de población para los tamaños de gotas dentro del tanque. Dicha ecuación incluye tres términos importantes, que corresponden a los fenómenos físicos mas relevantes en la dinámica de gotas: la contracción, el rompimiento y la coalescencia. Estos dos últimos corresponden a expresiones integrales en donde las frecuencias efectivas constituyen sus núcleos. Una contribución importante de este trabajo es la construcción de modelos para estas funciones, las cuales se basaron en modelos anteriores tales como los usados por Valentas et al (1966), Coualaloglou y Tavlarides (1977) y Valadez (1987).

Se sabe que la evolución de la conversión para la polimerización en suspensión es igual a la de polimerización en masa isotérmica [Schildnecht y Skeist, 1977] por lo que se usaron datos experimentales de la polimerización en suspensión [Konno et al, 1982], y posteriormente datos obtenidos a partir de la simulación de la polimerización isotérmica en masa [Chiu et al, 1983; Vivaldo, 1989]. De esta manera se desacopló la cinética química de la dinámica de partículas, ya que la evolución de la DPM no depende de la DTP

2) Siguiendo un proceso de análisis se conceptualizaron, tanto el fenómeno de rompimiento como el de coalescencia, como compuestos de una sucesión de etapas elementales. Al respecto, el presente trabajo abarca los aspectos no cubiertos en el trabajo de Valadez (1987). Para lograrlo, se requirió del concurso de los siguientes tópicos:

- i) Teoría de turbulencia
- ii) Reología de fluidos viscoelásticos
- iii) Termodinámica de interfases líquidas
- iv) Métodos numéricos

Siguiendo la conceptualización de Coualaloglou y Tavlarides [1977] y especialmente de Valadez [1987], se plantearon modelos para caracterizar cada etapa mediante la energía requerida para cada una, la cuál se traduce (en la forma descrita mas adelante) en una eficiencia que contribuye a la frecuencia de rompimiento o coalescencia correspondiente. Valadez [1987] trató las contribuciones temporales y energéticas a la ruptura de las gotas en forma desacoplada, según Ramkrishna [1974] existe acomplamiento de los factores temporales y energéticos (ya que no son eventos independientes). Una contribución importante de este trabajo reside en haber incorporado tal acomplamiento por medio de un modelo para la deformación de la gota modelando el flujo transitorio del polímero en el interior de la gota.

Finalmente, se incluyó el término de contracción del polímero.

La etapa de síntesis consitió en la incorporación de dichos modelos dentro de la ecuación integrodiferencial.

Los modelos de rompimiento y de coalescencia incluyen constantes cuyo valor se puede hallar mediante comparación con la evidencia experimental. Dichas constantes fueron estimadas a partir de análisis dimensional.

3) Se procedió a la solución del balance de población en forma numérica considerándolo un problema de frontera móvil y resolviéndolo mediante colocación nodal en elemento finito usando trazadores cúbicos como funciones aproximantes y un método cuasi-Newton para la convergencia a la solución deseada del sistema algebraico resultante. La elección de estos métodos se ha justificado ampliamente en la literatura, el método de elemento finito constituye la mejor aproximación a la solución en el subespacio generado por las funciones bases [Finlayson, 1972]. Además, se sabe [De Boor, 1978] que los trazadores cúbicos poseen mejores propiedades aproximantes que otras funciones prueba, v.g. su error de truncamiento es del orden de h^3 , mientras que el de funciones lineales es de h , siendo h el tamaño del elemento finito. Comparados con una aproximación global, los

trazadores cúbicos no tienen las tendencias a oscilar que posee un polinomio al aproximar funciones con cambios abruptos en la derivada. Finalmente, el método de Newton posee convergencia cuadrática y por tanto su velocidad de convergencia es mayor que otros métodos (v.g. el método de la secante).

Mediante la comparación de los valores del diámetro Sauter predichos por el modelo y los reportados por Konno *et al* (1982), y usando como valor inicial los valores de las constantes estimadas, se obtuvieron valores de las constantes (tabla 5.5).

Después del ajuste de las constantes, se obtuvo un modelo que tiene la suficiente estructura para perturbarse en la dirección adecuada ante cambios en las variables de operación.

Pertiendo de trabajos anteriores, especialmente el de Valadez (1987), el presente trabajo contribuye en:

- 1) Lograr una conceptualización del proceso de mejor calidad que las que se tienen disponibles, especialmente mediante la incorporación en el modelo de los efectos viscoelásticos del poliestireno de alta conversión y de la contracción, así como de la dinámica de la ruptura y coalescencia de gotas.
- 2) Disponer de un programa de simulación para el reactor de polimerización en suspensión..
- 3) Para un sistema dado (polimerización de estireno) simularlo, y con esto tener una descripción cuantitativa de su comportamiento ante perturbaciones en las variables de operación.

1.4 RESULTADOS PRINCIPALES.

A continuación se adelantan en forma general las conclusiones obtenidas en este trabajo.

La solución del BP resultó exitosa, el método de solución mostró algunas ventajas respecto a los métodos tradicionales:

- 1) La solución no presenta oscilaciones como ocurre la colocación ortogonal-w (v.g. Valadez [1987]), por tanto la solución no requirió de

procedimientos de suavizado.

2) Debido a la alta exactitud de los trazadores cúbicos, se requieren de pocos nodos (6 a 8) para tener una buena aproximación de la solución.

Los modelos propuestos, tanto para rompimiento como para coalescencia de gotas, demostraron tener la estructura adecuada para simular los datos experimentales por las siguientes razones:

1) Incorporan el efecto de los factores mas relevantes que se conocen hasta hoy como son: rapidez de agitación, fracción de la fase dispersa, densidades de la fase continua y dispersa, viscosidades de ambas fases en función del progreso de la cinética química, efectos viscoelásticos a conversiones altas y la tensión interfacial en función de la concentración de agente de suspensión

2) Tanto la frecuencia de rompimiento como la de coalescencia muestran una dependencia adecuada con el tamaño de gota y el tiempo.

3) Mediante el ajuste de 7 constantes se pudieron reproducir los datos experimentales reportados. A partir de un análisis de órdenes de magnitud es posible estimar el valor de tales constantes.

4) Ante cambios en las variables de proceso, la simulación arrojó valores muy cercanos a los reportados experimentalmente.

También se dan líneas para evaluar las constantes del modelo a partir de estimados de órdenes de magnitud y dinámicas ruptura-coalescencia de gotas y adsorción de agente de suspensión.

1.5 ORGANIZACION

El presente trabajo se estructura de la siguiente forma:

La introducción plantea la motivación y el propósito del trabajo, se adelantan las conclusiones mas importantes.

En el capítulo dos, se analiza la polimerización en suspensión a partir de información de planta destacando los fenómenos relevantes y localizando los problemas cotidianos del proceso [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970; Schildechkt y Skeist, 1977]. Se fijan objetivos específicos.

El análisis del sistema se da en el tercer capítulo, empezando con el

estado del arte sobre el tema, la síntesis de las partes del modelo global y la explicación detallada de cada parte componente

La deducción de los modelos de ruptura y coalescencia en base a los antecedentes reportados en la literatura es el tema del siguiente capítulo.

El capítulo quinto trata sobre el ajuste de las constantes del modelo, desde una estimación preliminar en base a órdenes de magnitud, seguida por un análisis físico del modelo hasta un ajuste de los resultados numéricos a datos experimentales reportados en la literatura.

El último capítulo muestra el comportamiento del modelo ante cambios en la variables de operación. Dicho comportamiento se valida con los datos experimentales reportados. Se detallan las conclusiones obtenidas.

2. EL PROBLEMA DE LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION

2.1. DESCRIPCION

El proceso industrial

A fin de comparar los resultados de los modelos propuestos respecto a datos experimentales, se eligió estudiar el poliestireno como material representativo producido mediante este tipo de polimerización. Es importante destacar que la metodología desarrollada no se restringe a este ejemplo.

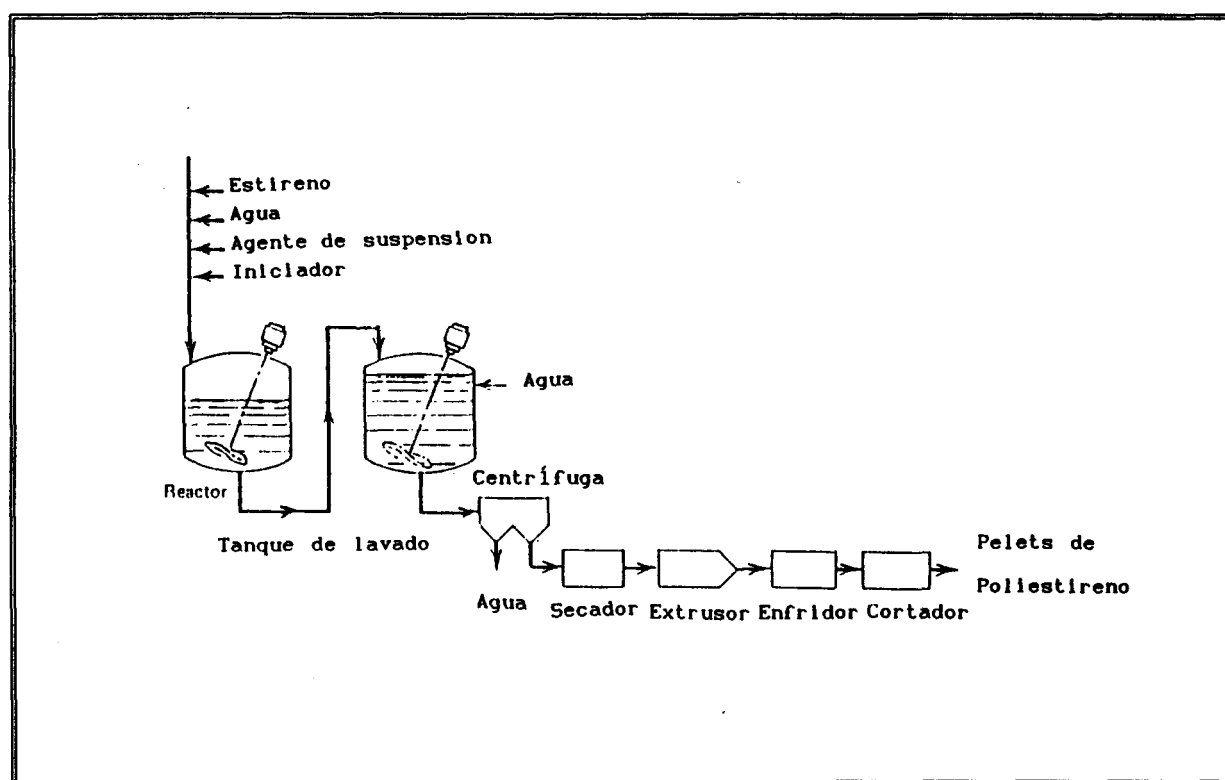
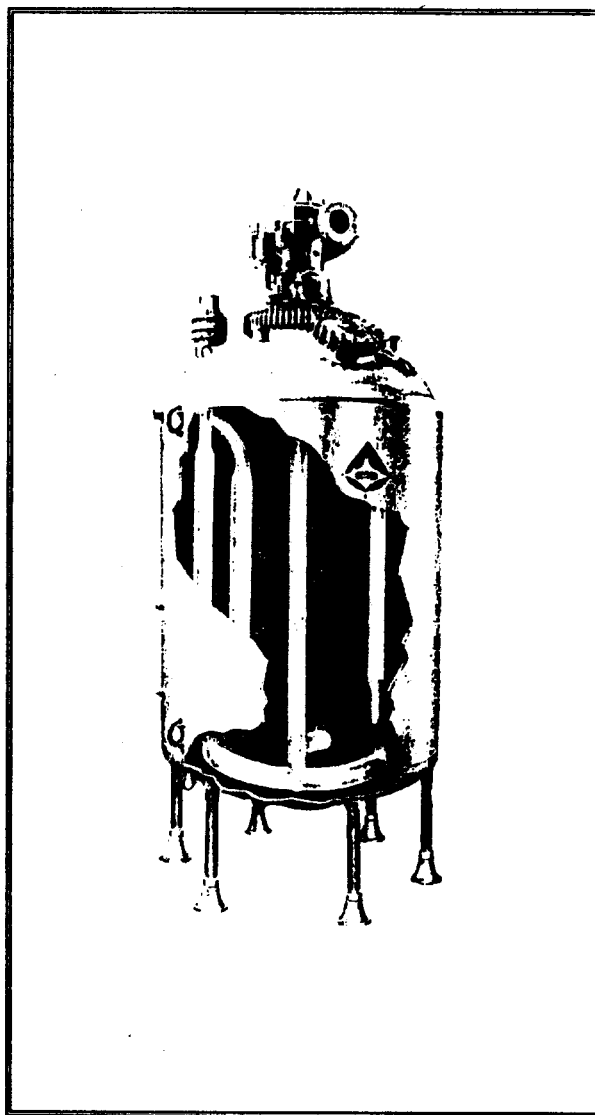


fig. 2.1 Diagrama esquemático del proceso de manufactura de poliestireno mediante polimerización en suspensión en un reactor por lotes. (tomado de "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1970).

A nivel industrial la producción de poliestireno, vía polimerización en suspensión, se usa para la producción de poliestireno cristal y poliestireno expandible [Vivaldo E.,1989]. En la fig. 2.1 se muestra un diagrama esquemático de la manufactura de poliestireno cristal [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970].

fig. 2.2 Reactor por lotes para la polimerización en suspensión usado en la Pfaudler Co. (tomado de "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1970).



Se distinguen las siguientes etapas:

1) Carga del reactor. A un tanque que contiene agua y agente de suspensión a una temperatura inicial se agrega el estireno insoluble. Se impone agitación y se espera a estabilizar la suspensión, lo que ocurre en 40 min aproximadamente [Konno et al, 1977].

2) Inicio de la reacción. Una vez estabilizado, se agrega uno o mas iniciadores para que la reacción arranque.

3) Progreso de la reacción. Conforme la reacción avanza, se puede agregar mayor cantidad de iniciadores y/o de agente de suspensión. También se puede modificar la temperatura de operación, el reactor posee un sistema de control de temperatura que la estabiliza mediante el agua de enfriamiento de la chaqueta.

4) Fin de la reacción. Después de 8 hrs [Konno et al., 1977] o mas, dependiendo de las condiciones de operación (temperatura, iniciador, etc), la conversión alcanza el 90 %. Para detener el avance de la reacción se agregan inhibidores. Se suspende la agitación y se pasa el polímero en perlas a un tanque de lavado.

5) Purificación. El lavado, que se realiza con agua, se hace para eliminar los residuos de agente de suspensión adheridos a las perlas. posteriormente se pasan a una centrifuga y un secador para eliminar los residuos de agua.

6) Procesamiento final. Para darle la presentación deseada, el poliestireno se hace fluir a través de un extrusor, se enfria y se corta. Otras veces, las partículas de impregnan y se venden en forma de perlas (Vivaldo, 1989).

Equipo de proceso

1) Un acercamiento al reactor.

La figura 2.2 muestra un reactor típico para la polimerización en suspensión. Industrialmente la planta puede incluir varios de ellos (fig. 2.3). Estos reactores se fabrican usualmente de acero inoxidable, acero al

carbón vidriado o acero inoxidable vidriado. El recubrimiento de vidrio ofrece las ventajas siguientes:

- 1) Inactividad química.
- 2) Prevención de la adhesión de especies poliméricas a la pared del reactor lo que alteraría la transferencia de calor y aumentaría los problemas de control de temperatura y limpieza.
- 3) Mantenimiento fácil y sencillo.

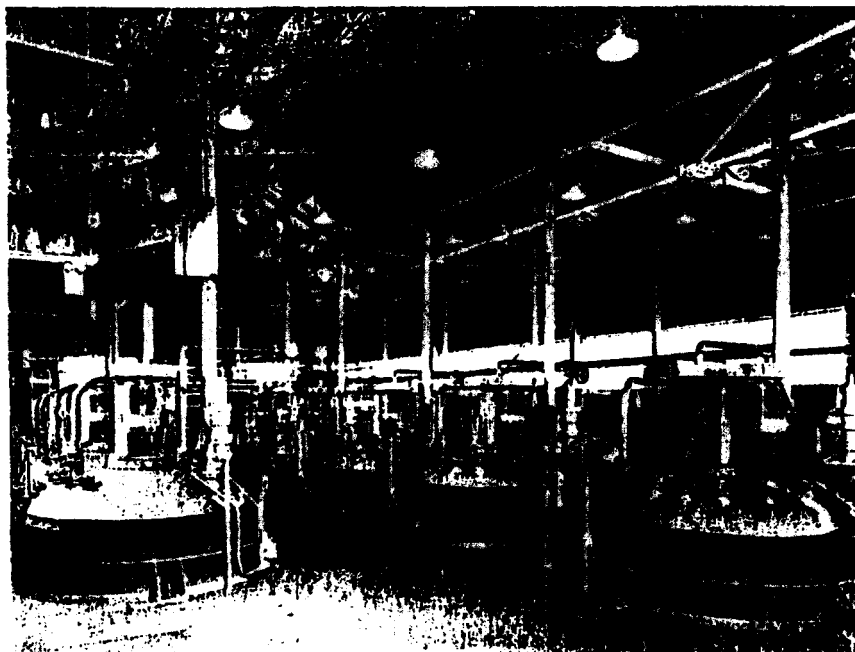


fig. 2.3 Típica planta de polimerización en suspensión. (tomado de "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1970).

2) El control de temperatura.

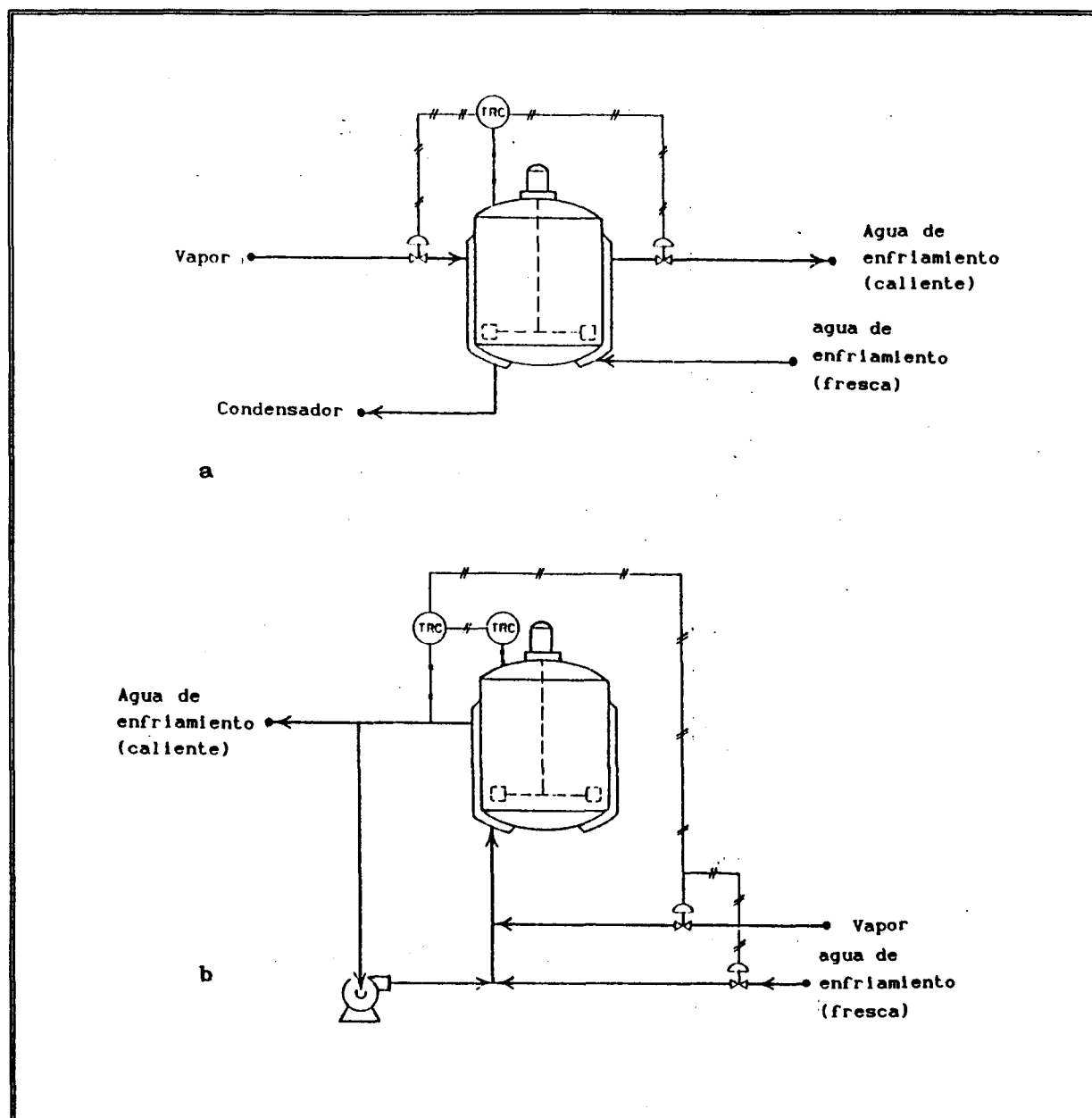


fig. 2.4 Sistemas de control de la temperatura en el reactor. a) Sistema de control simple. b) Sistema de control en cascada con bomba de recirculación para el agua de enfriamiento. (tomado de "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 1970).

Una de las variables de control primarias en la polimerización en suspensión es la temperatura de reacción. Esta, como ya se mencionó, modifica la cinética y las propiedades termodinámicas y de transporte, alterando tanto la Distribución de Pesos Moleculares (DPM) como la Distribución de Tamaño de Partículas (DTP).

La temperatura de reacción se controla usualmente (fig. 2.4 a) mediante un elemento sensor y una válvula de control en la línea del medio de enfriamiento. Para un control mas sensible, se usa un esquema en cascada (fig. 2.4 b). El uso de aditamentos internos para complementar la chaqueta de enfriamiento no son factibles ya que suministran areas sobre las que se acumulan impurezas.

3) *Equipo auxiliar.*

Este equipo se usa para determinar cuándo se ha alcanzado la conversión deseada . El fin de la reacción puede ser indicada por [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970]:

1) Un aumento de viscosidad de la mezcla. Esto puede medirse con un viscosímetro instalado en el tanque o mediante el aumento de potencia necesaria para una velocidad de agitación determinada.

2) Una disminución en la demanda de agua de enfriamiento en el reactor.

3) Una caída en la presión parcial indicando el consumo de monómero volátil.

4) Un ciclo de tiempo especificado durante el cuál se calcula que la reacccción se ha completado.

Características de operación.

El reactor bajo estudio es de tipo tanque agitado. En su interior se realiza la polimerización en suspensión [Kónno et al 1980 y 1983, Schildknecht y Skeist 1977] operando por lotes. En dicho sistema el

monómero se alimenta como una fase orgánica dispersa en la fase continua (agua) y se mantiene la fase orgánica en forma de gotas (estabilización de la suspensión) mediante la turbulencia suministrada por medio de un agitador. Al sistema se le extrae el calor generado por medio de un sistema de enfriamiento por lo cual el sistema es considerado isotérmico.

La fase continua se mueve en régimen turbulento mientras que dispersa lo hace en forma laminar; esta última es una fase en polimerización, cuyas propiedades cambian de acuerdo al avance de la reacción. Si inicialmente como monómero se trata de un fluido de propiedades no newtonianas, posteriormente de acuerdo al grado de polimerización adquiere características viscoelásticas (pasando por un estado gomoso donde predomina la coalescencia de gotas) hasta llegar al punto de identificación de partícula y comportarse finalmente como un sólido elástico [Schildknecht y Skeist, 1977].

Durante el proceso, la manipulación de las variables de operación es crítica, por eso desde un punto de vista cualitativo, es importante conocer la influencia de las variables involucradas y los problemas que pueden ocurrir si no se manipulan adecuadamente [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970].

Agitación. Se sabe que la agitación estabiliza la suspensión, es decir, de no existir un campo de flujo la suspensión tendería a formar dos fases continuas (coalescencia catastrófica), lo que cambiaría el proceso de suspensión a polimerización en masa con todos sus problemas. La agitación proporciona un campo turbulento que establece una dinámica de gotas mediante su ruptura y coalescencia.

Agente de suspensión. La agitación permite que el sistema tienda a un estado estable para una composición dada del polímero; pero el sistema cambia de composición con el tiempo. Este cambio puede ser muy brusco (durante el efecto gel, etapa de adherencia), ya que modifica las propiedades reológicas repentinamente. Este comportamiento puede causar problemas tales como la aglomeración de partículas en las paredes del reactor (dificultando la transferencia de calor), así como en el agitador (alterando la velocidad de agitación). Con el fin de evitar tales problemas, se agregan agentes de suspensión los cuales evitan la

coalescencia exagerada del sistema, y proporcionan una mejor calidad en la DTP final. Un exceso de agente de suspensión estabiliza la DTP.

Calentamiento. Un aumento de temperatura dentro del tanque implica una aceleración de las reacciones de polimerización y una modificación de las propiedades fisicoquímicas; el sistema de control de temperatura está diseñado para minimizar estos cambios, si es que no son deseables (porque dificultan la operabilidad del proceso). En contraste, en la industria muchas veces se desea el proceso con temperatura programada, o sea cambios en la temperatura durante el curso de la polimerización para lograr mayor conversión en menor tiempo o para ahorrar energía (Vivaldo, 1989).

Solventes. El agregar ciertos solventes a la fase dispersa (como *n*-pentano) , modifica la cinética de las reacciones y sirve como una variable más para controlar la conversión del polímero. Además modifica la consistencia física de la gota y su viscosidad, por ejemplo, un exceso de solvente causa que el producto final sean esferoides en lugar de esferas (Schildnecht y Skeist, 1977).

Iniciador. Como en toda reacción de polimerización, el iniciador determina la cantidad de radicales primarios que originarán las cadenas poliméricas. Mayor cantidad de iniciador al inicio aumenta la conversión, pero desplaza a la izquierda la DPM, aumenta las dificultades de operabilidad y control del proceso. Si se programa racionando la cantidad de iniciador la DPM se amplía. Si se reduce el iniciador, dando tiempo suficiente para conversión total la DPM se desplaza a la derecha. En resumen, las variaciones en iniciador al principio o durante la reacción modifican directamente la DPM e indirectamente (al modificar la viscosidad) la DTP, por esta razón la concentración de iniciador es una variable mas a manipular.

2.2. PROBLEMAS Y ALTERNATIVAS

En la industria, los problemas principales que se presentan en este sistema son:

1. La prevención de la coalescencia de las gotas mientras se realiza la polimerización con el fin de evitar la coalescencia catastrófica que ocurre cuando las gotas llegan a un estado gomoso.

2. Control adecuado de la distribución de pesos moleculares de las especies poliméricas, se desea una distribución con media y dispersión preestablecida.

3. La obtención de una distribución de tamaños de partículas preestablecida baja dispersión.

Se observa [Konno et al, 1980] que en durante el progreso de la polimerización en suspensión, la ruptura de gotas y su coalescencia juegan un importante papel en la distribución de tamaños de gotas y por tanto en la distribución de cadenas poliméricas.

Se conocen algunas formas de remediar los problemas antes expuestos [Gonzalez F., Alvarez J. & Saldívar V., 1989], pero su implementación aún es ineficiente porque no se tiene suficiente información sobre el sistema; estas son [Schildnecht & Skeist, 1977; Vivaldo, 1989]:

1. Estabilización de la suspensión y regulación de la DTP mediante la adición de agente de suspensión. Existe una variedad de sustancias cuyas propiedades estabilizan la suspensión:

Surfactantes, los cuales se adsorben en la interfase en forma de monocapa entre las fases continua y dispersa y alteran las propiedades interfaciales (principalmente la tensión interfacial), modificando la ruptura y coalescencia de gotas.

Coloides protectores, los cuales se constituyen por macromoléculas que se adsorben como multicapas en la interfase y confieren propiedades reológicas especiales a la interfase como la viscoelasticidad; de esta forma se disminuye en forma efectiva la tasa de coalescencia.

Polvos, de origen mineral, los cuales se sitúan en la interfase y disminuyen el "area mojada" evitando la coalescencia.

2. Alteración de la hidrodinámica del tanque, se logra modificando la velocidad del agitador o alterando la cantidad de fase continua presente.

3. Dosificación del iniciador, durante el curso de la reacción se puede agregar iniciador (e inhibidor) para controlar el peso molecular.

4. Control de la temperatura, se puede enfriar (o calentar) para controlar el grado de polimerización mientras ocurre la polimerización.

Como se ha descrito, se conocen cuales son los fenómenos relevantes para el desarrollo satisfactorio del proceso, pero no se conoce en forma general en que magnitud se deben modificar las variables para que los resultados sean los deseados, en otras palabras falta conocimiento cuantitativo del sistema. Este trabajo está dedicado a suministrarla.

Para conceptualizar el proceso y obtener modelos del sistema, se requiere del concurso de varios aspectos:

1. Conocimientos de ciencias básicas de ingeniería, tales como química, termodinámica y fenómenos del transporte.

2. Equipo experimental para la obtención de información.

3. Conocimiento empírico suministrado por las personas que operan industrialmente tales procesos.

4. Conocimientos de matemáticas aplicadas y computación.

El presente trabajo se avoca al modelado del proceso. No se incluyen aspectos tales como el diseño de equipo, el esquema e implementación del sistema de control, etc. Tampoco se contempla el análisis experimental del sistema.

2.3. FENOMENOS ELEMENTALES.

Fenómeno	pieza clave para	Nivel de Entendimiento			Referencias
		0%	┃	100%	
Cinética Química	DPM, DTP, reología de la gota.				Schuler y Suzhen, 1985 Vivaldo, 1989
Turbulencia	DTP { ruptura coalescencia.				{ Shinnar y Church, 1960 Shinnar, 1961
Reología de la gota	DTP { ruptura coalescencia				{ Coualaloglou y Tavlari- des, 1977; Valadez, 1987
Fenómenos Interfaciales	DTP { ruptura coalescencia				{ Adamson, 1976 Lin y Slattery, 1982

fig. 2.5 Esquema conceptual de comprensión de los fenómenos involucrados en la polimerización en suspensión.

Como se mencionó en el primer capítulo, el estudio del proceso se realizó en varias etapas, siendo la primera el análisis del sistema. Se mencionaron también los fenómenos relevantes que participan. En esta parte se presenta un diagrama mostrando tales fenómenos y un estimado del grado de entendimiento actual (fig. 2.5).

2.4 OBJETIVOS

Después de haber explicado el propósito de este trabajo (capítulo anterior) y de haber analizado el sistema y el proceso bajo estudio, en esta sección se plantean sus objetivos (en orden descendente de importancia).

1) En base a una conceptualización mas completa que las anteriores [Arai et al,1977; Konno et al,1982; Valadez,1989], proponer modelos para la frecuencia de ruptura y la frecuencia de coalescencia de gotas que tengan las siguientes características :

i) Que incorporen el efecto de las variables de operación (concentración de agente de suspensión, frecuencia de agitación, geometría del reactor, fracción de fase dispersa) en su estructura.

ii) Que la estructura tenga bases teóricas, tratando de evitar la incorporación de correlaciones empíricas.

iii) Que su dependencia con el tamaño de la gota y con el tiempo sea consistente con la experiencia. En especial, la incorporación de efectos reológicos tales como el comportamiento viscoelástico hacen posible el modelado del proceso a regiones de conversión alta.

2) Incorporar el efecto de la contracción del polímero durante el transcurso de la reacción en el balance de población.

3) Resolver el balance de población en forma de una ecuación integrodiferencial para la distribución de tamaños de partícula, en principio suponiendo estado cuasiestacionario para la evolución de la DTP. Posteriormente, resolviendo el modelo para hallar la evolución de la dinámica de la población de gotas.

4) Simular los resultados experimentales reportados [Konno et al,1982].

i) Ajustar las constantes del modelo.

ii) Validar la suposición de estado cuasiestacionario.

5) Simular (en base a modelos reportados) la cinética química de la polimerización y acoplarla al balance de población. Con esto también se incorpora el efecto de la concentración del iniciador como variable de operación.

6) Estudiar el comportamiento de las soluciones del modelo ante cambios en las variables de operación.

7) Explorar algunos problemas que se presentan en la industria tales como la inversión en la evolución de la DTP ante cambios en la velocidad de agitación a fracciones de fase dispersa mayores de 0.5 y el predominio en la coalescencia a altas velocidades de agitación (González, 1989).

3. ANALISIS DEL SISTEMA

3.1 ANALISIS Y SINTESIS

En esta sección se desea presentar el esquema general del problema y de su solución; esto se hace para situar al lector en los puntos centrales de este trabajo.

A continuación se describen los balances requeridos para modelar el sistema de polimerización en suspensión:

- 1) Balance de masa de la fase continua.
- 2) Balances de masa para cada una de las especies poliméricas contenida en las gotas, junto con una descripción cinética de las reacciones entre las especies poliméricas ,y de estas con iniciadores, con solventes, etc.
- 3) Balance de energía para la fase dispersa.
- 4) Balance de energía para la fase continua.
- 5) Balance de energía para el medio de enfriamiento.
- 6) Balance de población sobre la distribución de tamaño de gotas.

SUPOSICIONES Y SU JUSTIFICACION

- 1) *El monómero y el polímero son inmiscibles en el agua.*

De la literatura [Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1970] se tiene que (a 25 °C):

solubilidad de monómero en agua .032 %

solubilidad de agua en monómero .07 %

además, la solubilidad del polímero es del mismo orden o menor. Esto implica que la interfase l/l es impermeable, y por tanto el primer balance es trivial, ya que sin flujos de entrada o salida al reactor la masa de la fase continua es constante.

- 2) *El reactor opera bajo condiciones isotérmicas.*

En la industria a este tipo de reactores se les adapta un sistema de

control, descrito en el capítulo anterior, que mediante la regulación de flujos del agua de enfriamiento mantienen la temperatura interior del tanque en un valor aproximadamente constante [Schuler y Suzhen, 1985].

Debido a esta razón el balance para la fase dispersa es trivial, pues la temperatura es prácticamente constante dentro de las gotas.

3) *El balance de energía para el medio de enfriamiento se halla desacoplado de los demás balances.*

Ya que interior del tanque es isotérmico, el balance energía del medio de enfriamiento es sencillamente:

$$UA(T-T_c) + q_c C_{p_c}^e T_c^e - q_c C_{p_c}^s T_c^s = V_c \rho_c C_{p_c} \frac{dT_c}{dt} \quad (3.1)$$

en donde T_c es la temperatura del medio de enfriamiento y ningún otro balance requiere de T_c . En este trabajo no se incluirá dicho balance.

4) *La cinética química de la polimerización en suspensión es muy parecida a la de la polimerización en masa isotérmica [Schildknecht y Skeist, 1977].* Una justificación que Schildknecht y Skeist dan a esta evidencia experimental es que existe homogeneidad en la fase dispersa, lo cual demostraron en base al siguiente experimento. Ellos marcaron cierta porción de fase dispersa con un colorante, impusieron agitación y rápidamente el color se uniformizó para todas las gotas.

De esta forma, la ecuación del balance de población requiere información de la cinética durante su evolución, pero la cinética no depende de la evolución del balance de población (a menos que halla coalescencia catastrófica momento en el que ya no existe el sistema de suspensión, la solución del balance de población es una delta de Dirac y la cinética se comporta como la de polimerización no isotérmica en masa).

En base a estas suposiciones se puede plantear el análisis del sistema, este comienza a partir de los resultados que se desean obtener o sea rastrear la evolución de la DTP con el tiempo. Con tal propósito se requiere simular el proceso lo que implica la solución del balance de población, pero esto requiere de expresiones para la tasa de ruptura, de

coalescencia y para la contracción de las gotas; a su vez estas requieren de información de la presencia del agente de suspensión y de la evolución de las propiedades reológicas de la gota. La viscosidad y el módulo de elasticidad dependen de la conversión, y algunos momentos de la DPM, lo cual requiere del conocimiento de la cinética química. En la fig 3.1 se muestran estas relaciones.

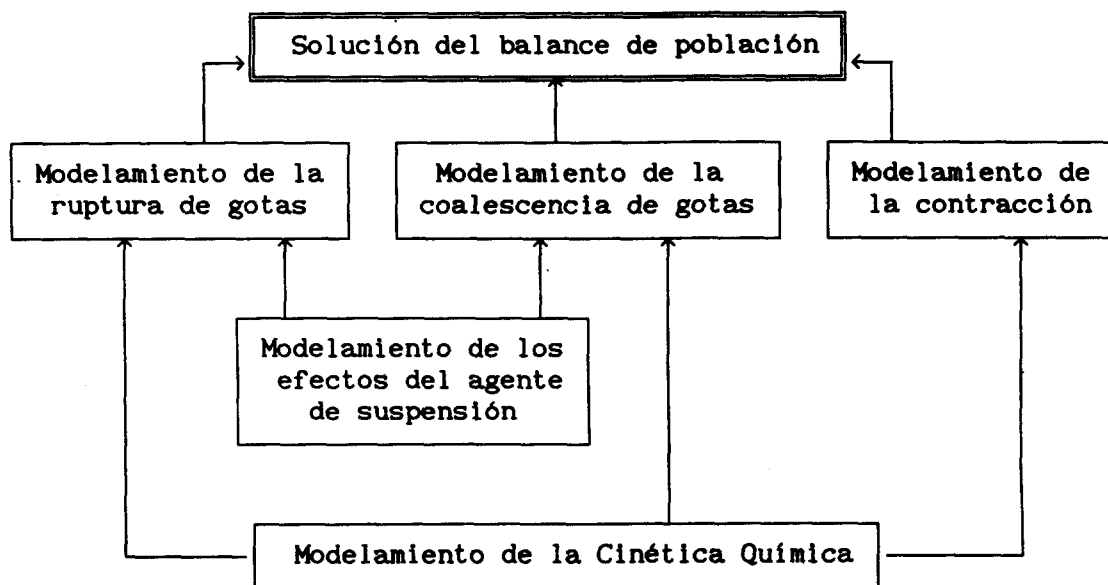


fig 3.1 Cuadro sinóptico del modelado de la polimerización en suspensión.

La síntesis se construye de la siguiente forma:

La suposición "4" permite desacoplar la evaluación de la DPM a partir de la DTP. Por lo tanto se puede evaluar la cinética química independientemente del balance de población. Esto se obtuvo en primer instancia a partir de datos experimentales [Konno et al, 1982] y posteriormente mediante simulación numérica.

Existe un problema de cerradura pues no se conocen las formas funcionales de los núcleos de ruptura y coalescencia para este sistema.

Este trabajo precisamente se avoca a proponer modelos para tales núcleos. Con los datos de viscosidad y conversión a partir de la cinética química se puede introducir la evolución de las propiedades fisicoquímicas de la gota dentro de los núcleos; tales funciones ahora dependen exclusivamente del tiempo y del volumen de la gota. Se procede a la solución del balance de población y se obtiene la DTP.

3.2 EL BALANCE DE POBLACION

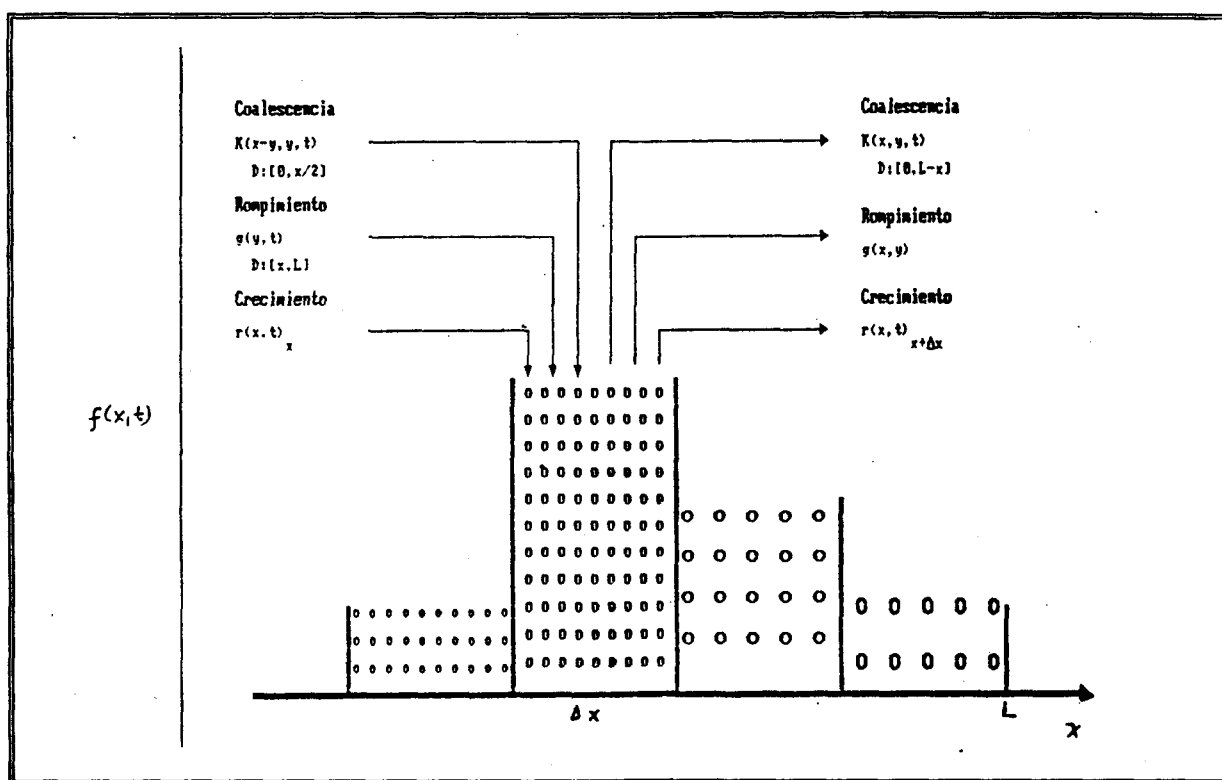


fig. 3.2 Contribuciones a un balance de población.

En el contexto de la Mecánica Estadística, aparecen los balances de población en el siglo pasado. Las aplicaciones más destacadas en la física de gases son realizadas por Boltzmann, Maxwell [Hulburt y Katz, 1964] y por Smoluchowski [Levich, 1962] para partículas en una fase líquida. Una de las bases teóricas para el desarrollo de los balances poblacionales es la

ecuación de Liouville [Hulburt y Katz, 1964], que expresa la conservación de la probabilidad de un sistema mecánico en el plano fase. Las primeras aplicaciones a procesos de Ingeniería Química (tales como cristalizadores, lechos fluidizados, células, etc) las proponen Randolph y Larson [1962], Randolph [1964], Hulburt y Katz [1964] entre otros.

Las primeras aplicaciones a las dispersiones líquido-líquido las publica Curl [1963].

Finalmente Valentas, Bilous y Amundson [1966] y Valentas y Amundson [1966] plantean la ecuación en la forma en que se usa aquí (sin incluir la contracción de las partículas). Una revisión completa de las diversas aplicaciones de los balances de aplicación se halla en Ramkrishna [1985], Valadez [1987] y Zamora [1990].

Planteamiento

Nuestro sistema es una suspensión estabilizada mediante agitación formada de dos fases líquidas inmiscibles. Se desea conocer la DTP de la fase líquida que se halla en menor proporción (en este caso el monómero-polímero). Para lograrlo se hace un balance de población sobre los volúmenes de las gotas con las contribuciones que aparecen en la fig.3.2.

En su forma general para una distribución de tamaño de partículas , los términos que aparecen en el balance de población son:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{acumulación} \\ \text{en el tamaño} \\ \text{de gota } x \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{expansión} \\ \text{hasta entrar} \\ \text{al tamaño } x \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{generación} \\ \text{de partículas} \\ \text{de tamaño } x \end{array} \right\} +$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{rompimiento} \\ \text{con partículas} \\ \text{hijas de} \\ \text{tamaño } x \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{coalescencia} \\ \text{de partículas} \\ \text{para dar hijas} \\ \text{de tamaño } x \end{array} \right\} \quad (3.2)$$

o en ecuaciones, para el caso continuo

$$\frac{\partial}{\partial t}[v(t)N(t)f(x,t)] = - \frac{\partial}{\partial x}[v(t)r(x,t)N(t)f(x,t)] + v(t)K(x,t) +$$

$$\begin{aligned}
& \text{acumulacion} \qquad \qquad \text{expansion} \qquad \qquad \text{generacion} \\
& q_e(t)N_e(t)f_e(x,t) - q(t)N(t)f(x,t) + \\
& \qquad \qquad \text{flujo de entrada} \qquad \text{flujo de salida} \\
& \int_x^\infty v(t)g(y,t)v(y)\beta(y,x)Nf(y,t) dy - v(t)g(x,t)Nf(x,t) + \\
& \qquad \qquad \qquad \text{rompimiento} \\
& \int_0^{x/2} v(t)\kappa(x-y,y,t)Nf(x-y,t)Nf(y,t) dy - \int_0^\infty v(t)\kappa(x,y,t)Nf(x,t)Nf(y,t) dy \\
& \qquad \qquad \qquad \text{coalescencia} \qquad \qquad \qquad (3.3)
\end{aligned}$$

En donde $f(x,t)$ es la distribución (normalizada) del tamaño de partículas. La distribución original de partículas es $F(x,t)$ y representa cuantas partículas de tamaño x existen por unidad de volumen de fase continua en un instante t de tiempo, $N(t)$ es su integral o sea el número de partículas de todos los tamaños por unidad de fase continua. Aquí f es la variable desconocida.

Los detalles de la generación de este modelo pueden hallarse en Ramkrishna [1985] y en Zamora [1990].

A continuación, se muestran las funciones que caracterizan los diferentes fenómenos que hacen que las partículas cambien de tamaño, en general son función del tiempo:

1) $K(x,t)$ representa la densidad de distribución de la tasa de generación de partículas por unidad de volumen de fase continua, esta depende del tamaño x de partícula.

2) $r(x,t)$ es la tasa de crecimiento por unidad de volumen de fase continua de la partícula de volumen x , representa el aumento de volumen x por unidad de tiempo.

3) $g(x,t)$ es la densidad de distribución de la tasa de rompimiento o sea el número de partículas de volumen x que se rompen por unidad de volumen de fase continua y de tiempo. Por brevedad se le llamará 'tasa de ruptura'.

4) $v(x)$ representa el número de gotas hijas después del rompimiento

de una partícula madre de volumen x .

5) $\beta(x,y)$ es la distribución normalizada de partículas hijas que resultan del rompimiento de una partícula de volumen x ; en este caso no depende del tiempo.

6) $\kappa(x,y,t)$ es la densidad de distribución de la tasa de coalescencia, el número de eventos de coalescencia entre las partículas de tamaño x e y por unidad de volumen de fase continua y de tiempo. Por brevedad se le llamará simplemente 'tasa de coalescencia'.

Variable	Dimensiones
$K(x,t)$	$\#L^{-3}\theta^{-1}$
$r(x,t)$	$L^3\theta^{-1}$
$g(x,t)$	θ^{-1}
$v(x,t)$	-
$\beta(x,y)$	-
$\kappa(x,y,t)$	$\#L^{-3}\theta^{-1}$
$f(x,t)$	L^{-3}

Tabla 3.1. Dimensiones de las variables usadas en el balance de población.

3.3 SOLUCION NUMERICA DEL BALANCE DE POBLACION

A continuación se mencionan algunos de los métodos de solución que se han planteado para la solución de ecuaciones integrodiferenciales. Una revisión bastante completa se da en Gelbard y Sainfield [1978], Ramkrishna [1985] y Zamora [1990].

Históricamente, las soluciones analíticas de los balances de población fueron las primeras en surgir pero solo para un reducido número de problemas. Por ejemplo Melzak (1953) y Scott (1968) [en Ramkrishna, 1985] hallaron soluciones exactas a problemas de aglomeración usando la transformada de Laplace, Shah y Ramkrishna (1973) [en Ramkrishna, 1985]

resolvieron procesos de rompimiento de partículas en tanques agitados por el método de las características y usando sustituciones sucesivas, etc.

Con el desarrollo de los métodos numéricos en computadora, se han resuelto por medio de diversas técnicas la mayoría de los balances de población. A continuación se muestran los diferentes enfoques:

Hulburt y Katz [1964], resolvieron balances de población usando por vez primera funciones generadoras de momentos definidas por:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} x^n f_1(x, t) dx \quad (3.4)$$

Posteriormente, se han usado las expansiones en términos de Polinomios de Laguerre [Hulburt y Akiyama, 1969 en Ramkrishna, 1985]. El uso de un número finito de momentos (generalmente los primeros tres), suministra información limitada (media, varianza, etc) acerca de la solución.

Los métodos de residuos ponderados han sido ampliamente usados, por ejemplo: Subramanian y Ramkrishna (1971) [Ramkrishna, 1985] aplicaron tales métodos para la evolución transitoria de poblaciones de células; Singh y Ramkrishna [1977] usaron expresiones de la forma

$$F_1(x, t) = \sum_{n=1}^N \alpha_n(t) p_n(x, t) \quad (3.5)$$

en la cual p_n son polinomios específicos de cada problema obtenidos mediante el proceso de Gram-Schmidt de $\{x^n\}$ y usando como funciones peso la solución de versiones simplificadas del problema original. Mostraron que el método de momentos de Vorobyev es una técnica efectiva para la solución de problemas de cristalización. Gelbard y Seinfeld [1978], al estudiar la solución de balances de población mediante colocación en elementos finitos, llegaron a la conclusión de que constituye un método eficaz para resolverlos y que el corte del dominio de solución introduce errores de dominio finito que pueden ser importantes.

También se han usado técnicas de simulación de Monte Carlo (estocásticas) para la solución [Ramkrishna, 1985] de balances poblacionales las cuales no se discutirán aquí.

Planteamiento

Para la solución de la ecuación 3.3 se consideró lo siguiente:

- 1) No existe generación espontánea de gotas: $K(x,t) = 0$.
- 2) El reactor es de tipo lote ("batch") no tiene entradas ni salidas de material, por tanto : $q_e = q = 0$.

Transformación a un problema de frontera móvil.

Para poder usar el método de Colocación en Trazadores el dominio debe de ser finito. En nuestro caso el dominio de solución es infinito, y para resolver el balance de población debemos "cortarlo". El problema de hallar el punto de corte adecuado no es trivial, ya que introduce "Errores de dominio finito" que pueden ser grandes [Gelbard y Seinfeld, 1978; Zamora, 1989]. En nuestro caso (Alvarez, 1989), se buscó la solución en el dominio $[0, L]$ en donde L se define de tal forma que la función f sea aproximadamente normalizada, esto es que su integral sea aproximadamente la unidad.

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}[v(t)N(t)f(x,t)]}_{\text{acumulacion}} = & \underbrace{- \frac{\partial}{\partial x}[v(t)r(x,t)N(t)f(x,t)]}_{\text{expansion}} + \\
 & \underbrace{\int_x^L v(t)g(y,t)v(y)\beta(y,x)Nf(y,t) dy}_{\text{rompimiento}} - v(t)g(x,t)Nf(x,t) + \\
 & \underbrace{\int_0^{x/2} v(t)\kappa(x-y,y,t)Nf(x-y,t)Nf(y,t) dy}_{\text{coalescencia}} - \int_0^L v(t)\kappa(x,y,t)Nf(x,t)Nf(y,t) dy
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Con las siguientes condiciones:

$$\text{inicial:} \quad \text{At } t = 0 \quad f(x,t) = f_0(x) \tag{3.7a}$$

$$\text{frontera:} \quad \text{At } x = 0 \quad f(x,t) = 0 \tag{3.7b}$$

$$\text{normalización:} \quad \int_0^L f(y,t) dy = 1-\epsilon \tag{3.7c}$$

en donde $f_0(x)$ representa la solución de 3.6 para $t=0$ sin derivada en el tiempo, esto físicamente significa que el estado del sistema antes de iniciar la reacción se ha tomado como estacionario (En la industria, primero se estabiliza la hidrodinámica del tanque agitado y posteriormente se inicia la reacción [Vivaldo, 1989]). Además se ha introducido ϵ que representa el error de normalización y que se ha tomado como 0.005 (este valor se halló después de comparar el error de dominio finito para diferentes valores de ϵ).

En la forma en que se definió L , esta variable depende del tiempo para un valor dado de ϵ . En consecuencia, el problema de dominio semienfinito se ha transformado a un problema de frontera móvil.

El valor de $N(t)$ se calcula mediante:

$$N(t) = \frac{\phi}{1-\phi} \left[\int_0^L y f(y,t) dy \right]^{-1} \quad (3.8)$$

Mientras que el diámetro Sauter, definido como el cociente del tercer al segundo momento de una distribución en diámetros, se evalúa mediante la siguiente ecuación:

$$D_{32}(t) = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \left[\int_0^L y f(y,t) dy \right] \left[\int_0^L y^{2/3} f(y,t) dy \right]^{-1} \quad (3.9)$$

para la distribución en volúmenes de partículas f .

Se hizo una normalización del dominio de solución mediante un cambio de variable lo cual reduce los errores numérico involucrados en la aproximación de f [Crank, 1984; Saldivar, 1986]. Para esto, primero se definieron las variables adimensionales :

$$\xi(x,t) = x/L(t) \quad \& \quad \xi' = y/L \quad (3.10)$$

$$f(\xi,t) = f(x,t) \quad (3.11)$$

y por tanto deben replantearse las ecuaciones 3.6 y 3.8. Aplicando la regla de la cadena quedan (los detalles del desarrollo están en el apéndice 1):

$$\begin{aligned}
0 &= -N(t) \frac{\partial}{\partial t} f(\xi, t) - f(\xi, t) \frac{\partial}{\partial t} N(t) \\
&\quad \text{acumulacion} \\
&+ \frac{N}{L} \left[\xi \frac{dL}{dt} - r(\xi L, t) \right] \frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi, t) - \frac{N}{L} f(\xi, t) \frac{\partial}{\partial \xi} r(\xi L, t) \\
&\quad \text{expansion} \\
&+ N \left[\int_{\xi}^1 g(\xi' L, t) \nu \beta(\xi', \xi) f(\xi', t) d\xi' - g(\xi L, t) f(\xi, t) \right] \\
&\quad \text{rompimiento} \\
&L N^2 \left[\int_0^{\xi/2} \kappa(\xi L - \xi' L, \xi' L, t) f(\xi - \xi', t) f(\xi', t) d\xi' - \int_0^1 \kappa(\xi L, \xi' L, t) f(\xi, t) f(\xi', t) d\xi' \right] \\
&\quad \text{coalescencia}
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Con las siguientes condiciones:

$$\text{inicial:} \quad \text{At } t = 0 \quad f(\xi, t) = f_0(\xi) \tag{3.13a}$$

$$\text{frontera:} \quad \text{At } \xi = 0 \quad f(\xi, t) = 0 \tag{3.13b}$$

$$\text{normalización:} \tag{3.13c}$$

$$L \int_0^1 f(\xi', t) d\xi' = 1 - \epsilon$$

La ecuación 3.8 se transforma en:

$$N(t) = \frac{\phi}{1-\phi} \left[L^2 \int_0^1 \xi f(\xi, t) d\xi \right]^{-1} \tag{3.14}$$

Las ecuaciones 3.12, 3.13 y 3.14 constituyen un sistema de tres ecuaciones con las incógnitas f, N y L . Se observa que la 3.13c es explícita en L y la 3.14 en N si se evalúan en ese orden y los valores de L y N se sustituyen en la 3.12 solo se tiene una ecuación con una incógnita: f , como resultado secundario se tiene a L y N .

Estrategia de solución.

Para hallar la solución de las ecuaciones 3.12, 3.13 y 3.14, las cuales

representan un problema no lineal en f , se usó una combinación de métodos numéricos para hallar aproximaciones de $f(x,t)$, $N(t)$ y $L(t)$.

La clase de métodos más promisorios [Gelbard y Seinfeld, 1978] son los de residuos ponderados (colocación, método de Galerkin y el método de momentos), de los cuales sólo colocación no requiere de evaluaciones intensivas de integrales.

La colocación global con polinomios posee la limitante de que los cambios abruptos de derivada causan oscilaciones que no son deseables en la solución [Valadez, 1987]. En contraste, la colocación combinada con elementos finitos usando trazadores cúbicos, minimiza estos problemas. [Gelbard y Seinfeld, 1978].

Por otra parte, el uso de funciones lineales a trozos introduce errores de aproximación del orden de la primera derivada, mientras que la aproximación mediante trazadores cúbicos introduce errores del orden de la tercera derivada de la función [De Boor, 1978].

Debido a estas características tan promisorias, en este trabajo se eligió la colocación nodal en trazadores cúbicos para resolver el balance poblacional.

Discretización en espacio. Colocación en Trazadores Cúbicos

La dependencia espacial de la solución, ya que se trata de un problema de valores a la frontera, se resolvió aproximando la distribución mediante trazadores cúbicos (usando la condición "not-a-knot", De Boor [1978]) y efectuando colocación en n nodos, lo que genera un sistema no lineal de n ecuaciones algebraicas con n incógnitas.

Este esquema constituye el método de "Colocación Nodal en Trazadores Cúbicos" ("splines") el cuál es considerado un método de "Elemento Finito" [Finlayson 1972].

Un trazador cúbico es una función de $C^1[a,b]$ formada de n polinomios cúbicos [De Boor 1978], en donde cada polinomio requiere de 4 condiciones independientes para determinarse en forma única. Las condiciones en (a,b) son la continuidad de la función y de su derivada, mientras que en la frontera (o cerca de ella) se pueden escoger un tanto arbitrarias; en este caso se usa la condición llamada "not-a-knot" que requiere que la derivada

segunda del trazador sea continua en los puntos segundo y penúltimo [De Boor 1978, IMSL 1985]. Esto es:

$$P_i(x) = c_{0,i} + c_{1,i}(x-\tau_i) + c_{2,i}(x-\tau_i)^2 + c_{3,i}(x-\tau_i)^3 \quad (3.15)$$

sujetos a las siguientes condiciones

$$P_i(\tau_i) = y_i \quad P_{i+1}(\tau_{i+1}) = y_{i+1} \quad \text{para } i=1, n-1 \quad (3.16a)$$

$$P'_{i-1}(\tau_i) = P'_i(\tau_i) \quad \text{para } i=2, \dots, n-2 \quad (3.16b)$$

Usando la condición "not-a-knot", la cuál es una buena opción cuando no se tiene información de la derivada en los puntos terminales del trazador [De Boor, 1978]:

$$P_1 = P_2 \quad \text{en } \tau_1 \quad (3.16c)$$

$$P_{n-2} = P_{n-1} \quad \text{en } \tau_n \quad (3.16d)$$

Un trazador cúbico se define como el conjunto de polinomios que interpolan 'n' puntos. Esta función posee las siguientes propiedades de interpolación [De Boor, 1978].

1. Propiedad de la interpolación más suave. Ya que el trazador minimiza la "energía" de tensión.

2. Propiedad de la mejor aproximación. Porque minimiza la norma L2 de la diferencia en segundas derivadas (entre el trazador y la función a aproximar).

Como ejemplo, en la fig.3.3 se muestra el trazador que interpola los cuatro puntos (e) así como los tres polinomios cúbicos que lo conforman (a, b, c y d). Como se observa, el trazador es la unión de la parte polinomial que mejor interpola cada par de puntos, ya que las condiciones de continuidad (en la función y en la segunda derivada para cada nodo) permiten abarcar todo el dominio. En este caso $f(\xi, t)$ se aproxima en ξ mediante trazadores en la forma

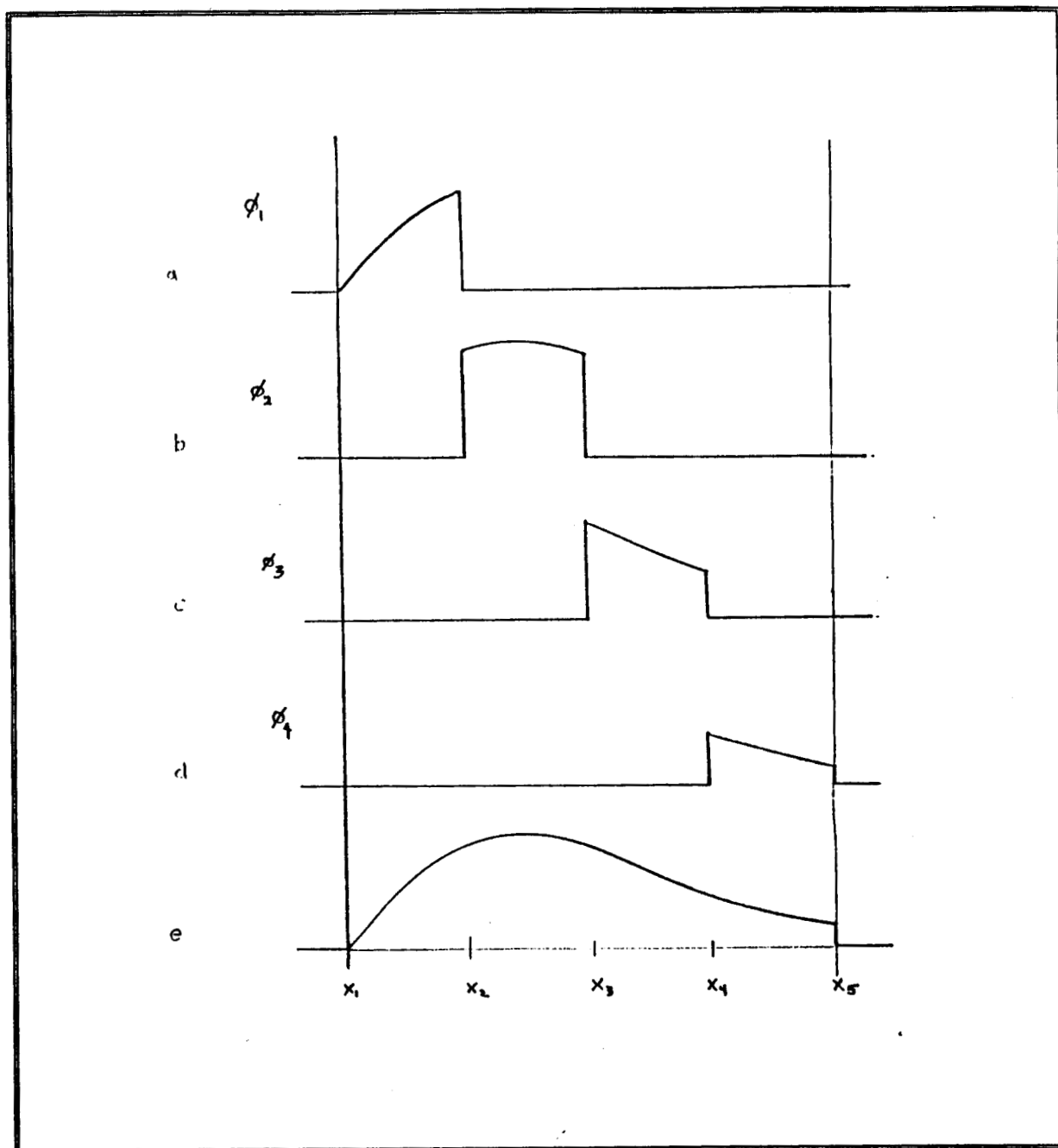


fig. 3.3 (e) Gráfica del trazador cúbico completo. (a, b, c y d) Gráficas de los cuatro polinomios cúbicos que constituyen el trazador cúbico (ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 y ϕ_4 , respectivamente).

(3.17)

$$f(\xi, t) = \sum_j \phi_j(\xi, t) \quad j = 1, \dots, n-1$$

$$\phi_j(\xi, t) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < x_j \\ \sum_{k=0}^3 C_k(t)(x-x_j)^k & \text{si } x_j < x < x_{j+1} \\ 0 & \text{si } x > x_{j+1} \end{cases} \quad (3.18)$$

con $n = 4$.

Ahora es posible evaluar tanto las integrales como las derivadas temporales existentes en la ecuación, hallando el residuo, para un conjunto dado de n puntos. Por tanto, globalmente, se trata de un sistema diferencial no lineal de n ecuaciones (residuo en diferentes puntos) con n incógnitas: el valor de $f(\xi_i, t)$; $i=1, 2, \dots, n$. La malla se tomó en forma equidistante para la variable normalizada, y el error de normalización usado garantiza que la parte que posee mayor área de las soluciones se halle siempre en este dominio. Sin embargo, en la variable original la frontera se mueve y debido a la normalización los puntos de colocación también lo hacen, lo que constituye una forma de mover la malla.

Discretización en espacio. Integración numérica.

Una vez que se ha aproximado la función usando trazadores, las integrales que aparecen en el balance de población se evaluaron usando el esquema de Simpson [Burden y Faires, 1985]. Se escogió este método por la buena exactitud que se logra usando pocos puntos de integración (el error de aproximación es del orden de la cuarta potencia del paso de integración). El tamaño del paso de integración se tomó igual a $1/6$ de la distancia entre nodos de colocación.

Discretización en tiempo. La integración en el tiempo

Todas las derivadas temporales se aproximaron por diferencias hacia atrás, en otras palabras se usó el método de Euler en su modalidad implícita para la evolución con el tiempo de la solución [Burden y Faires, 1985].

(3.19)

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\xi, t^k) = \frac{f(\xi, t^k) - f(\xi, t^{k-1})}{t^k - t^{k-1}}$$

Este método ha probado ser estable para problemas de valor inicial especialmente si el de paso de integración se toma de un tamaño adecuado. En la solución a un problema parecido, Saldívar [1986] después de comparar los errores de aproximación a las ecuaciones rígidas que modelan la cinética de un reactor de polimerización en lotes, se concluyó que el método implícito de Euler es más eficiente respecto el método de Runge-Kutta -Fehlberg de ordenes 4 y 5, ya que su exactitud es comparable pero mayor su rapidez. En base a estos antecedentes y tomando precauciones para una posible problema de rigidez en el sistema diferencial a integrar en el tiempo, se usó el método de Euler implícito con paso de integración variable.

En nuestro caso, se usó el siguiente criterio estimar la magnitud del paso de integración :

$$\left| \frac{d \, d32}{dt} \right|^k (t^{k+1} - t^k) = \text{constant} \quad (3.20)$$

en donde k es el índice del paso temporal. Esto significa que cuando el $D32$ cambia rápido, el paso de integración en el tiempo se reduce. En otras palabras se usa malla adaptable en la integración con el tiempo.

De esta forma el sistema diferencial no lineal se "discretiza" tanto en tiempo como en espacio, resultando para cada instante t^k un sistema algebraico no lineal que requiere información del t^{k-1} .

Solución del sistema algebraico no lineal.

A continuación, se muestra el balance de población en su versión discretizada en tiempo, tal como fué programada:

$$0 = - [f(\xi, t^k) - f(\xi, t^{k-1})] - f(\xi, t^k) \frac{[N(t^k) - N(t^{k-1})]}{N(t^k)} \\ + \frac{1}{L(t^k)} \left[\xi [L(t^k) - L(t^{k-1})] - \Delta k \, r(\xi L, t^k) \right] \frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi, t^k) - \frac{\Delta k}{L(t^k)} f(\xi, t^k) \frac{\partial}{\partial \xi} r(\xi L, t^k)$$

$$+ L(t^k) \Delta k \int_{\xi}^1 g(\xi' L, t^k) \nu \beta(\xi', \xi) f(\xi', t^k) d\xi' - \Delta k g(\xi L, t^k) f(\xi, t^k)$$

romplimiento

$$+ L(t^k) \Delta k N(t^k) \left[\int_0^{\xi/2} \kappa(\xi L - \xi' L, \xi' L, t^k) f(\xi - \xi', t^k) f(\xi', t^k) d\xi' \right. \\ \left. - \int_0^1 \kappa(\xi L, \xi' L, t^k) f(\xi, t^k) f(\xi', t^k) d\xi' \right]$$

coalescencia

(3.21)

Con las siguientes condiciones:

$$\text{inicial:} \quad \text{At } t^0 = 0 \quad f(\xi, 0) = f_0(\xi) \quad (3.22a)$$

$$\text{frontera:} \quad \text{At } \xi = 0 \quad f(\xi, t^k) = 0 \quad (3.22b)$$

$$\text{normalización:} \quad (3.22c)$$

$$L(t^k) \int_0^1 f(\xi', t^k) d\xi' = 1 - \epsilon$$

en donde $L = L(t^k)$.

La solución del sistema algebraico se hace mediante una modificación del algoritmo híbrido de Powell [IMSL 1985]. Este algoritmo es una variación del método de Newton [Burden y Faires, 1983], el cuál usa una aproximación en diferencias para la evaluación de la matriz jacobiana y además toma precauciones para control tanto del tamaño de paso como del valor del residuo [IMSL 1985]. Como se sabe, el método de Newton posee convergencia cuadrática, lo que lo hacen más eficiente que otros [Burden y Faires, 1983]. También se ensayó el método de la secante pero debido a que posee convergencia lineal, resultó exageradamente tardado.

El criterio de convergencia usado es la comparación, dentro de un número de dígitos especificado de antemano (3 a 5 en nuestro caso), de cada uno de los componentes de la última y penúltima aproximaciones al vector solución del sistema.

El valor inicial para el tiempo cero debe darse de antemano, mientras

que para cualquier tiempo t^k (mayor que cero) el valor inicial es la solución a t^{k-1} . Esta elección en el valor inicial para la solución y las precauciones tomadas para el control de tamaño de paso del esquema de Powell lo hacen muy estable.

3.4 LA AGITACION Y EL MEDIO TURBULENTO

La fase continua se halla bajo el campo turbulento de esfuerzos del flujo suministrado por el agitador; para describirlo completamente se requeriría de la solución de las ecuaciones de movimiento adecuadas [Hinze 1959], sobre todo por las diferentes modalidades que el flujo adquiere en diferentes zonas del tanque; en la actualidad no se conoce una descripción exacta de dicho campo, aunque se han hecho intentos por lograrlo [Nishikawa et al 1976, Plaček y Tavlarides 1985].

Existe una forma de aproximarse a la solución de dichas ecuaciones; se halla la transformada de Fourier de las ecuaciones de movimiento como lo describe Hinze [1959]; bajo la suposición de que la turbulencia es isotrópica (o sea que la intensidad de turbulencia no depende de alguna dirección en especial) y de que el fluido es incompresible, se llega a la ecuación que describe el espectro de energía para un flujo turbulento.

Si la frecuencia de máxima energía es bastante menor que la de máxima disipación, es aproximadamente válida la hipótesis universal de Kolmogoroff; esta establece que para altos Re existe un rango en donde la turbulencia esta estadísticamente en equilibrio, ahí las escalas de longitud (η) y de velocidad (v) estan determinadas unívocamente mediante ϵ (la tasa de disipación de energía) y ν (la viscosidad cinemática del medio) en la forma [Shinnar 1961]:

$$\eta = (\nu^3/\epsilon)^{1/4} \quad (3.23)$$

$$u = (\nu \epsilon)^{1/4} \quad (3.24)$$

Si además se halla la frecuencia dentro de los límites mencionados el rango que resulta se le llama "Subrango Inercial" y ahí la energía solo depende de ϵ y no de ν en la forma [Hinze 1959]:

$$E = A \epsilon^{2/3} k^{-5/3} \quad (3.25)$$

Si un sistema de flujo cumple las suposiciones mencionadas se dice que

posee "turbulencia isotrópica local" lo que significa que los remolinos lo suficientemente pequeños, los cuales se originaron de los grandes remolinos primarios, son independientes estadísticamente y la única información recibida de ellos es la cantidad de energía transferida [Shinnar 1961]. En un campo turbulento así, los esfuerzos que predominan son los normales sobre los cortantes por lo que se registran cambios abruptos de presión local. Además se plantea [Shinnar 1961] que la media cuadrática de la velocidad relativa entre dos puntos cualquiera que se hallan separados por una distancia r ($\overline{v^2(r)}$ o para abreviar v^2) es una función universal de η y u . Si además $L \gg r \gg \eta$, v es independiente de la viscosidad y solo función de ϵ . A partir de análisis dimensional:

$$\overline{v^2(r)} \propto \epsilon^{2/3} r^{2/3} \quad (3.26)$$

En este contexto se puede ahora introducir la existencia de dos fases líquidas una dispersa en la otra en forma de gotas. Coulaloglou y Tavlarides [1977] reportan la corrección de Lats y Frishman (1974) obtenida a partir de evidencia experimental:

$$\overline{v^2(r, \phi)} = \overline{v^2(r)} / (1 + \phi) \quad (3.27)$$

La siguiente discusión es válida para agitadores de turbina [Shinnar 1961]. En recipientes geoméricamente similares la tasa promedio de disipación de energía $\bar{\epsilon}$ se expresa como:

$$\bar{\epsilon} = K N^3 D^2 \quad (3.28)$$

en la cuál K es una constante adimensional dependiente de la geometría del recipiente y del agitador. En general, $\bar{\epsilon}$ no basta para hallar la dependencia de los valores locales ϵ a menos que la distribución de velocidad en el tanquesea universal lo que significa que la relación de las velocidades promedio de flujo entre dos puntos cualquiera es constante e independiente del número de Reynolds y de las propiedades del fluido, en este caso:

$$\epsilon(x, y, z) = k(x, y, z) \bar{\epsilon} \quad (3.29)$$

donde k es una función que se determina experimentalmente.

Rushton et al(1950) [Shinnar 1961] han mostrado experimentalmente que para números de Reynolds altos ($Re = N D^2 / \nu > 10^4$) la potencia suministrada al tanque mediante el agitador por unidad de masa de líquido es

independiente de las propiedades del líquido y una función solo de el diseño geométrico del tanque y de su velocidad. En este caso la distribución de disipación de energía es universal.

Cutter (1966) [Coulaloglou y Tavlarides 1977] analizando este tipo de tanques e impulsores halla que la energía se halla distribuida casi uniformemente en el interior del tanque y por tanto $\epsilon = \bar{\epsilon}$.

Generalmente los agitadores industriales para los reactores que aquí se presentan estan diseñados para funcionar a altos números de Re lo que garantiza la turbulencia en el rango de equilibrio y mejor aún, en el subrango inercial. En especial, para el sistema poliestireno-agua que se estudia aquí se hizo el análisis de la región de turbulencia en la que se encontraba y se halló dentro del subrango inercial (fig. 3.4 y 3.5), el procedimiento fue:

A partir de Rotta (1972) [Coulaloglou y Tavlarides 1977],

$$\overline{v^2(r)} = 1.88 \epsilon^{2/3} r^{2/3} \quad (3.30)$$

y por tanto en nuestro caso:

$$v = 1.37 \frac{(\epsilon r)^{1/3}}{(1+\phi)} \quad (3.31)$$

Usando la gráfica de número de potencia (N_p) en función del número de Reynolds (Re) [Oldshue 1983] para (los datos se dan en el cap. 5).

$$Re = \frac{N D^2}{\nu} = \frac{4 \text{ seg}^{-1} (7.5 \text{ cm})^2}{.0043 \text{ cm cm/seg}} = 52 \ 325.6 > 10^4$$

(y por tanto la distribución de disipación de energía es universal)

se encuentra $N_p = \frac{P}{\rho_c D^5 N^3} = 5$. para este tipo de geometría. Por tanto:

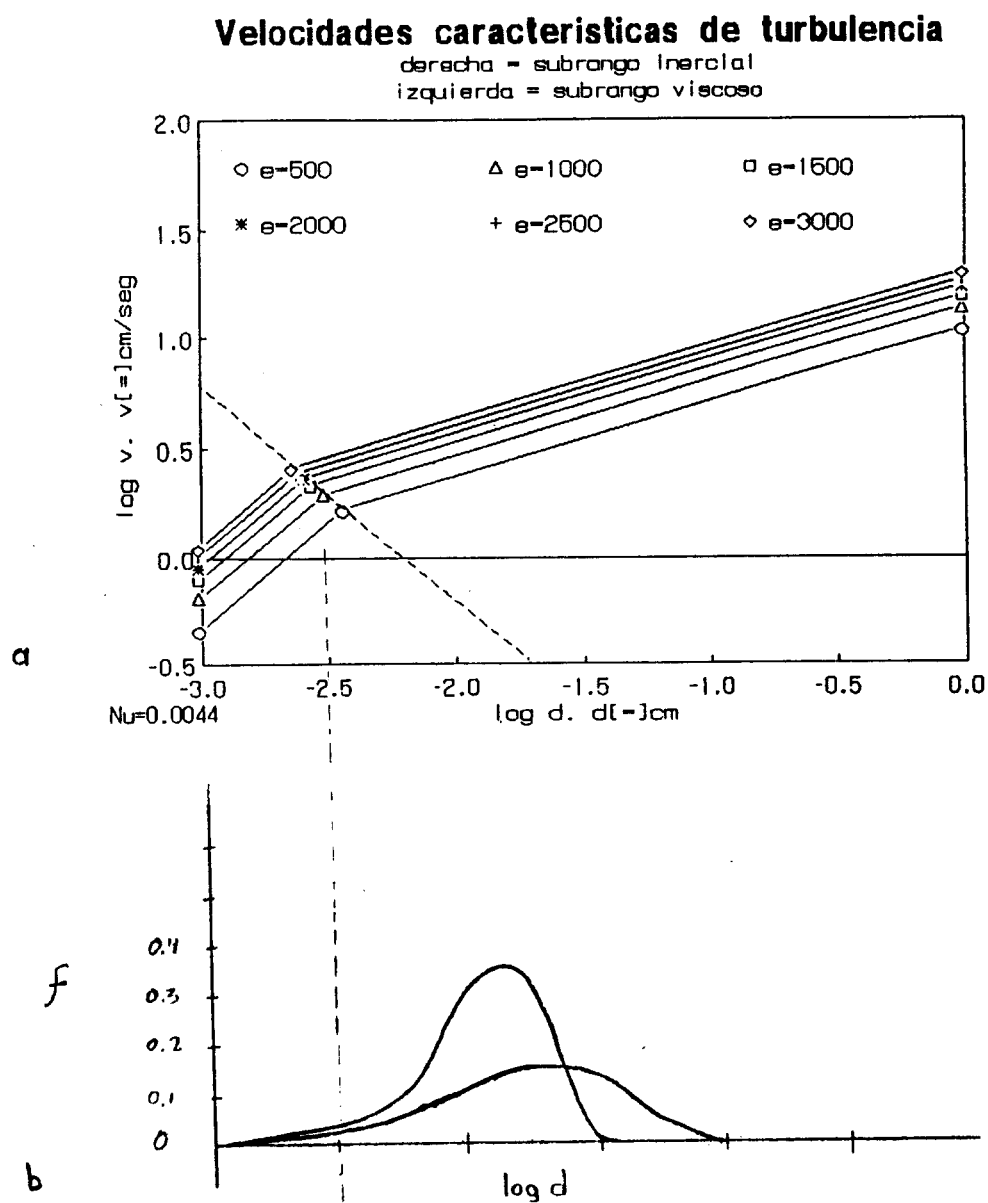
$$\epsilon = \frac{P}{\rho_c \frac{\pi}{4} D t^2 H} = \frac{P}{\rho_c D^3} \frac{1}{2\pi}$$

pues $D = Dt/2$. Finalmente:

$$\epsilon = (N_p/2\pi) N^3 D^2 = .8 N^3 D^2 \quad (3.32)$$

Como se detalla mas adelante (cap. 4), se requiere conocer tiempos y velocidades características de turbulencia para dimensiones del orden de las gotas ya que se ha encontrado [Shinnar 1961] que son las que tienen que ver con su rompimiento y coalescencia. Con el propósito de justificar el

uso de las expresiones anteriores para nuestro sistema se elaboraron las siguientes gráficas:



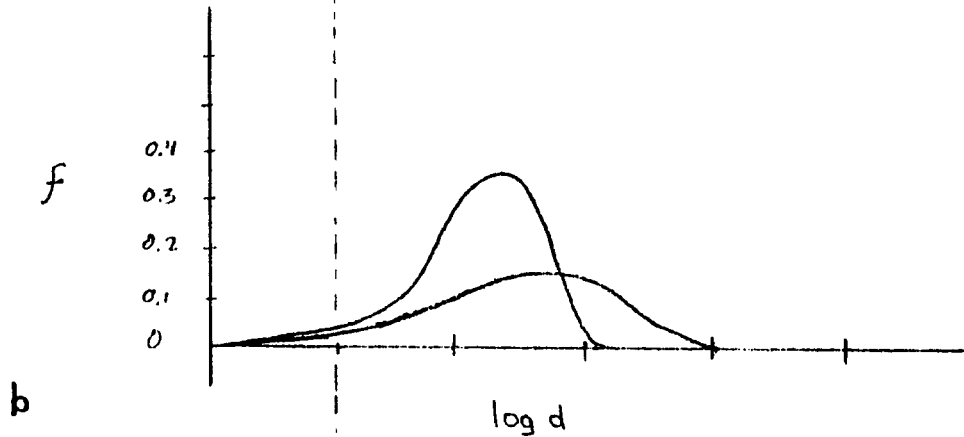
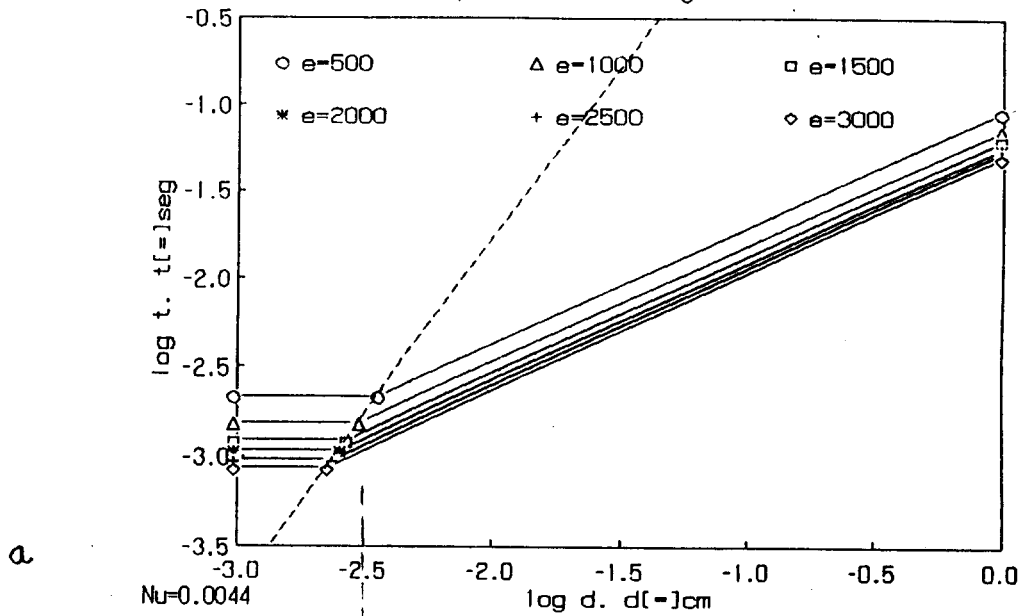
ϵ típico = 2880 cm²/cm³

fig. 3.4 a) Velocidades características de las fluctuaciones turbulentas. b) Distribuciones de los tamaños de partículas.

Tiempos característicos de turbulencia

derecha = subrango inercial

izquierda = subrango viscoso



ϵ típico = $2880 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

fig. 3.5 a) Tiempos característicos de las fluctuaciones turbulentas.
b) Distribuciones de los tamaños de partículas.

La fig. 3.4 muestra las velocidades características de turbulencia calculadas con la ecuación 3.31. Los tiempos característicos se muestran en la fig 3.5 a partir de la ecuación:

$$t = v/r \quad (3.33)$$

en ambos casos se señala la región en donde se encuentran los datos experimentales [Konno *et al*; 1982]. Como se ve, los datos caen dentro de el subrango inercial (región derecha en ambas gráficas), lo cuál justifica el uso de las ecuaciones anteriores y toda la teoría de isotropía local de Kolmogoroff para nuestro caso.

3.5 LA REOLOGIA DE LA GOTA

En general la ecuación constitutiva que se ha usado para modelar la reología de las gotas ha sido newtoniana [Valentas y Amudson 1966, Coulaloglou y Tavlarides 1976] ya que se trataba de dispersiones de gotas de materiales newtonianos que no poseían evolución de sus propiedades con el tiempo. El primer intento de modelar reología de polímeros mientras ocurre la polimerización lo realiza Valadez [1987]. Valadez introduce efectos no newtonianos mediante la "Ley de la Potencia" modelando la deformación de la gota como el flujo estacionario de Poiseuille (en la forma en que se detalla en el cap. 4). Este enfoque, que es el mas reciente, posee las siguientes deficiencias:

- 1) No es posible evaluar flujos transitorios de la gota.
- 2) No introduce los efectos viscoelásticos típicos de los polímeros.

La ecuación constitutiva.

Para introducir los efectos viscoelásticos en la respuesta de la gota a los remolinos turbulentos, se usó el modelo más simple llamado "Cuerpo de Maxwell" [Ferry 1980, Bird *et al* 1977] y cuya ecuación constitutiva resulta de la superposición de efectos elásticos y viscosos.

Para un esfuerzo dado τ (suministrado por el campo turbulento), la

deformación correspondiente puede representarse para un sólido elástico como:

$$\gamma = \tau / E \quad (3.34)$$

donde γ = (longitud final - longitud inicial) / longitud inicial, y E es el "Módulo de Young" del sólido. Si el material es un líquido newtoniano, la tasa de deformación obedece la ecuación:

$$\dot{\gamma} = \tau / \mu \quad (3.35)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación o sea $d\gamma/dt$; por tanto en un material con propiedades mixtas, dado un esfuerzo, las rapidezces de deformación se suman dando:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{E} + \frac{\tau}{\mu} \quad (3.36)$$

Para este material, solo se tiene un tiempo de relajación, definido como $\lambda = \mu / E$; de esta forma de una manera sencilla introduce la elasticidad del fluido.

3.6 LA CINETICA QUIMICA

En principio, se usaron datos experimentales de la evolución de la conversión y de la viscosidad de la fase dispersa (fig. 5.2 tomada de Konno *et al* [1982]). Se hace notar que Konno *et al* (1982), usaron o-xileno como solvente del poliestireno para genrar sus datos experimentales (tabla 5.1). Estos datos cinéticos se usaron al ajustar las constantes de los modelos de ruptura y coalescencia de gotas. Debido a que no existían datos experiemntales de conversión y viscosidad para otras condiciones de operación, se optó por simular numéricamente la cinética para otras condiciones de operación.

Para la polimerización de PS en suspensión, como ya se mencionó y justificó en la sección 3.1, la cinética química se encuentra desacoplada de la dinámica de gotas y debido a esto se puede usar como buena aproximación la cinética de la polimerización en masa [Schildknecht y Skeist 1977].

Mecanismo de reacción

Se sabe [Flory 1953] que el PS se forma mediante la polimerización por radicales libres iniciado en forma química y térmica; los pasos elementales son:

.disociación del iniciador:



inicio de cadena mediante radicales de iniciador:



inicio termico de cadena:



propagacion de cadena:



transferencia de cadena al monómero:



terminación de cadena mediante combinación:



terminación de cadena mediante desproporción:



Suposiciones

A continuación se mencionan las suposiciones hechas en el esquema cinético:

- 1) No se incluye solvente.
- 2) A la temperatura de operación del sistema (70 °C) no es importante la iniciación térmica [Hui y Hamielec 1972].
- 3) No es importante para el PS la terminación por desproporción [Vivaldo 1989].
- 4) Existe estado casi-estacionario para los radicales activos en el sistema: R y P_i [Vivaldo 1989].
- 5) La transferencia de cadena al monómero es despreciable [Vivaldo 1989].

Ecuaciones cinéticas

Las forma funcional de las siguientes ecuaciones cinéticas fue propuesta por Chiu et al [1983], los valores de las constantes numéricas, para el caso del poliestireno, fueron ajustadas a partir de datos experimentales por Vivaldo [1989]. Como suele usarse, los momentos de los radicales poliméricos activos se definen como:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (3.38)$$

mientras que de los inactivos como:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k M_i \quad (3.39)$$

Conversión del monómero

$$\frac{d x}{d t} = (k_p + k_{tr})(1-x)P \quad (3.40)$$

Concentración del iniciador

$$\frac{d I}{d t} = - \left[k_d + \frac{1}{V} \frac{d V}{d t} \right] I \quad (3.41)$$

Momentos de las cadenas activas de polímero

$$\lambda_0 = P = \left[\frac{2 f k_d I}{k_t} \right]^{1/2} \quad (3.42)$$

$$\lambda_1 = \frac{2 f k_d I + (k_p + k_{tr}) M_0 (1-x) \lambda_0}{k_t \lambda_0 + k_{tr} M_0 (1-x)} \quad (3.43)$$

$$\lambda_2 = \frac{2 f k_d I + k_p M_0 (1-x)(\lambda_0 + 2\lambda_1) + k_{tr} M_0 (1-x) \lambda_0}{k_t \lambda_0 + k_{tr} M_0 (1-x)} \quad (3.44)$$

Momentos de las cadenas inactivas de polímero

$$\frac{d \mu_0}{d t} = \frac{1}{2} k_t \lambda_0^2 + k_{tr} \lambda_0 M_0 (1-x) - \frac{\mu_0}{V} \frac{d V}{d t} \quad (3.45)$$

$$\frac{d \mu_1}{d t} = k_t \lambda_0 \lambda_1 + k_{tr} \lambda_1 M_0 (1-x) - \frac{\mu_1}{V} \frac{d V}{d t} \quad (3.46)$$

$$\frac{d \mu_2}{dt} = kt (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + ktr \lambda_2 M_0 (1-x) - \frac{\mu_2}{V} \frac{d V}{dt} \quad (3.47)$$

A continuación se muestran otras relaciones empleadas:

Constantes de velocidad de reacción

Debido al efecto gel, k_{po} y k_{to} representan las constante cinéticas en ausencia de tal efecto; posteriormente se corregirán (k_p y k_t).

$$k_{po} = 2.79 \times 10^9 e^{\left[-\frac{10620}{RT}\right]} \quad (3.48)$$

$$k_{to} = 4.839 \times 10^{13} e^{\left[-\frac{8700}{RT}\right]} \quad (3.49)$$

$$k_d = 1.053 \times 10^{15} e^{\left[-\frac{30660}{RT}\right]} \quad (3.50)$$

$$k_{tr} = 0 \quad (3.51)$$

El volúmen del polímero y su derivada

$$\epsilon = \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_p} \quad (3.52)$$

$$V = V_0 (1 + \epsilon x) \quad (3.53)$$

$$\frac{d V}{dt} = V_0 \epsilon \frac{d x}{dt} \quad (3.54)$$

Las densidades del monómero y del polímero puros

$$\rho_m = 924. - .916T \quad (3.55)$$

$$\rho_p = 1086. - .604T \quad (3.56)$$

El peso molecular promedio numeral y ponderal

$$\overline{M_n} = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (3.57)$$

$$\overline{M_w} = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (3.58)$$

El efecto gel

Experimentalmente se presenta en un intervalo de tiempo relativamente

corto un aumento brusco en la conversión. Este fenómeno que ocurre aún en condiciones isotérmicas de temperatura se le conoce como "efecto Tromsdorff" o "efecto gel" y es una autoaceleración de la reacción debido a los problemas de difusión que tienen las cadenas largas y que se reflejan como una disminución de la velocidad de la reacción de terminación y propagación. Chiu *et al* [1983] propusieron una forma de evaluar este efecto usando la "Teoría de volumen libre". Vivaldo [1989] realizó un ajuste de datos cinéticos experimentales a tales ecuaciones para la reacción de poliestireno. Las ecuaciones son:

$$\phi_m = \frac{1 - x}{1 + \epsilon x} \quad (3.59)$$

$$A = .4688 - 4.608 \times 10^{-4} (T - T_g)^2 \quad (3.70)$$

$$B = .02 \quad (3.71)$$

$$-\ln \theta_p = 204.35 - 71710/T \quad (3.72)$$

$$-\ln \theta_t = 172.98 + 1.057 \ln I_0 - 59447/T \quad (3.73)$$

Por lo tanto las constantes cinéticas usadas fueron:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \theta_t P e \left[- \frac{2.3 \phi_m}{A + B \phi_m} \right] \quad (3.74)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \theta_p P e \left[- \frac{2.3 \phi_m}{A + B \phi_m} \right] \quad (3.75)$$

Correlaciones para viscosidad y módulo de elasticidad

Se usó una correlación (Chen y Nauman, 1989) para hallar la viscosidad de la mezcla monómero-polímero que tiene la forma funcional:

$$\mu_d = e^{\left\{ -13.04 + \frac{2013}{T} + \frac{M_n}{10^3}^{.18} [w_p(3.915 + 5.437w_p + (.623 + \frac{1387}{T})w_p^2)] \right\}} \quad (3.76)$$

Siguiendo a Nielsen (1978), una regla de mezclado para la dependencia del módulo de elasticidad en función de la composición de la mezcla polimérica se da mediante:

$$E = \sum_i w_i E_i \quad (3.77)$$

en donde E_i y w_i corresponden al módulo de elasticidad y a la fracción peso del componente i -ésimo respectivamente. Después de reorganizar queda

$$E_d = x E_{pol} \quad (3.78)$$

en la cuál E_{pol} es el módulo de elasticidad del polímero (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1971).

3.7 EL EFECTO DEL AGENTE DE SUSPENSION

Planteamiento

Desde un punto de vista puramente químico, el agente de suspensión es un adsorbato que se adsorbe sobre la superficie de la gota de polímero [Lee y Soong 1985, Rosen 1978, Roe 1978, Winslow y Matreyek 1951] y por tanto se establece un equilibrio físico-químico entre el medio continuo y el disperso.

En este caso se usa APV (alcohol polivinílico) como agente de suspensión para la polimerización en suspensión de PS (poliestireno) en agua; para este agente de suspensión la adsorción puede describirse mediante una isoterma de Langmuir [Adamson 1976], al menos para el rango experimental reportado, lo que significa que bajo tales condiciones se forma una monocapa de APV. La ecuación de esta isoterma es:

$$\theta = \frac{bC_s}{1+bC_s} \quad (3.79)$$

en donde C_s es la concentración de agente de suspensión en la fase continua, θ es la fracción de área activa cubierta por el agente de suspensión adsorbido o también la fracción de moles adsorbidos respecto a los que se adsorberían en saturación de la monocapa, b es una constante.

Además se requiere de un balance de agente de suspensión:

$$\bar{n} a V_c + C_s V_c = N_o \quad (3.80)$$

en el cuál $\bar{n}$ es la concentración superficial de agente de suspensión (moles de agente de suspensión por unidad de área interfacial), a es el área interfacial por unidad de volumen continuo, V_c es el volumen de la fase continua en el reactor y N_o los moles de agente de suspensión originalmente agregados al tanque.

Cuando se agrega el agente de suspensión, se establece en forma instantáneamente un equilibrio entre el medio continuo y el agente de

suspensión adsorbido.

La variación en la cantidad de agente de suspensión adsorbido alteraría las propiedades interfaciales, siendo la tensión interfacial σ la mas importante. Para variaciones pequeñas en la tensión interfacial, tiene una dependencia lineal con θ [Adamson 1976] en la forma:

$$\sigma = \sigma_0 + p\theta \quad (3.81)$$

en la cuál p es una constante.

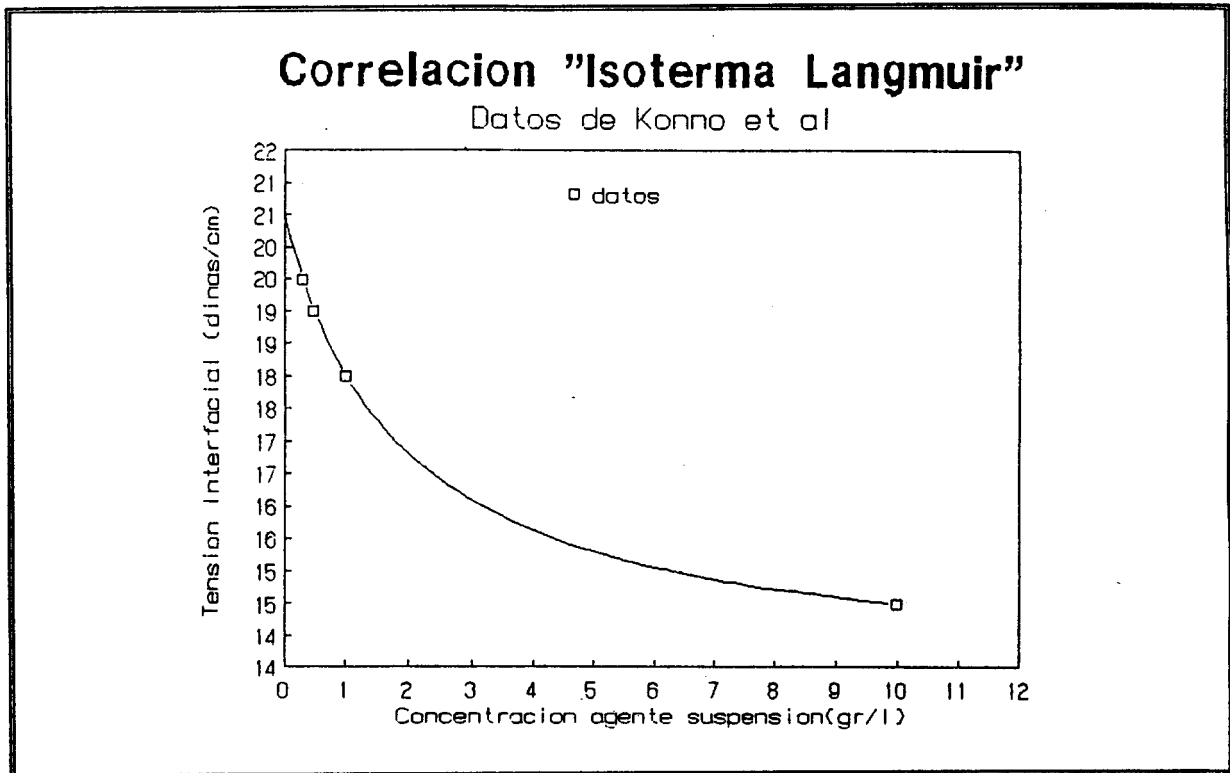


fig. 3.6. Dependencia de σ con C_s . Puntos: datos experimentales [Konno et al 1982]. Curva: $\sigma = 21. - \frac{3.839C_s}{1 + .53995C_s}$

Por tanto, para conocer C_s y σ en el equilibrio se requiere resolver simultáneamente las ecuaciones :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{pbC_s}{1 + bC_s} \quad (3.82)$$

$$\left[\frac{\sigma - \sigma_0}{p} \right] f_{\infty} a V_c + C_s V_c = N_0 \quad (3.83)$$

en donde f_{∞} es la cantidad adsorbida de agente de suspensión en la monocapa por unidad de área bajo condiciones de saturación.

En nuestro caso, los datos experimentales de Konno et al [1982] de σ contra C_s , se ajustaron a la ecuación (3.82); estos se muestran en la fig 3.6.

El área interfacial a se relaciona con el diámetro Sauter en la forma:

$$a = \frac{6}{(1-\phi) d_{32}} \quad (3.84)$$

Finalmente, el valor de f_{∞} se tomó [Winslow y Matreyek 1951] como $4 \times 10^{-7} \text{ gr/cm}^2$.

Valadez (1987), evaluó directamente la tensión interfacial con la ecuación 3.82. Esto implica que el primer término de la ecuación 3.83 es cero. Físicamente, está suponiendo que la cantidad adsorbida de APV es muy pequeña comparada con la existente en la fase continua. Esto sólo es cierto para áreas interfaciales pequeñas. En nuestro caso, la cantidad adsorbida varía del 5 al 20%, lo cual descarta la posibilidad de usar la suposición de Valadez.

El problema se puede plantear así: dada una a y $C_{s0} = N_0/V_c$ se requiere calcular C_s y σ .

La solución de este problema se realizó sustituyendo la ecuación (3.83) en la (3.82) y se llega a la ecuación cuadrática:

$$b C_s^2 + (1 - b C_{s0} + b f_{\infty} a) C_s + (-C_{s0}) = 0 \quad (3.85)$$

la cual se resolvió tomando la raíz positiva.

4. MODELOS DE RUPTURA Y COALESCENCIA

4.1 ESTADO DEL ARTE

A continuación se mencionan los principales trabajos que antecedieron al presente, en lo que respecta al modelado de la ruptura y coalescencia de gotas; además, se hace una crítica breve de los mismos.

RUPTURA

En un primer intento de conceptualizar el fenómeno de ruptura de gotas en suspensiones líquido-líquido, algunos investigadores supusieron la existencia de un diámetro máximo de gota, $a_{\max}$, y un diámetro mínimo de gota, $a_{\min}$, limitando de esta manera el rango de diámetros de gotas estables. Kolmogoroff [1949] e Hinze [1955], haciendo un balance de energía entre la energía cinética turbulenta y la ganancia mínima de energía superficial, resultando la "Teoría del Número de Weber". Shinnar [1961], basándose en esta conceptualización, desarrolló una relación para obtener el máximo diámetro de gota estable en un tanque agitado en régimen turbulento. Por otra parte, Shinnar [1961], suponiendo que existe una fuerza adhesiva que tiende a mantener unidas dos gotas que en colisión, derivó una expresión para el mínimo diámetro estable de gota. Mientras que en la correlación de Hinze (1955) intervienen los efectos inerciales, en la de Shinnar predominan los efectos viscosos. Doulah (1975), propone una corrección a dichas correlaciones para incorporar el efecto de la fracción volumen de la fase dispersa. Coulaloglou y Tzavaras (1976), hallan que las frecuencias de mezclado (y por tanto la DTP) son fuertemente dependientes de la frecuencia de agitación y de la fracción de fase dispersa. Arai *et al* [1977] deriva una expresión para el diámetro máximo de gota incorporando la viscosidad. Konno *et al* (1982), usa una ecuación semejante correlacionar datos de diámetro máximo de gotas en la polimerización en suspensión, la sensibilidad de tal ecuación ante cambios

en las variables de operación no es del todo correcta. Leng y Quarderer (1982) en base a un análisis de datos obtenidos en el laboratorio, proponen cuatro modelos para describir la dispersión de gotas en sistemas sin coalescencia. Dos de estos modelos son para el régimen laminar y los restantes para el turbulento. De esta forma hallan correlaciones para el diámetro máximo de gota. Más tarde, Calabrese (1986; I, II y III) propone modificaciones a la ecuación propuesta por Arai *et al* (1977). Sus correlaciones incorporan la viscosidad de la fase dispersa en las correlaciones para el diámetro máximo y el diámetro Sauter soportados por experimentos, extendiendo la teoría del número de Weber a fluidos de viscosidad moderada (1 Pa s). Dichas correlaciones fallan al abarcar zonas de reacción a viscosidades altas.

Estos desarrollos son conceptualizaciones globales que no dan detalles del fenómeno de ruptura, especialmente de la frecuencia de ruptura. Además, las correlaciones resultantes poseen constantes que deben ajustarse a partir de datos experimentales y cuyo valor difiere al cambiar las condiciones de operación.

En contraste al enfoque semiempírico anteriormente descrito, existen modelos para describir la frecuencia de ruptura.

Valentas y Amundson [1966] supusieron que la frecuencia de ruptura g es proporcional al área superficial de la gota:

$$g(d) \propto d^2 \quad (4.1)$$

Shiloh *et al* [19] la usaron para ajustar datos experimentales con buenos resultados.

Ross *et al* [1978] hicieron analogía de la ruptura de gotas y de la descomposición molecular, las gotas "activadas" son gotas inestables y por tanto:

$$g(d) = K'' K^* \quad (4.2)$$

definiendo

$$K^* = \exp(- \text{energía de activación} / \text{energía cinética}) \quad (4.3)$$

$$\text{energía de activación} \propto \sigma d^2 \quad (4.4)$$

donde σ es la tensión interfacial y dentro del subrango inercial de turbulencia isotrópica

$$\text{energía cinética} \propto \rho_c \varepsilon^{2/3} d^{11/3} \quad (4.5)$$

además:

$$K'' \propto \text{entrada de energía por tiempo} / \text{energía cinética} \quad (4.6)$$

o sea

$$K'' \propto \varepsilon^{1/3} d^{-2/3} \quad (4.7)$$

si $\varepsilon = \varepsilon'$, donde

$$\varepsilon' = N_p N^3 D^2 \quad (4.8)$$

siendo N la rapidez de rotación del agitador y D su diámetro, la expresión final queda como:

$$g(d) \propto N D^{2/3} d^{-2/3} \exp[-K \sigma / (\rho_c N^2 D^{4/3} d^{5/3})] \quad (4.9)$$

Coulaloglou y Tavlarides [1977] en contraste, usando la hidrodinámica de la dispersión, han propuesto que la constante de rompimiento $g(x)$ sea una cierta frecuencia definida como el inverso del tiempo de fluctuaciones turbulentas t_b de tamaño característico que afectan precisamente a una gota de tamaño d , multiplicado por la fracción de gotas de tamaño d rompiéndose durante ese tiempo. Supusieron que la fracción de gotas de diámetro d rompiéndose, es proporcional a la fracción de gotas de diámetro d que tiene una energía cinética total mayor que la mínima necesaria para vencer la energía superficial que mantiene la gota intacta. Esta energía superficial es:

$$c \propto \sigma d^2 \quad (4.10)$$

suponiendo que la distribución de la energía cinética total de las gotas es proporcional a la distribución de las energías de las fluctuaciones turbulentas y usando una distribución normal bidimensional para las fluctuaciones de velocidad, derivaron una relación para la fracción de gotas con energías cinéticas que exceden E_c :

$$\int_{E_c}^{\infty} P(E) dE = \exp(-E_c/E_t) \quad (4.11)$$

substituyendo (4.10) en (4.11), la fracción rompiéndose es:

$$\exp[-K \sigma / (\rho_c \epsilon^{2/3} d^{5/3})] \quad (4.12)$$

supusieron además que los movimientos de los centros de masa de las gotas hijas que se formaran (caso de rompimiento binario), es similar al movimiento relativo de dos porciones de fluido en un flujo turbulento. Por tanto, para el rango subinercial la separación entre dos porciones de fluido incrementa con el tiempo como:

$$(\text{separación inicial } \epsilon)^{2/3} t^2 \quad (4.13)$$

Si las separaciones son proporcionales al diámetro de gota, entonces el tiempo se da por:

$$t_b \propto d^{2/3} \epsilon^{-1/3} \quad (4.14)$$

combinando las ecuaciones anteriores (4.10) a (4.14), para un recipiente con disipación uniforme de energía ($\epsilon = \epsilon'$)

$$g(d) \propto d^{-2/3} N D^{2/3} \exp[-K \sigma / (\rho_d D^{4/3} N^2 d^{5/3})] \quad (4.15)$$

Es necesario mencionar que los trabajos anteriores no intentan modelar el comportamiento de algún polímero, solo incorporan la influencia de la tensión interfacial y no incluyen la dependencia con la viscosidad ni efectos viscoelásticos por lo que las ecuaciones propuestas solo son válidas, para nuestro problema, a bajas conversiones.

Para describir la dinámica ruptura-coalescencia de gotas en la polimerización en suspensión Valadez [1987] propone un modelo en el que las eficiencias usadas son debidas a la energía y al tiempo; es decir, se requiere que la gota a romper se el suministre una determinada energía, y que esa energía se suministre durante determinado tiempo por los remolinos turbulentos. Tanto tiempo como energía, se comparan con lo que el sistema requiere, siguiendo un planteamiento similar al de Coulaloglou y Tavlarides [1977].

Valadez plantea para la frecuencia de rompimiento la expresión:

$$g(x) = wr(x) \lambda_t(x) \lambda_e(x) \quad (4.16)$$

en la cual x es el volúmen de la gota y wr es la frecuencia de choques, a partir del tiempo de fluctuación turbulenta t_b

$$wr(x) = \frac{1}{t_b} = C_1 \frac{N D^{2/3}}{(1 + \phi) x^{2/9}} \quad (4.17)$$

La primera eficiencia es:

$$\lambda_t = e^{(-\frac{tv}{tb})} \quad (4.18)$$

en la cual, el tiempo que requiere para fluir en estado casi-estacionario el material polimérico en el interior de la gota una distancia igual al radio de la gota R , se da por la ecuación:

$$tv = \frac{R}{\langle v \rangle} \quad (4.19)$$

$\langle v \rangle$ es la velocidad promedio de un fluido que sigue la ley de la potencia y que fluye dentro de un ducto de radio R bajo una caída de presión del orden de $\rho_c v(x^{1/3})^2$; de esta forma:

$$tv = \frac{3n+1}{n} \left[\frac{2\eta_0}{\rho_c v(x^{1/3})^2} \right]^{1/n} \gamma_0^{\frac{1-n}{n}} \quad (4.20)$$

por otra parte, el tiempo en el cual el campo turbulento suministra la energía se estima de la ecuación 4.17; finalmente

$$\frac{tv}{tb} = C_5 \frac{3n+1}{n} \left[\frac{2 \rho_d}{Re_d \rho_c} \right]^{1/n} \frac{D^{2(1+1/n)/3}}{x^{2(1+1/n)/9}} (1+\phi)^{(2-n)/n} \quad (4.21)$$

donde se ha definido Re para la fase dispersa como:

$$Re_d = \frac{\rho_d N^{2-n} D^2}{\eta_0 \dot{\gamma}_0^{1-n}} \quad (4.22)$$

La segunda eficiencia resulta de encontrar la energía requerida para vencer la tensión superficial, para alcanzar una cierta "energía de cedencia" y finalmente para deformarse la gota "fluyendo el material interno":

$$Es \propto \sigma x^{2/3} \quad (4.23)$$

$$E_o \propto \tau_o \times \quad (4.24)$$

$$E_v \propto \eta_o \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_o} \right)^{n-1} \dot{\gamma} \times \quad (4.25)$$

la energía disponible por el campo turbulento es:

$$\underline{E}_c \propto x \rho c v(x^{1/3})^2 \quad (4.26)$$

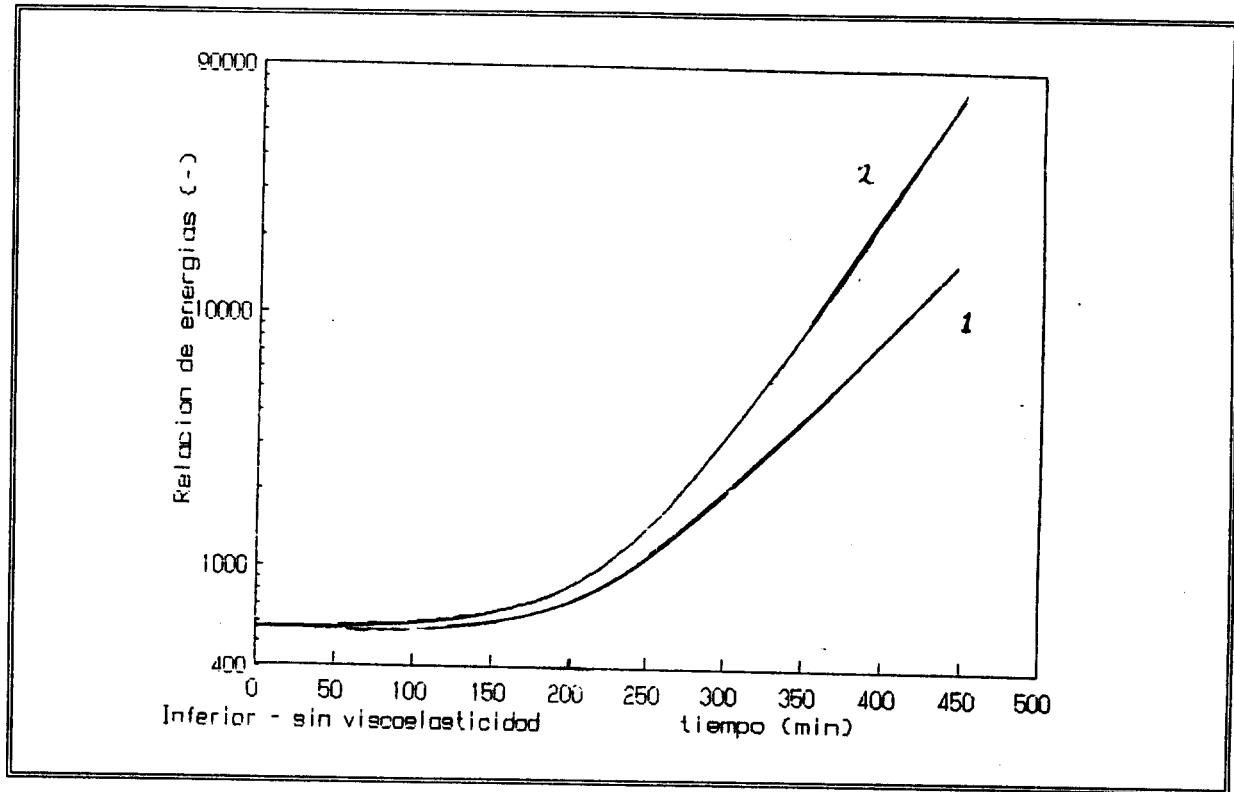


fig.4.1 Relación entre el valor de la energía requerida para la ruptura de una gota de diámetro d que predice un modelo transitorio (1) respecto al valor que predice un modelo estacionario (2).

entonces la eficiencia energética en esta ocasión se da por:

$$\lambda_e = e^{(-E_c/\underline{E}_c)} \quad (4.27)$$

donde $E_c = E_s + E_o + E_v$; la razón de energías queda como:

$$\frac{Ec}{\bar{Ec}} = (1+\phi)^2 \left[C_2 \frac{D^{5/3}}{We x^{5/9}} + C_3 \frac{D^{2/3}}{Re_o x^{2/9}} + C_4 \frac{D^{2(n+1)/3}}{Re_d x^{2(n+1)/9}} \left(\frac{\rho_d}{\rho_c} \right)^{1-n/2} (1+\phi)^{-n} \right] \quad (4.28)$$

en donde se han definido para el medio continuo:

$$We = \frac{\rho_c N^2 D^3}{\sigma} \quad (4.29)$$

$$Re_o = \frac{\rho_c N^2 D^2}{\tau_o} \quad (4.30)$$

Valadez no toma en cuenta el transitorio del flujo el cuál se encontró que es extremadamente importante a altas conversiones por el aumento de viscosidad. Aún con un modelo newtoniano, la figura 4.1 muestra la diferencia en los valores de la energía que se requiere emplear para alcanzar una distancia característica d en un tiempo característico t modelando el sistema con y sin transitorio. Los cálculos se encuentran en el apéndice 2.

COALESCENCIA

Frecuencia de choques

Bajo flujo cortante uniforme, Smoluchowski [1917] derivó:

$$h(a, a') = \frac{4}{3} \left[\frac{a}{2} + \frac{a'}{2} \right]^3 G N A(a) N A(a') \quad (4.31)$$

en donde G es el gradiente de velocidad en una dirección perpendicular a la del movimiento de la partícula. Camp y Stein [1943] aplicaron la ecuación anterior para flujos turbulentos expresando el gradiente de velocidad turbulento como:

$$G = (\varepsilon/\nu)^{1/2} \quad (4.32)$$

Un estudio mas riguroso de las velocidades de colisión en flujos turbulentos requiere del conocimiento de velocidades de gotas en estos flujos.

Las colisiones de gotas o partículas de menor tamaño que la

microescala de turbulencia son causadas por dos mecanismos independientes; los cuales dependen de la relación entre las densidades de las gotas y del medio externo.

Las gotas que tienen esencialmente la misma densidad que el fluido externo, siguen su movimiento completamente y por tanto las fluctuaciones de velocidad de la gota pueden describirse por las del fluido externo. Bajo tales condiciones, Saffman y Turner [1956] obtuvieron la siguiente expresión :

$$h(a, a') = \left[\frac{8\pi}{15} \right]^{1/2} \left[\frac{a}{2} + \frac{a'}{2} \right]^3 (\epsilon/\nu)^{1/2} N A(a) N A(a') \quad (4.33)$$

Levich [1962] analizó la colisión de gotas de menor tamaño que η suponiendo difusión de partículas hacia un sumidero hallando una ecuación como la 90 excepto en el coeficiente.

Howarth supuso un mecanismo análogo al movimiento Browniano, pero según Tavlarides y Stamatoudis [1981] su derivación es errónea.

El otro mecanismo surge de la diferencia de densidades de gotas y medio externo; en este caso existe un efecto de "colisión acelerada" [Tavlarides y Stamatoudis 1981] que es notable en el sistema gotas en aire, pero que para las dispersiones líquido en líquido es insignificante .

Las partículas no se encuentran contenidas en los remolinos turbulentos cuando son mayores que η . En este caso los remolinos las golpean en todas direcciones en forma aleatoria, lo cual indujo a usar la "Teoría Cinética de los Gases". Rietma [1964] supuso que:

$$h(a, a) = 2(\pi/3)^{1/2} a^2 (\overline{u^2(a)})^{1/2} N^2 A(a)^2 \quad (4.34)$$

en la cual $\overline{u^2(a)}$ es la media cuadrática de la velocidad de fluctuación para remolinos de tamaño a ; $\overline{u^2(a)}$ se tomó como $2(\epsilon a)^{2/3}$. Tal ecuación describe muy bien las colisiones de gotas en el flujo turbulento en el interior de tubos.

Coulaloglou y Tavlarides [1977], supusieron que las frecuencias de colisión entre gotas de tamaños diferentes se da, en analogía con la "Teoría Cinética de los Gases", por:

$$h(a, a') = (\pi/2)(a^2 + a'^2)[\overline{u^2(a)} + \overline{u^2(a')}]^{1/2} N A(a) N A(a') \quad (4.35)$$

Delichatsios y Probststein [1976] obtuvieron:

$$h(a, a') = (\pi/8)(a^2 + a'^2)[u^2((a + a')/2)]^{1/2} N A(a) N A(a') \quad (4.36)$$

Abrahmson [1975], también derivó expresiones para las velocidades de colisión de partículas en una fase gas turbulenta haciendo analogía con las colisiones moleculares de los gases.

Se debe notar que para sistemas con gran diferencia de densidades, la gravedad influye en el movimiento [MacKay y Mason 1963].

Valadez [1987], en su modelo para la polimerización en suspensión, introduce las ecuaciones usadas por Coualoglou y Tavlarides [1977].

Como lo requiere el fenómeno, en este trabajo se utiliza un función para describir la frecuencia de colisión de las partículas. Partiendo de los modelos anteriores, y para facilitar la comparación con propuestas anteriores, se utilizarán las funciones empleadas por Coualoglou y Tavlarides (1977).

Eficiencia de colisión

La eficiencia de colisión $\lambda(a, a')$ se define como la fracción de colisiones entre gotas de diámetros a y a' que resultan en coalescencia.

Howarth [1964] desarrolló una expresión para dicha eficiencia haciendo analogía con las reacciones bimoleculares de gases. El supuso que existe una velocidad relativa crítica W^* a lo largo de las líneas centrales de dos gotas coalesciendo la cual debe ser excedida para una coalescencia. Suponiendo que el modelo tridimensional de la ecuación de Maxwell describe las fluctuaciones turbulentas de velocidad de las gotas, obtuvo la eficiencia de coalescencia como la fracción de gotas que tienen energía cinética que excede W^* :

$$\lambda(a, a') = e^{(-3W^{*2}/4\bar{u}^2)} \quad (4.37)$$

Se ha definido [Ross *et al*, 1978] el tiempo de coalescencia τ como el tiempo para coalescer después de que dos gotas chocan. El tiempo de contacto t se define como el tiempo que dos gotas permanecen juntas, bajo los efectos de las fluctuaciones de presión o de velocidad hasta que ocurre la coalescencia o se vuelven a separar. Para que ocurra la coalescencia $t > \tau$.

Ross *et al* [1978] derivaron una expresión para la eficiencia de coalescencia suponiendo que t y τ son variables aleatorias y que τ sigue una distribución normal :

$$\lambda(a, a') = e^{(-\bar{\tau}/\bar{t})} \quad (4.38)$$

el la cual $\bar{\tau}$ y $\bar{t}$ son promedios. El $\bar{\tau}$ se tomó proporcional al tiempo de adelgazamiento de la película para ir de h_o a h_c , en donde se supone que la coalescencia ocurre bajo un esfuerzo de compresión de dos gotas proporcional a la media cuadrática de la velocidad en cualquier terminal de las gotas coalesciendo; usando el modelo de acercamiento de dos gotas deformables obtuvieron:

$$\bar{\tau} \propto (\mu F / \sigma^2) f(h_o, h_c) [aa' / (a+a')]^2 \quad (4.39)$$

en donde la fuerza de compresión de dos gotas en colisión se da por:

$$F \propto \rho_d \overline{u^2(a+a')} [aa' / (a+a')]^2 \quad (4.40)$$

Además:

$$f(h_o, h_c) = 1/h_c^2 - 1/h_o^2 \quad (4.41)$$

$$\bar{t} = (a+a') / [\overline{u^2(a+a')}]^{1/2} \quad (4.42)$$

finalmente Ross *et al* obtuvieron:

$$\lambda(a, a') = e^{[-Kf(h_o, h_c) \mu_c \rho_d \epsilon / \sigma^2 (aa' / (a+a'))^4]} \quad (4.43)$$

Coulaloglou y Tavlarides [1976, 1977] supusieron que el tiempo característico debe de ser proporcional al período característico de fluctuación de la velocidad de un remolino de tamaño $a + a'$, dado por Levich [1962] como:

$$t = \frac{(a+a')^{2/3}}{\epsilon^{1/3}} \quad (a+a') > \eta \quad (4.44)$$

combinando las ecuaciones de (4.39) a la (4.41) con la 4.44 encontraron la (4.43) para gotas deformables.

Coulaloglou y Tavlarides [1976], usando el modelo para el acercamiento de dos gotas rígidas supuso que:

$$\bar{\tau} \propto (\mu_c/F)[aa'/(a+a')]^2 \quad (4.45)$$

y por tanto para el caso de dos gotas rígidas:

$$\lambda(a,a') \propto e^{[-K_2 \nu_c / \epsilon^{1/3} (a+a')^{4/3}]} \quad (a+a') \gg \eta \quad (4.46)$$

$$\lambda(a,a') \propto e^{[-K_3 \nu_c^{2/3} / \epsilon^{1/2} (a+a')^2]} \quad (a+a') \ll \eta \quad (4.47)$$

Debe notarse que las ecuaciones 4.43, 4.46 y 4.47 predicen que las gotas pequeñas coalescerán hasta un tamaño mínimo a_{min} , en donde la velocidad de coalescencia se aproximará a un valor arbitrario cercano a cero.

Valentas y Amundson [1966] usaron una eficiencia de coalecencia de forma exponencial, pero no dió argumentos rigurosos para su modelo.

Tampoco en los modelos anteriores se intenta modelar el comportamiento de algún polímero, solo se incorporan la influencia de la tensión interfacial y no incluyen la dependencia con la viscosidad ni efectos viscoelásticos por lo que las ecuaciones propuestas solo son válidas, para nuestro problema, a bajas conversiones.

Como en el caso de ruptura, el trabajo de Valadez [1987] introduce un modelo reológico para modelar el comportamiento del interior de la gota, y constituye el antecedente inmediato al presente trabajo.

Valadez [1987] incorpora para la polimerización en suspensión las siguientes eficiencias:

Eficiencia por energía de inicio de deformación: $\lambda_e(x,y)$:

Sea E_0 la energía de inicio de deformación y E_c la energía cinética requerida para la colisión de dos gotas con volúmen x y y dadas por:

$$E_0 \propto \tau_0 (x + y) \quad (4.48)$$

$$E_{co} \propto (x+y)\rho_c u^2(x^{1/3} + y^{1/3}) \quad (4.49)$$

la eficiencia la define como:

$$\lambda_e(x,y) = e^{(-E_o/E_{co})} \quad (4.50)$$

Eficiencia por tiempo de drenado de la película interfacial $\lambda_s(x,y)$

Esta eficiencia se plantea en la misma forma que lo hicieron Coualaloglou y Tavlarides para el acercamiento de dos gotas rígidas, llegando a la ecuación 4.21 con la corrección adecuada para la presencia de las dos fases.

Eficiencia por tiempo de deformación de gotas $\lambda_v(x,y)$

Valadez hizo el mismo planteamiento que en la eficiencia por tiempos para la ruptura, eq.(4.18), usando la ecuación (4.19) con

$$\frac{L}{R} = \frac{(xy)^{1/6}}{(x^{1/3} + y^{1/3})} \quad (4.51)$$

y una caída de presión :

$$\Delta p \propto \rho_c u^2 (x^{1/3} + y^{1/3})^2 \quad (4.52)$$

lo que significa que modela la interpenetración de gotas en forma análoga a la deformación antes de la ruptura, de esta manera:

$$\lambda_v(x,y) = e \left\{ -C_8 \frac{3n+1}{n} \left[\frac{2 \rho_d}{Re_d \rho_c} \right]^{1/n} \frac{D^{2(1+1/n)/3} (1+\phi)^{(2-n)/n}}{(x^{1/3} + y^{1/3})^{5(1+n)/3n}} (xy)^{(n+1)/6n} \right\} \quad (4.53)$$

finalmente define una eficiencia de coalescencia en la forma:

$$\lambda(x,y) = \lambda_e(x,y) \min \{ \lambda_s(x,y), \lambda_v(x,y) \}. \quad (4.54)$$

El modelo anterior posee las siguientes deficiencias:

1. A bajas viscosidades, hay congruencia con los datos experimentales pero no la hay a altas viscosidades; esto significa que deben incorporarse los efectos viscoelásticos del polímero, ya que las gotas a altas conversiones tienen una alta fracción de polímero. Ver fig. 1.1.

2. No se ha incorporado adecuadamente el efecto del agente de suspensión, pues no hay congruencia entre los resultados y los datos experimentales. [Valadez, 1987]

4.2 RUPTURA

La tasa de ruptura en el balance de población $g(x)$, se representa como el producto de la frecuencia de rompimiento $w_r(x)$ y de una sola eficiencia $\lambda_e(x)$ de origen energético.

Por una parte, el evento de ruptura se puede ver como un proceso activado en el cual se debe de vencer cierta barrera energética [Ross et al, 1978] la cual tiene asociada una distribución análoga a la de Maxwell en las energías [Tavlarides y Coulaloglou 1977].

Otra forma de ver el fenómeno es que la eficiencia λ_e es la probabilidad de que una fluctuación turbulenta cause la ruptura de una gota.

En la fig.4.2 se muestra la conceptualización de ambos procesos en forma esquemática.

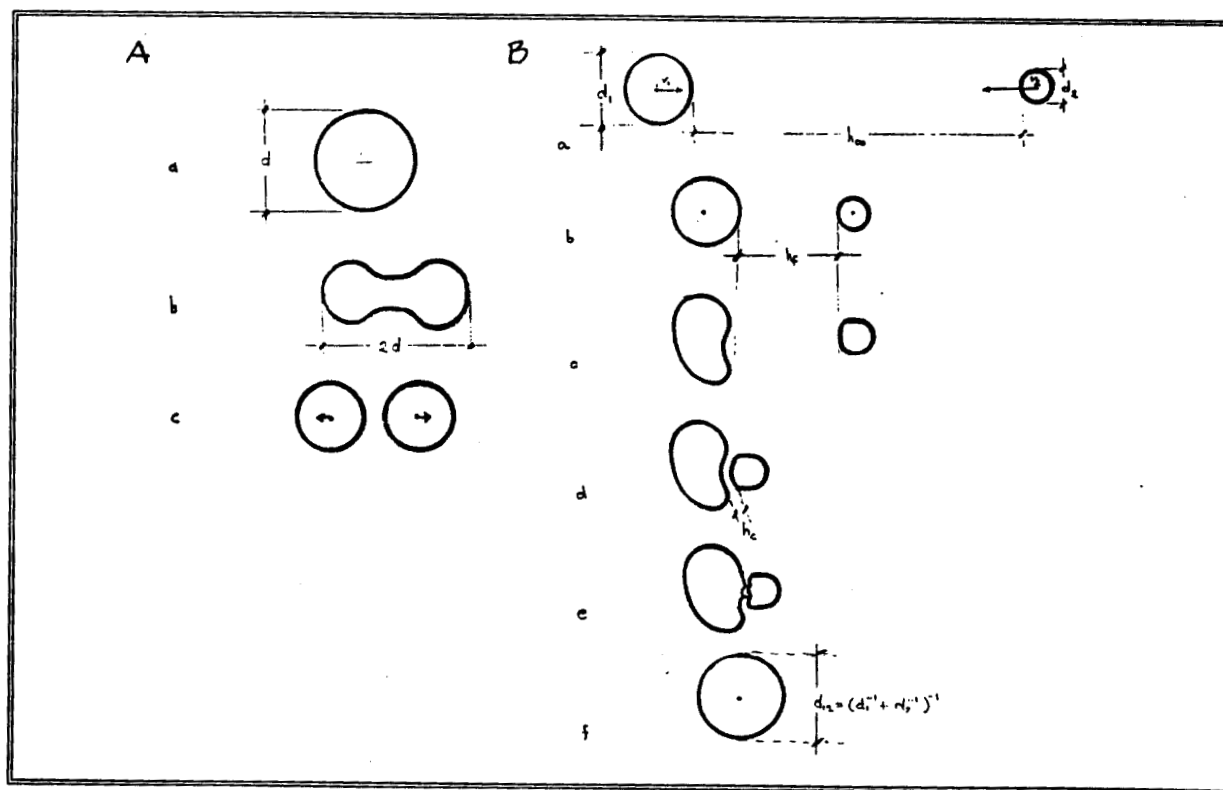


fig 4.2 Eventos de ruptura y coalescencia en la polimerización de suspensión.

104448

A) Secuencia de ruptura. a) Etapa inicial. b) Deformación de la gota. c) Etapa final, las gotas hijas después de la separación.

B) Secuencia de coalescencia. a) Etapa inicial. b) Acercamiento de las gotas hasta una distancia h_r . c) Deformación de gotas. d) Acercamiento de las gotas de h_r hasta h_c , la fase continua se drena. e) La película se rompe debido a una repentina inestabilidad. f) Etapa final, después de la interpenetración de las gotas, la fase continua se drena continuamente.

Con el propósito de lograr una visión completa del fenómeno, se recordarán las características del campo turbulento dentro del reactor y posteriormente se explicará la conceptualización de los fenómenos de deformación y ruptura de gotas.

El origen de los eventos de ruptura y coalescencia de gotas es el campo turbulento producido por la energía mecánica suministrada por el sistema de agitación. Dicho campo, se manifiesta como fluctuaciones de esfuerzos que impactan constantemente a las gotas de polímero. Como se describió en el capítulo 4 (sección 2), para distancias " d " dentro del subrango inercial, $\eta < d \ll D$, la media cuadrática de la velocidad relativa entre dos puntos separados por una distancia " d " se da por [Shinnar, 1961; Lats, 1974]

$$\bar{u}^2(d) = C_u (\epsilon d)^{2/3} / (1+\phi)^2 \quad (4.55)$$

en donde el denominador $(1+\phi)$ es una aproximación al factor de corrección [Lats, 1976] para incorporar el efecto de la presencia de una fase dispersa. ϵ representa la energía por unidad de volumen suministrada al tanque cuya expresión da mediante la ecuación 3.28.

En general, la mayoría de los reactores de polimerización en suspensión son diseñados para tener sus DTP dentro del subrango inercial (ver sección 4.2).

El periodo de tiempo para la fluctuación de un remolino de diámetro " d " es:

$$\tau(d) = \frac{1}{C_u^{1/2}} \left[\frac{d^2}{\varepsilon} \right]^3 (1+\phi) \quad (4.56)$$

mientras que la frecuencia de fluctuación asociada es

$$\omega(d) = \frac{C_u^{1/2}}{1+\phi} \left[\frac{\varepsilon}{d^2} \right]^3 \quad (4.57)$$

y la energía cinética asociada con la fluctuación de un remolino de tamaño "d" es

$$\bar{E}(d) = \frac{1}{2} \rho_c(x) \bar{u}^2(d) \quad (4.58)$$

Cuando una gota de diámetro "d" se excita mediante una frecuencia mayor que $\omega(d)$, esa gota no se deformará. Si la gota se excita por frecuencias menores que $\omega(d)$, la gota se trasladará como un cuerpo rígido y no ocurrirán deformaciones. Para propósitos de simulación, se considera que solo la frecuencia $\omega(d)$ puede causar deformación a una gota de diámetro "d".

Ya que la ruptura de gotas requiere de consideraciones energéticas, no todas las fluctuaciones (de escala de longitud "d") causarán un evento de ruptura para una gota de tamaño "d". Al igual que en dinámica de gases ideales [Kennard, 1938] y en reacciones químicas de primer orden [Smith, 1955], se supone que las gotas de tamaño "d" tienen su energía distribuida esencialmente alrededor del contenido energético medio del campo turbulento $\bar{E}(d)$ (Hipótesis de Maxwell). De acuerdo a esto, la tasa de ruptura se da mediante:

$$g(d) = \omega(d)\lambda(d) \quad (4.59)$$

en donde $\lambda(d)$ representa la fracción de gotas de tamaño "d" que son capaces de rebasar la barrera energética $E_b(d)$ para producir un evento de ruptura.

$$\lambda(d) = e^{[-E_b(d)/\bar{E}(d)]} \quad (4.60)$$

Un razonamiento similar fué empleado por Coulaloglou and Tavlarides [1977] para derivar la función de ruptura para el caso en donde la barrera energética $E_b(d)$ es causada únicamente por la tensión interfacial. Para

dispersiones viscosas, esto no es válido, y también se tiene que tomar en cuenta la energía requerida para deformar la gota.

Un procedimiento riguroso para la evaluación de la energía requerida (de acuerdo al Teorema de Bernoulli, numéricamente igual a $\Delta P/\rho$) para la ruptura de una gota de diámetro "d" en un período $\tau(d)$, constituye un problema complejo. Para nuestros propósitos de ingeniería de reactores, es suficiente tener una funcionalidad simplificada que tome en cuenta la esencia de esta dependencia. A continuación, obtenemos una funcionalidad analítica en particular.

Considere un flujo unidireccional (a lo largo de la dirección "y") tipo cuerpo de Maxwell. Se supone que originalmente se encuentra en reposo el sistema, repentinamente, el fluido es sujeto a un gradiente de presión ($\Delta P/\rho$) durante un período de tiempo $\tau(d)$. El modelo del proceso es [Bird et al, 1962].

Para $-d/2 < y < d/2$ y además $t \geq 0$:

$$\lambda \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} - \frac{\Delta P}{\rho L} \{H[t-0] - H[\tau(d)-0]\} \quad (4.61)$$

$$\text{En } t = 0 \text{ para } 0 \leq y \leq d/2 \quad v = 0 \quad \frac{\partial v}{\partial t} = 0 \quad (4.62a)$$

$$\text{En } y = 0 \text{ para } t \geq 0. \quad \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (4.62b)$$

$$\text{En } y = d/2 \text{ para } t \geq 0. \quad v = 0 \quad (4.62c)$$

en donde se ha introducido $H(t-t')$, la función "Escalón unitario de Heaviside" para $t = t'$ (ver fig. 4.3).

El modelo para el cuerpo de Maxwell (ec.4.61), es un modelo simple que incorpora el efecto elástico en un solo tiempo de relajación (λ). Este tiempo de relajación suele definirse como $E/\mu d$ (Ferry, 1980).

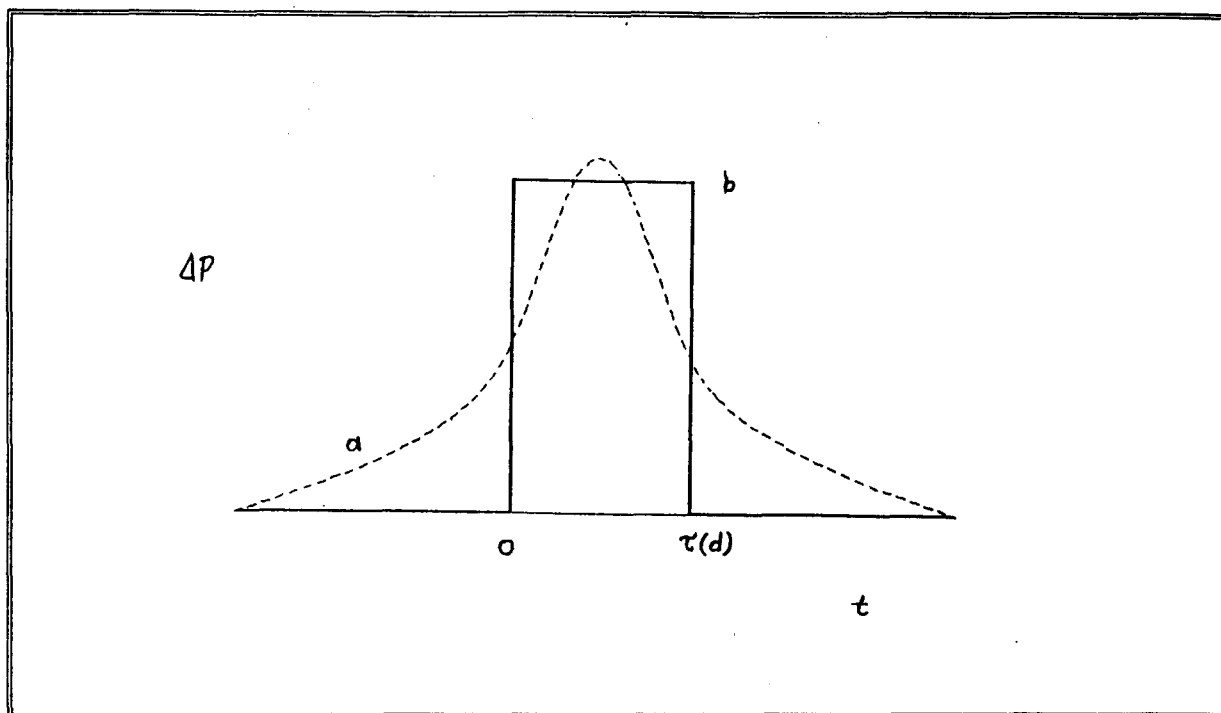


fig. 4.3 Una fluctuación de presión para un tamaño característico 'd'.
a) Forma real aproximada b) Idealización: $\frac{\Delta P x}{L} \{H[t-0] - H[\tau(d)-0]\}$

Se introducen las siguientes magnitudes adimensionales:

$$z = (2y/d)^2 \quad (4.63a)$$

$$\theta = t/t\mu, \quad t\mu = d^2/4\nu \quad (4.63b)$$

$$u = v/v_{\max}, \quad v_{\max} = d^2 \Delta P / 8\mu dL \quad (4.63c)$$

$$\beta = \lambda/t\mu \quad (4.63d)$$

Se ha introducido la variable β como la relación entre el tiempo de relajación del polímero (λ) y el tiempo característico de flujo viscoso. El valor de esta variable determina la importancia de los efectos elásticos del fluido. Por ejemplo, cuando $\lambda \rightarrow 0$ la ecuación 4.69 se reduce al modelo para un fluido newtoniano (Bird et al, 1977).

La tabla 4.1 muestra algunos valores típicos de β para algunos materiales. Como se observa, los valores que toma β para materiales

considerados newtonianos es pequeño. Para polímeros, los valores mayores que la unidad denotan la importancia de los efectos viscoelásticos.

MATERIAL	β
Mercurio	9.747×10^{-14}
Agua	6.172×10^{-10}
Estireno	1.012×10^{-8}
Glicerina	4.501×10^{-7}
Poliestireno	2.000×10^{-3}
Polietileno	5.700×10^{-2}
Etil-Metil-Acetato	2.660×10^{-1}
Acero	2.616×10^9
Suelo arcilloso	3.800×10^{22}

Tabla 4.1 Valores típicos de β para algunos materiales. $d = .05\text{cm}$.

Usando las nuevas variables (ec.4.63), la ecuación 4.61 queda como:

$$\beta \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{\partial u}{\partial \theta} = 4z \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + 2 \frac{\partial u}{\partial z} - 2 \{H[t-0] - H[\tau(d)-0]\} \quad (4.64)$$

La solución de esta ecuación diferencial parcial se aproximó mediante "Colocación Ortogonal" de dos puntos ($z = 1/2$ and $z = 1$).

$$u(z, \theta) = \frac{z-1}{.5-1} u(.5, \theta) + \frac{z-.5}{1-.5} u(1, \theta) = 2(1-z)w \quad (4.65)$$

en donde $u(1, \theta) = 0$ (debido a la condición frontera) y $u(.5, \theta) \equiv w$.

$$\beta \frac{\partial^2 w}{\partial \theta^2} + \frac{\partial w}{\partial \theta} + 4w = -2 \{H[t-0] - H[\tau(d)-0]\} \quad (4.66)$$

$$\text{At } \theta = 0 \quad w = 0, \quad w' = 0$$

Se puede notar, que la dinámica de la velocidad ha sido reducida a una ecuación diferencial de segundo orden con valores iniciales en la función y en la derivada y con entrada exógena del tipo pulso en bloque. En caso de no existir viscoelasticidad, ($\beta = 0$), la dinámica de la velocidad obedece una ecuación de primer orden.

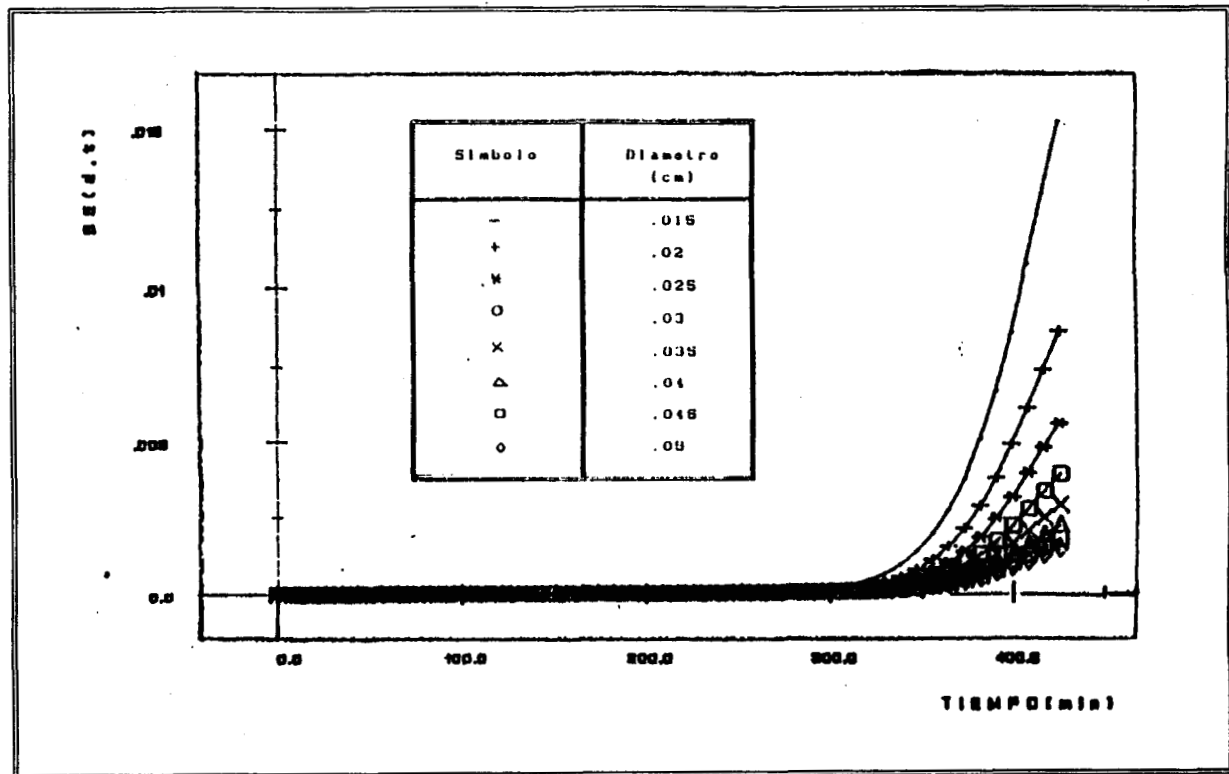


fig. 4.4 Evolución de β durante el transcurso de la polimerización en suspensión de poliestireno para diferentes diámetros de partículas.

Dependiendo del valor del parámetro β , la ecuación anterior admite el siguiente conjunto solución:

$$w(\theta) = \frac{1}{2} \left[\frac{r_1 e^{r_2 \theta} - r_2 e^{r_1 \theta}}{r_2 - r_1} + 1 \right] \quad \beta < 1/16 \quad (4.67a)$$

$$w(\theta) = \frac{1}{2} \left[(r\theta - 1)e^{r\theta} + 1 \right] \quad \beta = 1/16 \quad (4.67b)$$

$$w(\theta) = \frac{1}{2} e^{r\theta} \left[\frac{a}{b} \sin(b\theta) - \cos(b\theta) + 1 \right] \quad \beta > 1/16 \quad (4.67c)$$

en donde

$$\begin{aligned} r_{1,2} &= \frac{-1 \pm (1-16\beta)^{.5}}{2\beta} \\ r &= a = -\frac{1}{2\beta} \\ b &= (16\beta-1)/2\beta \end{aligned} \quad (4.67d)$$

La fig.4.4 muestra la evolución del valor de β con el tiempo para poliestireno producido mediante la polimerización en suspensión, para partículas de diferentes diámetros. Se observa que la mayoría de las partículas poseen β menores de 1/16 durante el transcurso de la polimerización (excepto las partículas con diámetros muy pequeños, las cuales no forman parte de las distribuciones al final de la polimerización). Por tanto, se puede concluir que la ecuación mas importante es la ec.4.67a para nuestro caso de estudio. Esta ecuación no contiene componentes funciones senoidales, por lo que describe un comportamiento no oscilatorio para la velocidad.

El perfil de velocidades se da por:

$$u(x, \theta) = 2 (1-x^2) w(\theta) \quad (4.68)$$

y la velocidad media se da mediante:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} v(y, t) dy = \frac{4}{3} v_{\max} w(\theta) \quad (4.69)$$

el desplazamiento medio esta descrito po:

$$\frac{ds}{dt} = \langle v \rangle, \text{ at } s(0) = 0 \quad (4.70)$$

cuya solución es

$$s = \frac{2}{3} v_{\max} t \mu \psi(\theta) \quad (4.71)$$

en donde $\psi(\theta)$ se da por:

$$\psi(\theta) = \int_0^\theta h(\sigma) d\sigma = \begin{cases} \frac{\frac{r_1}{r_2} (e^{r_2 \theta} - 1) - \frac{r_2}{r_1} (e^{r_1 \theta} - 1)}{r_2 - r_1} + \theta & \beta < 1/16 \\ e^{r\theta} \left(\theta - \frac{2}{r} \right) + \frac{2}{r} + \theta & \beta = 1/16 \end{cases} \quad (4.72)$$

y para el caso en que $\beta > 1/16$

$$\frac{a}{b(a^2 + b^2)} [e^{a\theta} (a \sin(b\theta) - b \cos(b\theta)) + b] - \frac{1}{2a} [e^{a\theta} (\sin(b\theta) + \cos(b\theta)) + \frac{e^{a\theta} - 1}{a}]$$

La condición para la ruptura de gotas se halla cuando, al tiempo $\tau(d)$, el desplazamiento medio es precisamente $s(\tau/t\mu) = d$.

Imponiendo esta condición en la ecuación 4.71, resulta

$$d = \frac{2}{3} v_{\max} t\mu \psi(\tau/t\mu) \quad (4.73)$$

A partir de esta ecuación, uno puede despejar la caída de presión $(\Delta P/\rho)$, que es numéricamente igual a la energía cinética de deformación. La energía requerida para realizar la ruptura es $(\Delta P/\rho)$ mas la energía para vencer la tensión interfacial:

$$E_{re} = \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{2\sigma}{\rho d} \quad (4.74)$$

La razón de energía requerida a disponible se da mediante:

$$\frac{E_{re}}{E_{av}} = \frac{6}{Re^2 \psi(\tau/t\mu)} + \frac{4}{We} \quad (4.75)$$

en donde la función $\psi [Re(d), \beta]$ puede verse en la tabla 4.2. En dicha tabla, también se muestra la tasa de ruptura (frecuencia efectiva de ruptura) $g(d)$.

Para una fluido invíscido e inelástico ($Re \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$), la razón anterior se convierte en:

$$\frac{E_{re}}{E_{av}} = \frac{4}{We} \quad (4.76)$$

la cual fué usada por Coualaloglou y Tavlarides [1977]. Esta última es válida sólo para gotas de baja viscosidad pero no para gotas de polímero.

Para un diámetro fijo d , la ecuación 4.75 tiene la misma estructura de las correlaciones propuestas originalmente por Hinze [1955] para el We crítico (correspondiente a la máxima gota estable).

Hinze [1955], consider tres fuerzas: esfuerzos externos debidos a el campo turbulento, tensión interfacial y esfuerzos internos. Hinze estableció que el proceso de deformación puede describirse en terminos de los grupos adimensionales:

$$We = \frac{\rho_c d v^2}{\sigma} \quad (4.77)$$

$$N_{vi} = \frac{\mu d}{(\rho d \sigma d_{max})^{1/2}} \quad (4.78)$$

el número de Weber y el de viscosidad respectivamente. Además, propuso que la ruptura de gotas es posible solo para gotas con $We > We_{crit}$, en donde We_{crit} determina el tamaño promedio de los máximos glóbulos que aún pueden resistir las fuerzas debidas al campo turbulento. La funcionalidad sugerida para We_{crit} respecto N_{vi} (a partir de analisis dimensional) es lineal:

$$We_{crit} = Ko [1 + \Phi(N_{vi})] \quad (4.79)$$

en donde $\Phi(N_{vi})$ depende de el tipo de deformación y del patrón local de flujo alrededor del glóbulo.

Calebrese y Wang (i,ii y iii, 1986) ajustaron exitosamente los parámetros de la ecuación 4.79 para diversos sistemas líquido-líquido.

Mas tarde, Arai *et al* [1977] ajustaron parámetros llegando a

$$Ko = 0.015 \quad (4.80)$$

$$\Phi(N_{vi}) = 9 N_{vi} \quad (4.81)$$

para el sistema de polimerización de estireno mostrado en la tabla. 5.1.

Con estos parámetros, el modelo concide con los datos experimentales durante la primera etapa de polimerización [Arai *et al*, 1977].

La comparación de la ecuación 4.75 con la ecuación 4.79, muestra la relación entre tratamientos promedio estándares (Hinze, Shinnar) y el enfoque mediante balances de población. Con el fin de contrastar ambos enfoques se hace un balance de energía. Al tomar

$$E_{re}/E_{av} = 1 \quad (4.82)$$

(la energía disponible es exactamente la energía requerida) en la ecuación (4.75) y reorganizar queda :

$$We_{crit} = \frac{4K_2}{1 - \frac{6K_3}{Re^2 \psi(Re, \beta)}} \quad (4.83)$$

Como se observa, la dependencia de We_{crit} no es lineal en Re . Además existe funcionalidad respecto a β . La diferencia en estructura se debe a que Hinze halló su ecuación mediante análisis dimensional, mientras que la ecuación 4.80 fué deducida usando el principio de conservación de la energía. La ecuación 4.80 puede predecir la evolución del diámetro máximo para diferentes tiempos de polimerización.

En el caso límite, $Re \rightarrow \infty$ (fluido inviscido) tanto la ecuación 4.79 como la 4.80 coinciden con

$$We_{crit} = Ko \quad (4.84)$$

el clásico resultado debido a Hinze [1955], el cual es válido para sistemas con gotas de baja viscosidad (v.g. burbujas de gas).

$$Wr = \frac{\epsilon^{1/3}}{Cv (1+\phi) d^{2/3}}$$

$$v = Cv \frac{(\epsilon d)^{1/3}}{1 + \phi}$$

$$Re = \frac{\rho d d v}{\mu d}$$

$$We = \frac{\rho d d v^2}{\sigma}$$

$$\beta = \frac{\mu d v}{d E}$$

$$r_{1,2} = \frac{-1 \pm (1-16\beta)^{.5}}{2\beta}$$

$$r = a = -\frac{1}{2\beta}$$

$$b = (16\beta-1)/2\beta$$

$$\psi = \begin{cases} \frac{\frac{r_1 e^{(r_2/Re)} - 1}{r_2} - \frac{r_2 e^{(r_2/Re)} - 1}{r_1}}{r_2 - r_1} + \frac{1}{Re} & \text{si } 1 > 16\beta \\ e^{(r/Re)} \left(\frac{1}{Re} - \frac{2}{r} \right) + \frac{2}{r} + \frac{1}{Re} & \text{si } 1 = 16\beta \\ \frac{a e^{(a/Re)} [a \sin(b/Re) - b \cos(b/Re) + b]}{b (a^2 + b^2)} + \frac{e^{(a/Re)} - 1}{a} - \frac{e^{(a/Re)} [\cos(b/Re) + \sin(b/Re) - 1]}{2a} & \text{si } 1 < 16\beta \end{cases}$$

$$\lambda_g = e^{\left[C_1 \frac{4}{We} + C_2 \frac{6}{Re^2 \psi} \right]}$$

$$g(d) = Wr \lambda_g$$

Tabla. 4.2 Núcleo de rompimiento y variables auxiliares. Para una gota de diámetro d, Wr es la frecuencia de rompimiento y λ_g es la eficiencia correspondiente.

4.3 COALESCENCIA

La frecuencia de coalescencia $\kappa(x,y)$ se puede plantear como la frecuencia de choque $h(x,y)$ multiplicada por una eficiencia $\lambda_k(x,y)$, la cuál a su vez se representa como:

$$\lambda_k(x,y) = \lambda_1(x,y) \lambda_2(x,y) \dots \lambda_n(x,y) \quad (4.86)$$

en donde n es el número de eventos que ocurren en serie para que se dé la coalescencia de gotas y λ_i , $i=1,2,\dots,n$ son las eficiencias debidas a esos eventos simples. La interpretación, como en el caso de rompimiento puede darse en dos formas:

* Por una parte, el evento de coalescencia se puede ver como un proceso activado en el cual se debe de vencer cierta barrera energética [Tavlarides y Stomatoudis 1981] para realizarse. La barrera si es de tipo Maxwell puede expresarse como

$$\lambda_k(x,y) = e^{(-\frac{E_1+E_2+\dots+E_n}{E_{dis}})} \quad (4.87)$$

donde E_i es la energía requerida para realizarse el evento i .

* Otra forma es considerar $\lambda_k(x,y)$ como la probabilidad de que cada choque entre dos gotas termine como coalescencia de ellas; esta probabilidad, según la ecuación 4.86 es el producto de las probabilidades de los eventos simples i , lo que implica que tales eventos son independientes. A continuación se desarrollan expresiones para las variables anteriores.

Frecuencia de Colisión.

Siguiendo a Coulaloglou y Tavlarides [1977] y a Valadez [1987], la frecuencia de colisión de gotas se da por la expresión 4.35, que muestra la frecuencia de colisión binaria de partículas para un "Gas Ideal".

Eficiencia de Coalescencia.

Los eventos que intervienen para que un choque entre gotas resulte en coalescencia entre ellas, se enumeran a continuación.

1. Acercamiento de gotas hasta una distancia h_f en la que la

interacción hidrodinámica entre ellas llega a ser importante; se supone que no existe deformación de la gota en esta etapa.

2. Deformación de las gotas, debido a la interacción hidrodinámica entre ellas, hasta que llegan a tener una región plana cuyas dimensiones dependen de los tamaños de las gotas.

3. Mientras se deforman las gotas, continúan acercándose; si se supone que los eventos son independientes entonces ocurren en serie, planteándose la deformación y posteriormente el acercamiento como discos hasta una distancia mínima h_c .

4. La película atrapada entre las gotas es inestable, la existencia de perturbaciones debidas al campo turbulento propician la ruptura de la película; la energía requerida para la ruptura es pequeña [Slattery, 1972] comparada con las demás energías.

5. Después de la ruptura, ocurre una interpenetración de las gotas y simultáneamente un drenado de la película perforada, solo entonces se tiene la coalescencia completa.

La energía suministrada por el campo turbulento debe de ser mayor que la suma de las energías individuales para cada evento simple, para que halla coalescencia.

Eficiencia debida al acercamiento de gotas $\lambda_1(x,y)$.

Para la velocidad de acercamiento v_{ac} de dos esferas indeformables de volúmenes x y y , Taylor [19] halló la ecuación:

$$v = - \frac{dh}{dt} = \frac{2}{3\pi\mu_c} \left[\frac{1}{x^{1/3}} + \frac{1}{y^{1/3}} \right] F h \quad (4.88)$$

en la cual μ_c es la viscosidad del medio continuo, F es la fuerza impulsora que se considera constante y h es la distancia entre las esferas.

Definiendo la energía de acercamiento como:

$$E_2 = \int_{h_\infty}^{hf} F dh = F(hf - h_\infty) \quad (4.89)$$

se integra la ecuación (4.88) respecto el tiempo bajo la condición inicial: $t = 0$, $h = h_\infty$ y evaluando $h = h(t)$ en $t = t_f$, $h = hf$; posteriormente se

substituye en la ec. (4.89) y se hace la aproximación:

$$hf \cong (x^{-1/3} + y^{-1/3})^{-1} \quad (4.90)$$

$$h\infty \propto hf \quad (4.91)$$

la energía requerida se expresa como:

$$E_2 \propto \frac{\mu_c xy \sqrt{(x^{1/3} + y^{1/3})}}{(x^{1/3} + y^{1/3})^4} \quad (4.92)$$

mientras que la energía disponible se calcula a partir de la ecuación (4.58) y se da por:

$$E_{di} = (x+y) \rho_c \frac{v^2 (x^{1/3} + y^{1/3})}{2} \quad (4.93)$$

$$\lambda_1(x, y) = e^{(-\frac{E_2}{E_{di}})} \quad (4.94)$$

sustituyendo la expresión (4.55) para la velocidad y la (3.28) para ϵ en la (4.94) se obtiene la eficiencia deseada (tabla 4.3).

Eficiencia debida a la deformación de gotas $\lambda_2(x, y)$.

En este caso, se ha observado [Winslow y Matreyek 1951] que la deformación de cada gota es diferente dependiendo del tamaño relativo de ambas. Si una gota pequeña colisiona con una grande, la deformación es más acenctuada en la grande ya que la deformación depende del radio de curvatura, y la pequeña lo tiene mayor, pero tal deformación es del orden de la pequeña. Una forma de tener un promedio de diámetros que se parazca mas al menor es:

$$d_{12} = (d_1^{-1} + d_2^{-1})^{-1} \quad (4.95)$$

definiendo este diámetro se puede aplicar el mismo desarrollo que se hizo para la deformación de gotas (sección 4.2); no se repitió sino que se implementó computacionalmente una subrutina común a los dos procedimientos. La eficiencia final tiene la forma:

$$\lambda_2(x, y) = e^{(-K_2 \frac{E_{re}}{E_{av}})} \quad (4.96)$$

en donde K_2 es una constante, y E_{re}/E_{av} es la relación calculada por la ecuación 4.84 pero para un volumen

$$z \propto d_{12}^3. \quad (4.97)$$

Eficiencia debida al drenado de la película antes de su ruptura $\lambda_3(x,y)$.

Como se explicó con anterioridad, este proceso es una aproximación ya que ocurre en forma acoplada con la deformación. Su conceptualización es la siguiente:

En el evento anterior las gotas se deformaron hasta quedar las interfaces de las gotas como dos superficies aproximadamente paralelas que se suponen planas, ya que sus radios de curvatura son muy grandes. El problema se ha reducido a el acercamiento en dirección axial de dos discos. Este problema lo resolvió Reynolds [en Langisetty y Kumar 1986] obteniendo la ecuación:

$$v = - \frac{dh}{dt} = \frac{2}{3\pi \mu_c R^4} F h^3 \quad (4.98)$$

en la cual F es una fuerza constante, μ_c es la viscosidad del medio continuo, h es el grosor de la película para el tiempo t y R es el radio del disco.

Integrando la ecuación (4.98) con la condición inicial a $t = t_f$, $h = h_f$ y evaluándola en $t = t_c$, $h = h_c$:

$$F = \frac{3\pi \mu_c R^4}{4} \frac{(h_c^{-2} - h_f^{-2})}{(t_c - t_f)} \quad (4.99)$$

debido a que la fuerza es constante durante t , (un pulso cuadrado) la energía requerida para acercar los discos es:

$$E_3 = F (h_f - h_c) \quad (4.100)$$

donde h_c denota la distancia en la cual la película se rompe, la cual se estimará mas adelante. Substituyendo la ecuación (4.99) en la (4.100), usando la aproximación (4.90) y suponiendo que $t_c - t_f \approx t$ con distancia h_f se tiene:

$$E_3 = \frac{3}{4\pi} \frac{(h_f + h_c)(h_f - h_c)^2 \mu_c R^4 v}{h_c^2 h_f^3} \quad (4.101)$$

y usando la energía disponible, dada por la ecuación 4.93, la eficiencia queda como en la tabla 4.3.

Rupura de la película.

Hahn y Slattey [1985], resuelven el problema de la ruptura de una película análoga a la tratada en este trabajo; incorporan el efecto de viscosidades superficiales (cortante y dilatante) y el de las fuerzas de van Der Waals (por medio de un potencial con parámetro B). En nuestro caso se pueden usar estos resultados porque se refieren a las características de la fase continua.

Ellos estiman el radio de la película atrapada entre una burbuja y una interfase gas como (suponemos que es aproximadamente válido para nuestro caso):

$$R = R_b^2 \left(\frac{4\Delta\rho g}{3\sigma} \right)^{1/2} \quad (4.102)$$

para burbujas que son impulsadas por una fuerza de flotación dada por:

$$F = 4\pi R_b^3 \Delta\rho g/3 \quad (4.103)$$

donde $R_b \cong hf/2$. En nuestro caso, se usa una energía suministrada por el campo turbulento estimada por la ecuación 4.62 donde:

$$E_{di} = F R_b \quad (4.104)$$

de donde el radio estimado queda como:

$$R = \left(\frac{E_{di}}{\pi\sigma} \right)^{1/2} \quad (4.105)$$

usandolas variables κ' y ϵ' , las viscosidades superficiales dilatacional y cortante, B el parámetro del modelo para el potencial de las fuerzas de London y Van der Waals y μ_c viscosidad del medio continuo, definiendo

$$\alpha = \frac{\pi B}{F R^6} \left[\frac{\kappa' + \epsilon'}{6 \mu_c} \right]^4 \quad (4.106)$$

ellos solucionaron el problema, reportando los resultados en forma tabular; se hizo un ajuste de datos no lineal y se obtuvo:

$$\begin{aligned} tc &= \{ [\tanh(.25*\log(\alpha) + .8902) + 1]/2 \}^{1.04537} \\ tt &= (tc + 1)/1.2 \\ h^* &= 10 \{ .12325 - .08269tt - .05562tt^2 \} \end{aligned} \quad (4.107)$$

finalmente calculan

$$x_c = \left[\frac{1.32}{\alpha^{1/4} h^*} \right]^{1/2} \quad (4.108)$$

$$hc = \frac{R^2}{x_c^2} \left[\frac{6\mu}{\kappa' + \epsilon'} \right] \quad (4.109)$$

donde hc es el grosor crítico de película .

Eficiencia del drenado posterior a la ruptura de la película $\lambda_4(x,y)$.

Después de que se ha roto la película, ocurre la interpenetración de una gota en otra y el drenado del fluido residual de la película. La interpenetración es debida a:

1) El flujo del material de los extremos de las gotas hacia el centro. Se puede calcular con el modelo planteado en la eficiencia 2 y por tanto su efecto se absorbe en esta.

2) Para el drenado del fluido externo residual existe una fuerza impulsora: la tensión interfacial. Experimentalmente [Konno *et al* 1982] se sabe que solo existe este efecto mientras que no se haya saturado la gota de agente de suspensión.

ΔP es la presión requerida para drenar la película; la tensión superficial en este caso ayuda al proceso (puesto que el radio de curvatura apunta hacia el medio continuo) y por tanto, usando un volumen característico $\pi d^2 hc/4$ de la cavidad entre las gotas, la energía requerida queda como:

$$E_{re} \propto \left[\frac{\sigma \omega - \sigma}{hc} \right] \frac{\pi}{4} d^2 hc \quad (4.110)$$

donde $\underline{v}$ es la velocidad del campo turbulento correspondiente. La energía disponible se estima por la ecuación 4.93. Se define la eficiencia como:

$$\lambda_4(x,y) = e^{\left(- \frac{E_{re}}{E_{di}} \right)} \quad (4.111)$$

y la expresión final se presenta en la tabla 4.3.

$$h(x,y) = \frac{C_3}{C_v} \frac{\varepsilon^{1/3}}{1+\phi} (x^{2/3} + y^{2/3})(x^{2/9} + y^{2/9})^{.5}$$

$$\lambda_1(x,y) = e^{\left\{ -\frac{C_4}{C_v} \frac{\mu_c(1+\phi) xy}{\rho_c \varepsilon^{1/3} (x^{1/3} + y^{1/3})^{13/3} (x+y)} \right\}}$$

$$\lambda_2(x,y) = \lambda g^{C_7} \quad \text{con } d \propto (x^{-1/3} + y^{-1/3})^{-1}$$

$$\lambda_3(x,y) = e^{\left\{ -\frac{C_5}{C_v} \frac{\mu_d (hf+hc)(hf-hc)^2 R^4}{\rho_d \varepsilon^{1/3} hc^2 hf^{10/3} (x+y)} \right\}}$$

$$\lambda_4(x,y) = e^{\left\{ -C_6 \pi \left[\frac{.5}{Wed} \right] \frac{(x^{-1/3} + y^{-1/3})^{-3}}{x+y} \right\}}$$

con:

$$Wed = \frac{y^2 \rho_c}{\sigma \infty - \sigma} (x^{-1/3} + y^{-1/3})^{-1}$$

$$\kappa(x,y) = h(x,y)\lambda_1(x,y)\lambda_2(x,y)\lambda_3(x,y)\lambda_4(x,y)$$

Tabla. 4.3 Núcleo de Coalescencia y variables auxiliares.

$h(x,y)$, frecuencia de colisión.

$\lambda_1(x,y)$, eficiencia por acercamiento de gotas.

$\lambda_2(x,y)$, eficiencia por deformacion de gotas.

$\lambda_3(x,y)$, eficiencia por drenado de la película antes de la ruptura

$\lambda_4(x,y)$, eficiencia por drenado de la película después de la ruptura.

4.4 FUNCIONES AUXILIARES

Número más probable de gotas hijas

Otras funciones que aparecen en el balance de población son $\nu(x)$ y $\beta(x,y)$. Se han sugerido expresiones para ellas en la literatura.

$\nu(x)$ representa el número de gotas hijas que surgen al romperse una gota madre, siguiendo a Valentas *et al* [1966] se supone que la ruptura binaria es la más común al presentarse, mientras que la terciaria y de orden superior es poco probable de aparecer. Por tanto se ha usado

$$\nu(x) = 2 \quad (4.112)$$

siendo un valor constante que no depende del tamaño de gota.

Función de distribución de gotas hijas

$\beta(x,y)$ representa la distribución de volúmenes de gotas hijas 'y' al romperse una gota de volumen x. Una de la primeras propuestas para esta función la propone Epstein [1948], al demostrar que después de n etapas de ruptura, la función se aproxima asintóticamente a una distribución logarítmica - normal.

Valentas *et al* [1966] propuso para β una función delta

$$\beta(x,y) = \delta(y - x/2) \quad (4.113)$$

que representa la generación de gotas hijas de igual tamaño, un evento poco realista. En la misma referencia Valentas propone también una distribución normal (basándose en el Teorema del Límite Central) para β

$$\beta(x,y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ - \frac{(x - \frac{y}{\nu})^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (4.114)$$

en donde σ^2 es la varianza. Coulaloglou y Tavlarides [1977] usan la ecuación 4.114 con éxito, empleando un σ tal que el 99.6% de los tamaños de las gotas generadas se hallen dentro del rango 0 a x. La distribución

$\beta(x,y)$ toma la forma:

$$\beta(x,y) = \frac{2.4}{x} \exp \left\{ -4.5 \frac{(2y - x)^2}{x^2} \right\} \quad (4.115)$$

En este trabajo se ha usado la ecuación 4.115 por ser más realista, además ha probado dar buenos resultados.

La contracción en el balance de población.

En el balance de población, se define la tasa de cambio de volúmen de gota como:

$$r(x,t) = \frac{d x}{d t} \quad (4.116)$$

(donde x es el volúmen de la gota) pero, de acuerdo a Chiu *et al*, [1981], el volúmen depende de la conversión de conforme a la ecuación 3.46. Por tanto:

$$r(x,t) = \frac{\epsilon}{\epsilon w - 1} \times \frac{d w}{d t} \quad (4.117)$$

quedando en función de la conversión w . Introduciendo la variable adimensional ξ resulta

$$r(L\xi, t) = \frac{\epsilon}{\epsilon w - 1} L \xi \frac{d w}{d t} \quad (4.118)$$

además, la derivada parcial respecto ξ es:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} r(L\xi, t) = \frac{\epsilon}{\epsilon w - 1} L \frac{d w}{d t} \quad (4.119)$$

5. AJUSTE DE CONSTANTES Y VALIDACION DEL MODELO

5.1. CASO DE ESTUDIO

Como un ejemplo de cálculo, la estrategia del modelado de la polimerización en suspensión propuesta en este trabajo se aplicó a un caso particular. Se estudió la polimerización de estireno iniciada con azo-bis-isobutironitrilo (AIBN). Esta se realiza formando una suspensión con agua y estabilizandola mediante agitación y por la adición de alcohol polivinílico (APV) como agente de suspensión.

Propiedad	Unidades	Fase dispersa		Fase continua
Composición	frcc.masa	0.99	estireno	0.999 agua
	mol/l	0.05	AIBN	
	gr/l			1.0 PVA
	frcc.masa	0.05	o-xileno	
Densidad	gr/cm3	.89	(inicial)	.999
Viscosidad	poise	.0044	(inicial)	.0043
Tension Interfac.	dinas/cm		18.5	

*Tabla. 5.1 Propiedades físicas de la suspensión a polimerizar a 70°C.
(Tomado de Konno et al, 1982).*

Con el propósito de ajustar las constantes que aparecen en las expresiones para las tasas de ruptura y coalescencia de gotas, se tomaron datos experimentales reportados por Konno et al [1982]. La tabla. 5.1 muestra las propiedades relevantes del sistema y la fig 5.1 muestra un esquema del reactor con las dimensiones que usaron Konno et al [1982]. Konno et al adicionaron una pequeña fracción de o-xileno.

El valor de las constantes halladas con estos no se alteró durante todos los cambios en las condiciones de operación. Sin embargo se supuso (a falta de datos experimentales o simulados sobre cinéticas de

polimerización con o-xileno) que tales constantes aún son válidas para la polimerización en ausencia de o-xileno para diferentes concentraciones de iniciador, ya que para este caso se simuló la cinética con el esquema descrito en el capítulo 3 sección 6.

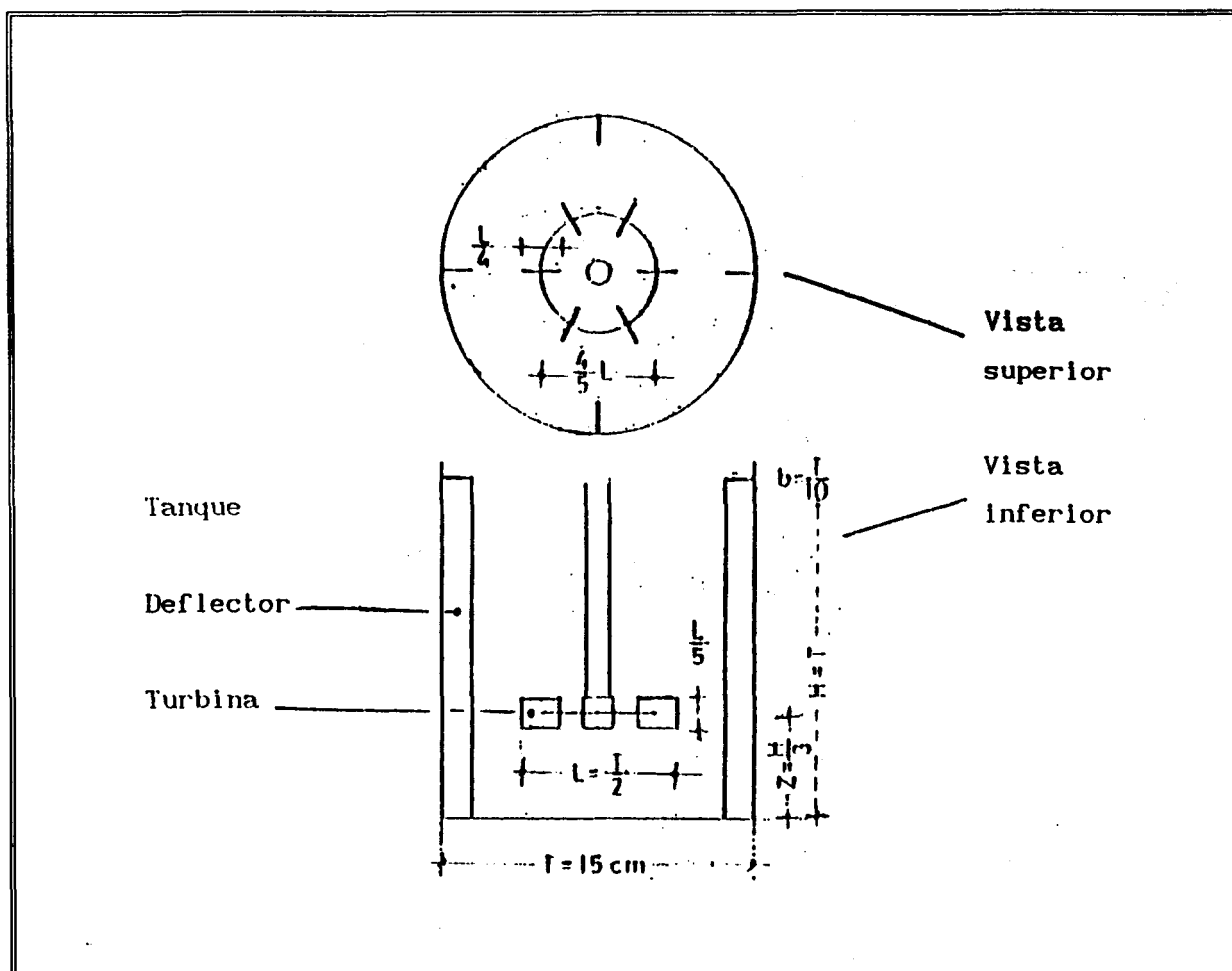


fig. 5.1 Dimensiones del reactor utilizado por Konno *et al* [1982] para estudiar la evolución de la DTP en la polimerización en suspensión de estireno.

Mientras se realiza la polimerización la propiedades físicas de la fase dispersa cambian, ya que aparecen especies poliméricas de poliestireno. Las propiedades que mas se afectan por la evolución de la DPM son la viscosidad y la densidad de la fase dispersa. Para incorporar

tal variación, se usaron datos de la evolución de la conversión y viscosidad con el tiempo obtenidos experimentalmente [Konno et al, 1982] para hallar las constantes del modelo (fig. 5.2). Posteriormente, se simuló la cinética, como se explicó en el capítulo 3 (sección 3.4), para incorporar las variaciones causadas por el iniciador.

En la fig. 5.2. se observa que durante la polimerización, aumenta la viscosidad desde valores del orden de 1 cp a valores de cuatro órdenes de magnitud mayor, para analizarla la hemos dividido en diferentes zonas:

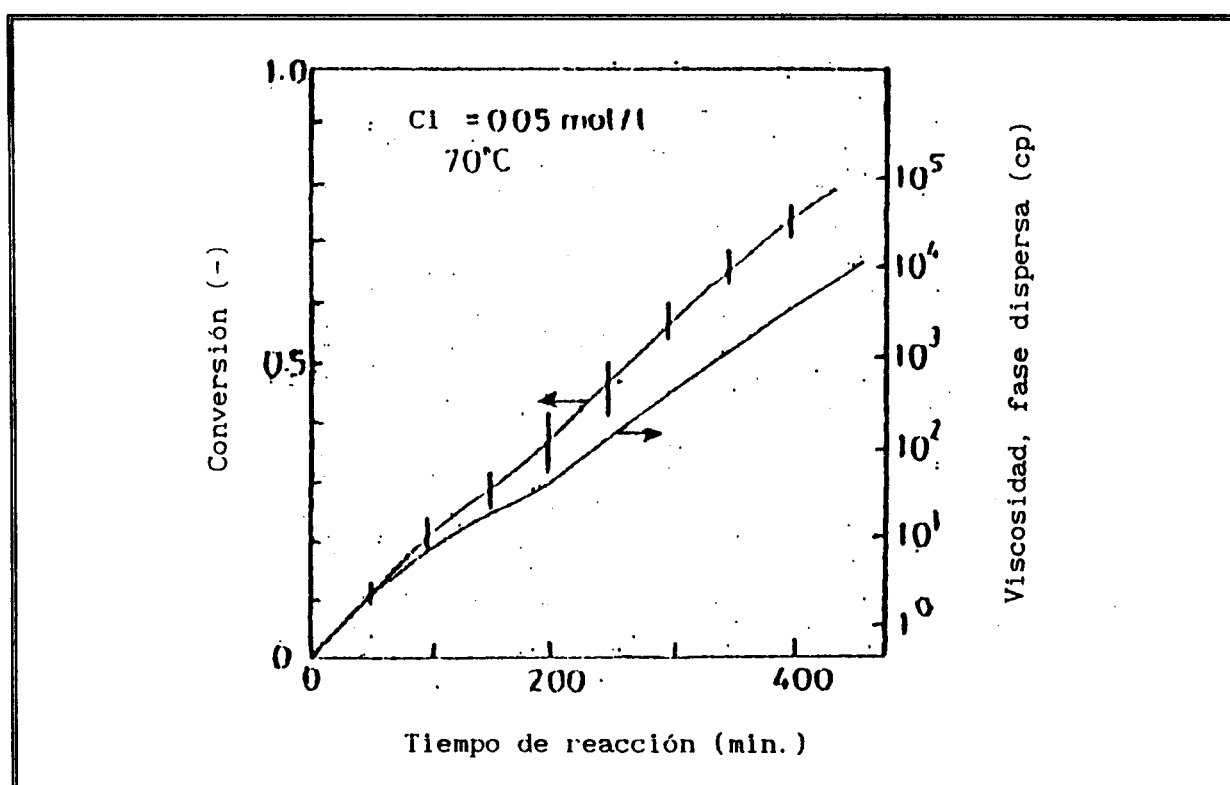


fig 5.2 Evolución de la conversión y la viscosidad de la fase dispersa con el tiempo para la polimerización en suspensión (Tomado de Konno et al., 1982).

1) Zona inicial. Durante los primeros 200 min, cuando la conversión ha progresado de 0 a .3, la viscosidad se ha incrementado en un orden de magnitud. Esto se debe a que en este etapa, la cinética química avanza de la forma siguiente. El iniciador ha activado las moléculas monómero y la

propagación solo ha logrado cadenas cortas, aún existen suficiente monómero para que la propagación sea más importante que la terminación y que no haya impedimento estérico debido a la longitud de las cadenas poliméricas. El medio disperso es un líquido formado de moléculas pequeñas con algunas moléculas lineales flexibles que modifican ligeramente la viscosidad.

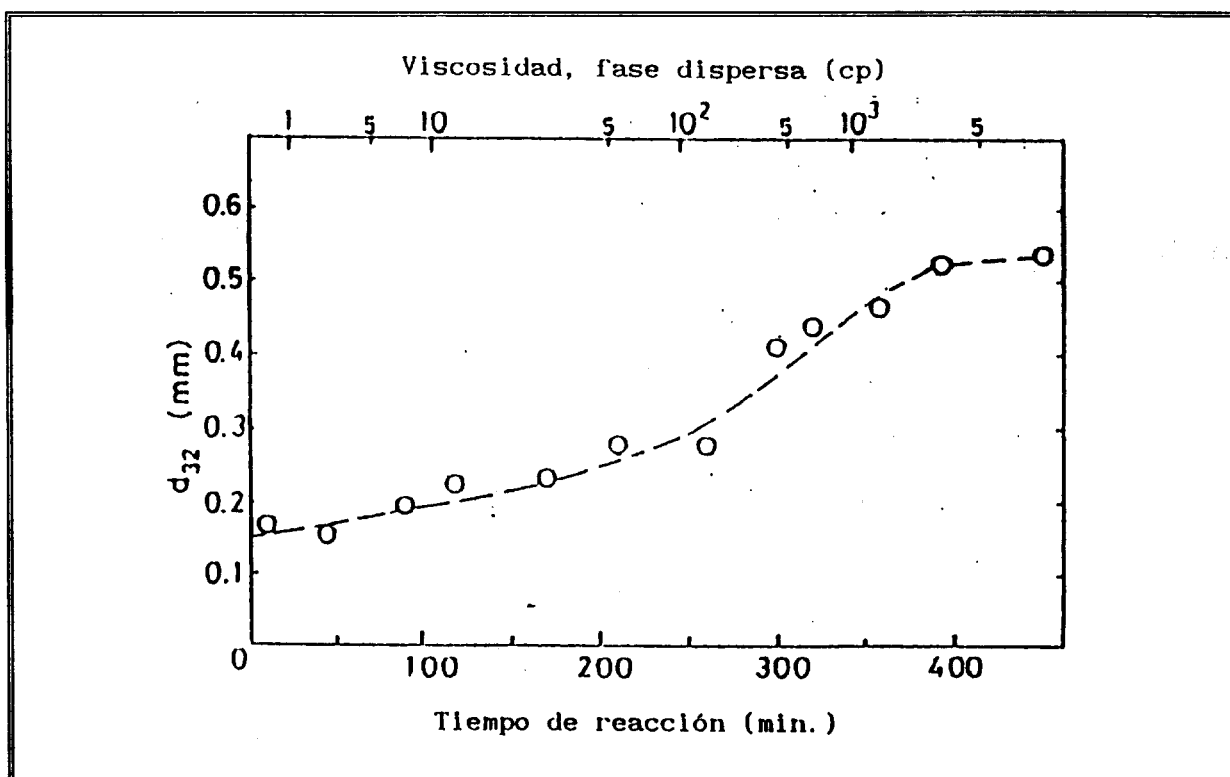


fig 5.3 Evolución del diámetro Sauter con el tiempo para la polimerización en suspensión (Tomado de Konno et al., 1982) 1) Zona inicial 2) Zona intermedia 3) Zona terminal. Condiciones de operación : $\phi = 0.1$, $N = 4.0$ rps, $C_s = 1.0$ gr/lt y $C_i = .05$ mol-gr/lt.

2) Zona intermedia. Se observa una etapa entre los 200 y 300 min en la cuál la conversión se duplica mientras que la viscosidad aumenta en dos órdenes de magnitud su valor. La razón es que en esta zona ocurre el efecto gel o Trommsdorf, el cuál se manifiesta como un aumento súbito de viscosidad. Este incremento se debe a el aumento de longitud en las cadenas poliméricas lo que aumenta los impedimentos estéricos. Además,

Descripción	Magnitud	Referencia
<i>Modelo cinético</i>		
Energía de activación en la propagación.	Ea.	Sharma y Soong, 1988.
Energía de activación en la terminación.	Et.	Sharma y Soong, 1988.
Energía de activación en la disociación del iniciador.	Ed.	Sharma y Soong, 1988.
Factor de frecuencia en la propagación.	kpo°	Sharma y Soong, 1988.
Factor de frecuencia en la terminación.	kto°	Sharma y Soong, 1988.
Factor de frecuencia en la disociación del iniciador.	kd°	Sharma y Soong, 1988.
Factor de eficiencia de descomposición del iniciador.	f	Sharma y Soong, 1988.
Parámetros de ajuste. Teoría de Fujita-Doolittle.	A, B.	Vivaldo, 1989.
Tiempo característico de migración de radicales.	θt	Vivaldo, 1989.
Tiempo característico de difusión de polímero.	θp	Vivaldo, 1989.
Parámetros de ajuste. Correlación para la viscosidad de la fase dispersa.	mi i=1,6	Chen y Naumann, 1989.
<i>Modelo Hidrodinámico</i>		
Número de potencia modificado	K	Holland y Chapman, 1986 [†]
Constante de proporcionalidad. Expresión para la velocidad de las fluctuaciones turbulentas. Teoría de Kolmoforoff.	Cv	Coulaloglou y Tavlarides, 1976.
<i>Modelo de adsorción del agente de suspensión</i>		
Constante de adsorción	kad	Konno et al, 1982 [†] .
Cantidad adsorbida en saturación de agente de suspensión por unidad de area.	$\bar{n}_\infty$	Winslow y Matreyek, 1951.
Parámetro de ajuste. Expresión para la dependencia de la tensión interfacial con la cobertura.	p	Konno et al, 1982 [†] .
Tensión interfacial del monómero en agua.	σ_0	Konno et al, 1982 [†] .

Tabla. 5.2.1 Constantes involucradas en el modelado de la DPM en la polimerización en suspensión.† Parámetros ajustados a partir de datos.

este sistema cada vez mas enmarañado evita la movilidad de todas las moléculas, haciendo la terminación poco probable y predominando la propagación, lográndose cadenas muy largas. El medio disperso es ahora un conjunto de moléculas pequeñas (monómeros) que alimentan a las exageradamente largas cadenas poliméricas y cuya abundancia evita su libre movilidad.

3) Zona terminal. Al final de la polimerización (mas de 300 min), la conversión aumenta aún de .6 a .75 mientras que la viscosidad se incrementa en un orden de magnitud. En esta etapa existe un predominio de cadenas poliméricas sobre los monómeros y las propiedades del medio disperso son mas parecidas a las de un sólido elástico que a un fluido. Es posible llegar a dicha zona en este tipo de polimerización debido a que el calor desprendido del medio disperso en la etapa anterior es absorbido por el medio acuoso y no existen puntos calientes que aceleren incontrolablemente la polimerización.

La evolución de la DTP depende de la evolución de la DPM, ya que las propiedades reológicas de las gotas cambian según el progreso de la reacción. En consecuencia, ambas distribuciones poseen zonas análogas.

Para seguir el avance de la DTP se eligió el diámetro Sauter (D_{32}) definido en el la sección 3.2. En la fig.5.3 se muestra la evolución del Diámetro Sauter con el tiempo obtenida mediante experimentos [Konno et al, 1982] bajo las siguientes condiciones de operación : $\phi = 0.1$, $N = 4.0$ rps, $C_s = 1.0$ gr/lt y $C_i = .05$ mol-gr/lt. Estos datos constituyen la corrida nominal utilizada para ajustar las constantes de ruptura-coalescencia. En dicha gráfica se pueden identificar las siguientes zonas:

1). Zona inicial. En esta etapa no se observan variaciones importantes en el diámetro Sauter de las gotas. Esto es lógico, ya que antes del "Efecto Gel" la viscosidad no cambia apreciablemente y por tanto las distribuciones de partículas (DTP) son cerradas, muy parecidas a la distribución original [Konno et al, 1982]. En esta zona predominan las fuerzas interfaciales de la gota, la viscosidad no es importante.

2) Zona intermedia (Etapa de intensificación de la coalescencia neta). Se observa en esta región un repentino aumento en los diámetros de las

gotas, el cuál se explica a continuación. Cuando ocurre el Efecto Gel, este se manifiesta como un aumento de viscosidad, una consecuente disminución del rompimiento de gotas y un predominio de la coalescencia, los esfuerzos internos cobran importancia sobre los interfaciales debido al dramático aumento de viscosidad. Esto causa un aumento en el tamaño de las gotas ,en otras palabras un desplazamiento de las distribuciones de tamaños de gotas hacia la derecha, por lo tanto un aumento del diámetro Sauter.

3) Zona terminal. La zona intermedia termina en el "Punto de identificación de partícula" (PIP) momento en el cuál la distribución de partículas deja de cambiar. Esto se debe a que las propiedades reológicas del polímero han evolucionan paulatinamente a las de un sólido. A conversiones altas, esta evolución causa una disminución de la coalescencia. En esta zona las tasas de ruptura y coalescencia de gotas tienden a cero.

Modelo de ruptura *

Contribución viscosa.	C1	Konno et al, 1982 [‡] .
Contribución de la tensión interfacial.	C2	Konno et al, 1982 [‡] .

Modelo de coalescencia *

Frecuencia de coalescencia	C3	Konno et al, 1982 [‡] .
Etapas de acercamiento	C4	Konno et al, 1982 [‡] .
Etapas de deformación	C5	Konno et al, 1982 [‡] .
Etapas de drenado de la película antes de su ruptura.	C6	Konno et al, 1982 [‡] .
Etapas de drenado de la película después de su ruptura.	C7	Konno et al, 1982 [‡] .

Tabla. 5.2.2 Constantes involucradas en el modelado de la DTP en la polimerización en suspensión.

* Constantes de proporcionalidad entre la energía requerida y la disponible para la etapa correspondiente).

‡ Parámetros estimados mediante un análisis de órdenes de magnitud y ajustados a partir de los datos que aparecen en la fig. 5.3.

El modelo completo posee las siguientes constantes contenidas en la tabla 5.2.1 y en la 5.2.2, de las cuales solo las involucradas en los núcleos de ruptura y coalescencia deben ajustarse (Tabla 5.2.2), mientras que las restantes (Tabla 5.2.1) se pueden hallar a partir de experimentos independientes.

Como se detalló en el cap 4., en la construcción de las expresiones para los núcleos de ruptura y coalescencia, aparecieron un conjunto de constantes. Como se verá en esta subsección, la teoría y el análisis dimensional proveen de un estimado, en orden de magnitud, de tales constantes. Idealmente, estas deberían obtenerse de experimentos independientes. Para los fines de este trabajo, donde se enfatiza la conceptualización y la estructura del fenómeno, nos basta ajustarlo a los datos de Konno *et al* [1982] (ver fig. 5.3), lo cual se hace en base a la estimación preliminar antes descrita. Las corridas que se presentan posteriormente, cuando se cambian condiciones de operación, son predicciones.

Se usó la siguiente metodología para el ajuste de las constantes del modelo:

- 1) Estimación preliminar. Basándose en un análisis de órdenes de magnitud, se estimaron las constantes involucradas en las eficiencias, esto se hizo para acotar el conjunto solución que originalmente es $\mathbb{R}^7$.

- 2) Análisis gráfico de las eficiencias de ruptura y coalescencia. Se validaron las eficiencias y las frecuencias de ruptura y coalescencia en base a razonamiento físico, a fin de que sean consistentes.

- 3) Se realizó este ajuste resolviendo el balance de población sin término de contracción, ni derivada temporal (suposición de estado quasi-estacionario). Esto arrojó valores de las constantes involucradas en las eficiencias y el valor preexponencial en los núcleos de ruptura y coalescencia. Estos últimos, ambos pueden ser multiplicados por una constante sin alterar las DTP, esto se debe a que el balance de población se reduce a ecuación integral homogénea (EI).

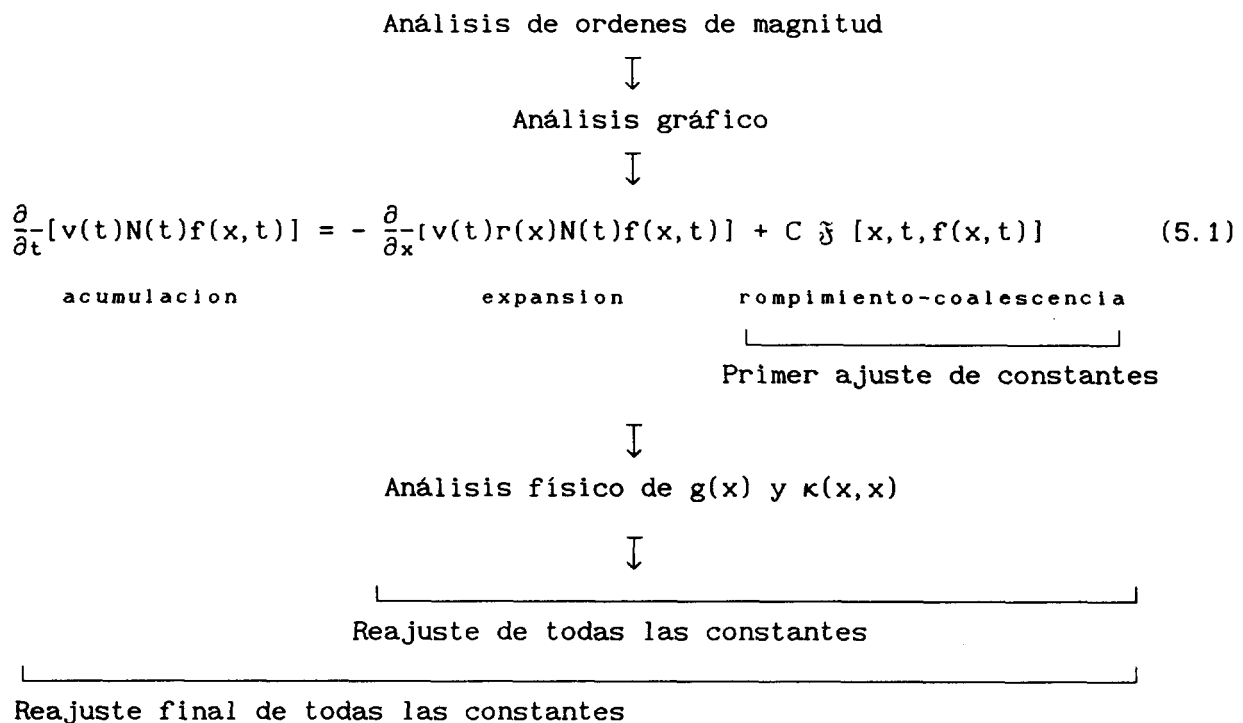
- 4) Mediante la comparación de las frecuencias de ruptura y coalescencia de el sistema de polimerización con datos reportados de sistemas de suspensión líquido-líquido [Laso *et al*, 1987], se escalan las constantes preexponenciales de las expresiones para los núcleos de ruptura

y coalescencia a valores que se han observado experimentalmente.

5) En esta etapa se resolvió nuevamente el balance de población incorporando el término de contracción y reajustando las constantes. Ahora el balance de población se presenta como una ecuación integrodiferencial ordinaria (EID-0).

6) Finalmente se resolvió el balance de población completo, que en este caso es una ecuación integrodiferencial parcial (EID-P). Se agregó el término "convectivo" que toma en cuenta la evolución de la frontera y se reajustaron las constantes a sus valores finales.

A continuación se muestran las partes de la ecuación que se incluyeron en cada etapa de ajuste.



En donde se ha definido el siguiente operador:

$$\mathfrak{F}[x,t,f(x,t)] = \left\{ \int_x^{\infty} v(t)g(y)v(y)\beta(y,x)Nf(y,t) dy - v(t)g(x)Nf(x,t) + \right.$$

rompimiento

$$\left\{ \int_0^{x/2} v(t) \kappa(x-y, y) Nf(x-y, t) Nf(y, t) dy - \int_0^{\infty} v(t) \kappa(x, y) Nf(x, t) Nf(y, t) dy \right\}$$

coalescencia

5.2 ESTIMACION PRELIMINAR DE CONSTANTES

5.2.1 Análisis de órdenes de magnitud

La estimación preliminar se realizó seleccionando un volumen típico para el cuál se evaluaron tales funciones; en la tabla 5.3 se muestran los ordenes de magnitud de las variables usadas en el análisis.

Las constantes correspondientes a las eficiencias C_i se hallaron en la forma siguiente:

La expresión general de las eficiencias es: $\lambda_i = e^{-C_i \hat{E}_i}$. Con los órdenes de magnitud de la tabla 5.3 y las expresiones para los núcleos del cap. 3. se halló el orden de magnitud de $\hat{E}_i$, usando $\lambda_i \approx 0.9$ las constantes se estimaron a partir de: $C_i = -\ln(\lambda_i)/\hat{E}_i$.

La forma general del balance de población queda como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [v(t) N(t) f(x, t)] &= - \frac{\partial}{\partial x} [v(t) r(x) N(t) f(x, t)] + \\ &\quad \text{acumulacion} \qquad \qquad \qquad \text{expansion} \\ &\quad \left\{ \int_x^{\infty} v(t) g(y) v(y) \beta(y, x) Nf(y, t) dy - v(t) g(x) Nf(x, t) + \right. \\ &\quad \qquad \qquad \text{rompimiento} \\ &\quad \left. \int_0^{x/2} v(t) \kappa(x-y, y) Nf(x-y, t) Nf(y, t) dy - \int_0^{\infty} v(t) \kappa(x, y) Nf(x, t) Nf(y, t) dy \right\} \\ &\quad \qquad \qquad \text{coalescencia} \end{aligned} \quad (5.2)$$

en donde:

$$g(x) = W r(x) e^{-C_1 \hat{E}_1} e^{-C_2 \hat{E}_2} \quad (5.3)$$

$$\kappa(x, y) = C_3 h(x, y) e^{-C_4 \hat{E}_4} e^{-C_5 \hat{E}_5} e^{-C_6 \hat{E}_6} e^{-C_7 \hat{E}_7} \quad (5.4)$$

Êi representa el cociente entre la energía requerida y la disponible en cada evento. Las constantes involucradas son: C1 y C2 que corresponden a las eficiencias de rompimiento, C3 a la frecuencia de coalescencia, C4, C5, C6 y C7 a las eficiencias de coalescencia. A continuación se detalla el procedimiento.

Variable	Valor y unidades	Orden de magnitud
d	.03 cm	-2
x,y	1.e-7	-7
ρ_c, ρ_d	1. gr/cm ³	0
μ_c	.43e-2 gr/cm seg	-2
μ_d	.1 ó 100. gr/cm seg	-1 ó 2
σ	21. dinas	1
N	4. seg ⁻¹	0
D	7.5 cm	0
E	2.5e10 dinas/cm ²	10
1+ ϕ	1.1	0
hc	1.e-7 cm	-7

Tabla 5.3 Ordenes de magnitud de los valores de las propiedades y variables usadas en la estimación preliminar de las constantes del modelo.

Eficiencias de ruptura

, Los números adimensionales usados son:

$$Re = \frac{\rho_d d v}{\mu_d} = \frac{o(0) o(-2) o(0)}{\begin{Bmatrix} o(-1) \\ o(2) \end{Bmatrix}} = \begin{Bmatrix} o(-1) \\ o(-4) \end{Bmatrix} \quad (5.5)$$

$$We = \frac{\rho_d d v^2}{\sigma} = \frac{o(0) o(-2) o(0)}{o(1)} = o(-3) \quad (5.6)$$

$$\beta = \frac{\mu_d v}{d E} = \frac{\begin{Bmatrix} o(-1) \\ o(2) \end{Bmatrix} o(0)}{o(1)} = o(-3) \quad (5.7)$$

finalmente, puesto que $\lambda_i \sim o(0)$.

(5.8)

$$\lambda_1 = e^{-\left[C_1 \frac{4}{We} \right]} = e^{-\left[o(?) \frac{o(0)}{o(-3)} \right]} = e^{-o(1)}$$

de donde $C_1 \sim o(-2)$

(5.9)

$$\lambda_2 = e^{-\left[C_2 \frac{6}{Re^2 \psi} \right]} = e^{-\left[o(?) \frac{o(0)}{\left\{ \begin{matrix} o(-1) \\ o(-4) \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} o(0) \\ o(1) \end{matrix} \right\}} \right]} = e^{-\left\{ \begin{matrix} o(-1) \\ o(4) \end{matrix} \right\}}$$

de donde $C_2 \sim o(-3)$

Eficiencias de coalescencia:

Eficiencia por acercamiento; definiendo:

(5.10)

$$Re_a = \frac{\rho_c N D^2}{\mu_c (1+\phi)} = \frac{o(0) o(0) o(0)^2}{o(-2) o(0)} = o(2)$$

(5.11)

$$\lambda_4(x,y) = e^{-\left\{ \frac{C_4 D^{4/3} xy}{C_v Re_a (x^{1/3} + y^{1/3})^{13/3} (x+y)} \right\}}$$

(5.12)

$$\lambda_4(x,y) = e^{-\left\{ \frac{o(?) o(0)^{4/3}}{o(0) o(2)} o(-5)^{-4/9} \right\}} = e^{-o(1)}$$

de donde $C_4 \sim o(1)$.

Eficiencia por deformación; en este caso se usó la siguiente expresión:

(5.13)

$$\lambda_7 = (\lambda_1 \lambda_2)^{C_7}$$

y puesto que el fenómeno es análogo, se usó el mismo orden de magnitud; por lo tanto $C_7 \sim o(0)$.

Eficiencia por drenado antes de la ruptura:

$$\lambda_5(x,y) = e^{-\left\{ \frac{C_5}{C_v} \frac{D^{4/3} (d+hc) (d-hc)^2 R^4}{Re_a hc^2 d^{10/3} (x+y)} \right\}} \quad (5.14)$$

suponemos $hc \ll d$

$$\lambda_5(x,y) = e^{-\left\{ \frac{C_5}{C_v} \frac{D^{4/3} R^4}{Re_a hc^2 d^{1/3} (x+y)} \right\}} \quad (5.15)$$

$$\lambda_5(x,y) = e^{-\left\{ \frac{o(?) o(0)}{o(0) o(2) o(-7)^2 o(-5/3)^{1/3} o(-5)} \frac{o(-5/4)^4}{o(-5)} \right\}} = e^{-o(1)} \quad (5.16)$$

de donde $C_5 \sim o(-5)$

Eficiencia de drenado posterior a la ruptura.

Usando la siguiente definición:

$$We = \frac{v^2 \rho_c d}{\sigma \omega - \sigma} = \frac{o(0) o(0)^2 o(-2)}{o(1)} = o(-3) \quad (5.17)$$

$$\lambda_6(x,y) = e^{-\left\{ C_6 \pi \frac{.5}{Wed} \frac{d^3}{x+y} \right\}} \quad (5.18)$$

$$\lambda_6(x,y) = e^{-\left\{ o(?) \frac{o(0)}{o(-3)} \frac{o(5)}{o(5)} \right\}} = e^{-o(1)} \quad (5.19)$$

de donde $C_6 \sim o(-2)$.

5.2.2. Análisis gráfico del modelo

Con el fin de apoyar la estimación de las constantes en base al análisis de órdenes de magnitud, se elaboraron graficas de las frecuencias y de las eficiencias respecto al tiempo y al volumen de gota (ver fig 5.4 y 5.6), usando los valores de las constantes estimadas en la sección anterior (Tabla 5.5, primera columna). Es decir, se estudió la consistencia física del comportamiento de las tasas y eficiencias de ruptura y coalescencia.

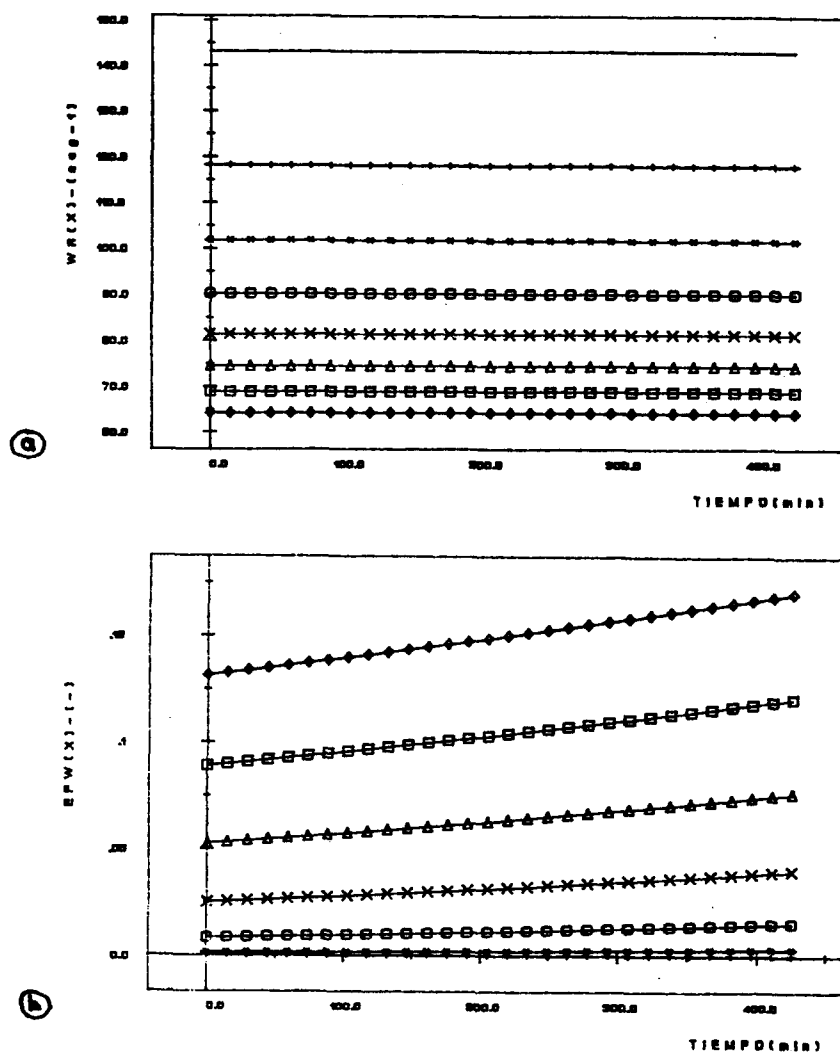
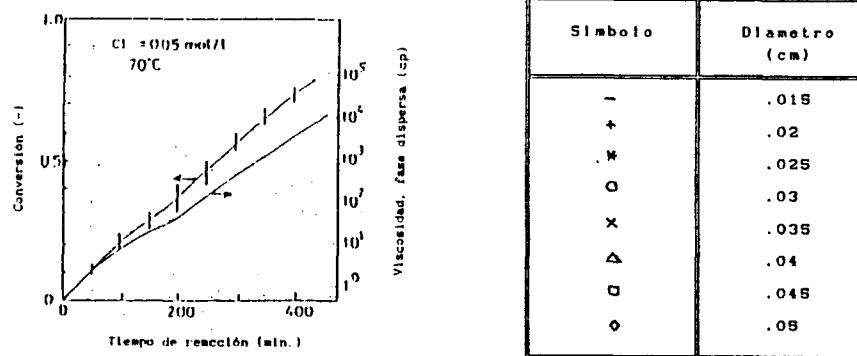
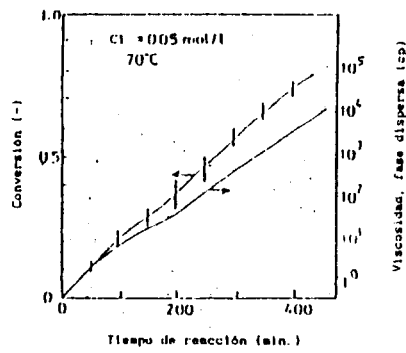


fig. 5.4.1 Funciones involucradas en el núcleo de rompimiento. a) Frecuencia de Fluctuación Turbulenta. b) Eficiencia debida a la tensión interfacial de la gota. Todas están graficadas contra el tiempo y tienen como parámetro el diámetro de la gota.



Símbolo	Diámetro (cm)
-	.015
+	.02
*	.025
o	.03
x	.035
△	.04
□	.045
◇	.05

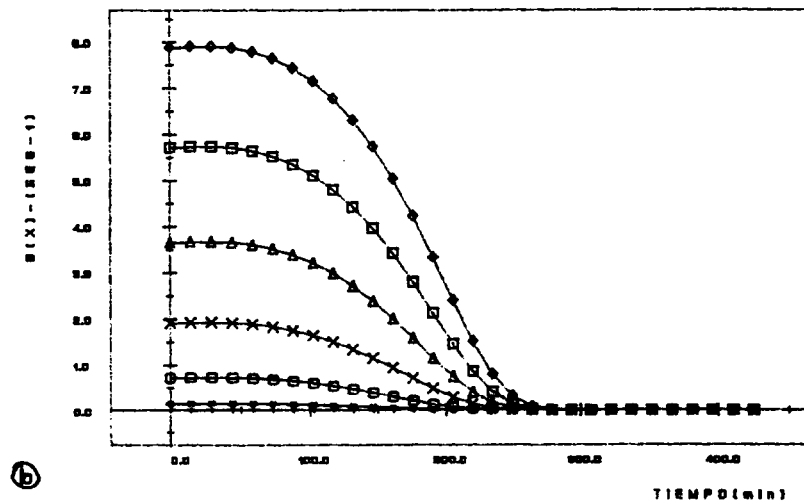
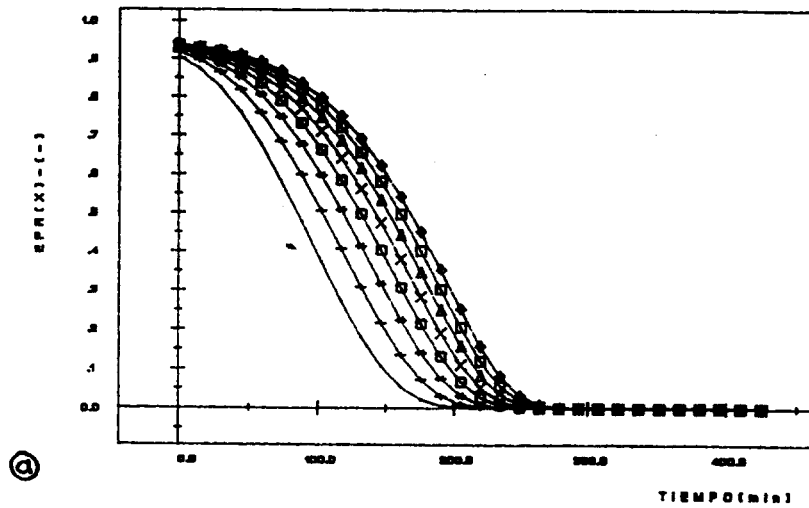


fig. 5.4.2 Funciones involucradas en el núcleo de rompimiento. a) Eficiencia debida a la deformación de la gota. b) Núcleo o frecuencia de Rompimiento. Todas están graficadas contra el tiempo y tienen como parámetro el diámetro de la gota.

De tales graficos podemos obtener las siguientes conclusiones generales:

1. *Frecuencia de fluctuación $W_r(x)$* ; esta función no posee constantes de ajuste. De la gráfica (fig. 5.4.1.a), se puede observar que es esencialmente independiente del tiempo, lo cuál se puede explicar como sigue. W_r está determinada únicamente por el campo turbulento externo a la gota (como se mencionó en la subsección 3.4). Aunque en la evaluación de la escala de velocidad se ha introducido una corrección por la presencia de la fase dispersa, esta solo involucra la fracción volumétrica de la fase dispersa la cuál, debido a contracción, varía muy poco. También se observa que la proporcionalidad respecto al volúmen es inversa, en otras palabras, las fluctuaciones turbulentas son mas frecuentes en las escalas menores lo cuál constituye un resultado bastante conocido en la teoría de turbulencia [ver Hinze, 1959, Shinnar, 1961].

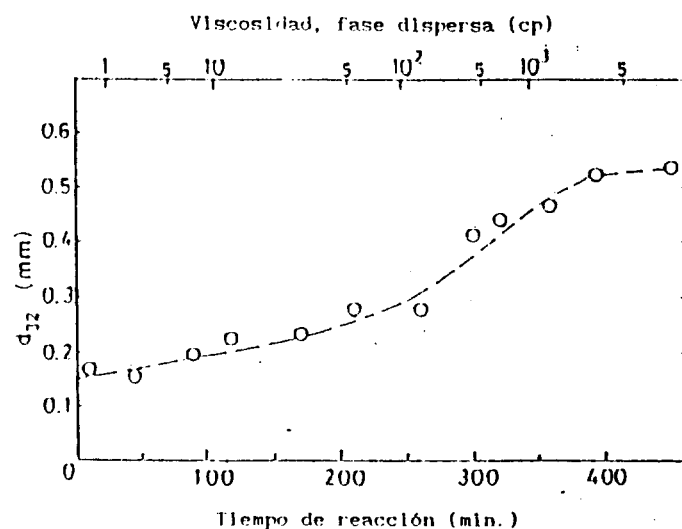
2. *Eficiencia debida a la tensión interfacial de la gota $\lambda_{we}(x)$* (fig. 5.4.1.b); el comportamiento de esta función es físicamente consistente ya que es bien conocido [Konno et al, 1980] que las gotas pequeñas oponen mayor resistencia interfacial que las grandes pues la fuerza originada por la tensión interfacial es inversamente proporcional a el radio de curvatura de la interfase.

3. *Eficiencia por deformación de la gota $\lambda_{Re}(x,t)$* ; De la gráfica (fig. 5.4.2.a) se observa que a bajos tiempos de polimerización la eficiencia es cercana a 1 lo cuál es lógico si pensamos que el comportamiento de la gota, de monómero casi puro, es el de un líquido de baja viscosidad (fig.5.2).

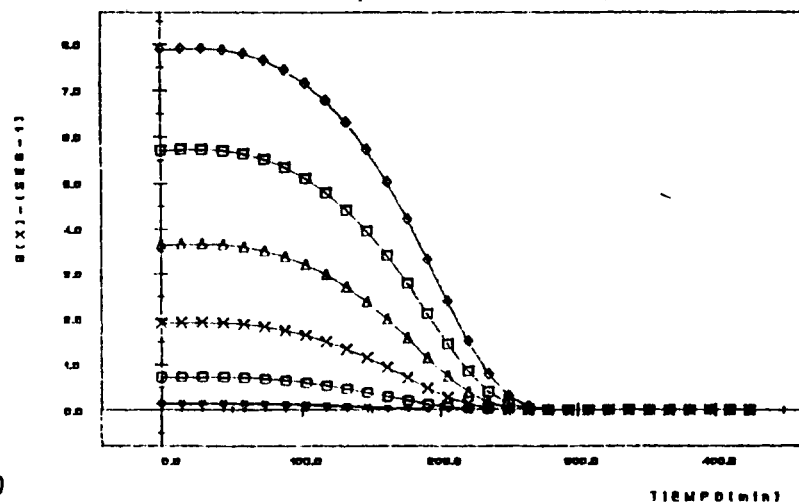
En contraste, a tiempos de polimerización altos la eficiencia es baja ya que conforme avanza la polimerización, las características de sólido de la gota aumentan e.g. alta viscosidad y alto módulo de elasticidad (fig.5.2).

Símbolo	Diámetro (cm)
-	.015
+	.02
*	.025
o	.03
x	.035
Δ	.04
□	.045
◇	.05

(a)



(b)



(c)

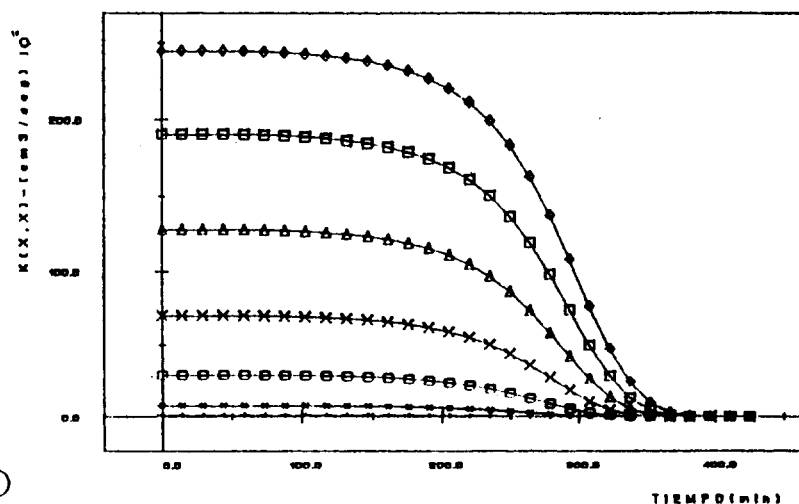


fig. 5.5 Frecuencias de rompimiento y coalescencia comparadas con la evolución del diámetro Sauter. a) Diámetro Sauter en función del tiempo (datos experimentales tomados de Kono et al). b) Frecuencia de rompimiento en función del tiempo con parámetro x. c) Frecuencia de coalescencia $\kappa(x,x)$ en función del tiempo.

Finalmente se observa que la eficiencia aumenta con el volúmen lo que significa que las gotas grandes requieren para romperse menor energía por volúmen que las gotas pequeñas; en principio esto puede explicarse pensando que las deformaciones antes de la ruptura son relativamente menores en las gotas grandes que en las pequeñas.

4. *FRECUENCIA DE RUPTURA* $g(x,t)$; como se mencionó en la subsección 4.2 se define:

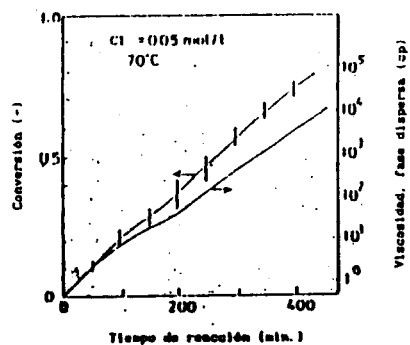
$$g(x,t) = W_r(x)\lambda_{Re}(x,t)\lambda_{We}(x) \quad (5.20)$$

En este caso se observa (fig. 5.4.2.b) que disminuye con el tiempo, lo cuál es consistente, ya que conforme avanza la polimerización, la gota cambia sus propiedades físicas, tanto la viscosidad como la elasticidad aumenta y consecuentemente la eficiencia debida a la deformación de la gota ($\lambda_{Re}(x)$) disminuye.

Debido a la combinación de los efectos de $W_r(x)$, $\lambda_{Re}(x,t)$ y $\lambda_{We}(x)$, se nota un decaimiento de las curvas con el tiempo y también la inversión de la dependencia de $g(x,t)$ con t . Esto puede pensarse también como la diferencia en la funcionalidad de $g(x_1,t)$ y $g(x_2,t)$ con $x_1 < x_2$, es decir las gotas mas pequeñas tienen un cambio brusco en la frecuencia de rompimiento mientras que las gotas mayores lo tienen en forma paulatina. La explicación de tales comportamientos se da, en base a que la región de decaimiento corresponde a la zona del efecto gel (fig. 5.2) etapa en la que se localiza un brusco incremento de viscosidad.

También se observa que la constante C_2 desplaza la curva de $g(x)$ hacia la derecha, por lo que una forma de corregir dicha constante es situar la región de decaimiento en la región de adherencia de la gráfica de diametro Sauter contra tiempo (fig 5.5).

5. *Frecuencia de colisión de gotas* $h(x,y)$; como se explicó anterioremente esta función proviene de la teoría cinética de los gases y predice una proporcionalidad directa con el volúmen lo cuál es razonable físicamente. No tiene dependencia con el tiempo ya que este efecto se determina solo por el campo turbulento del medio que en su mayoría es fase dispersa.



Símbolo	Dímetro (cm)
-	.015
+	.02
*	.025
O	.03
X	.035
△	.04
□	.045
◊	.05

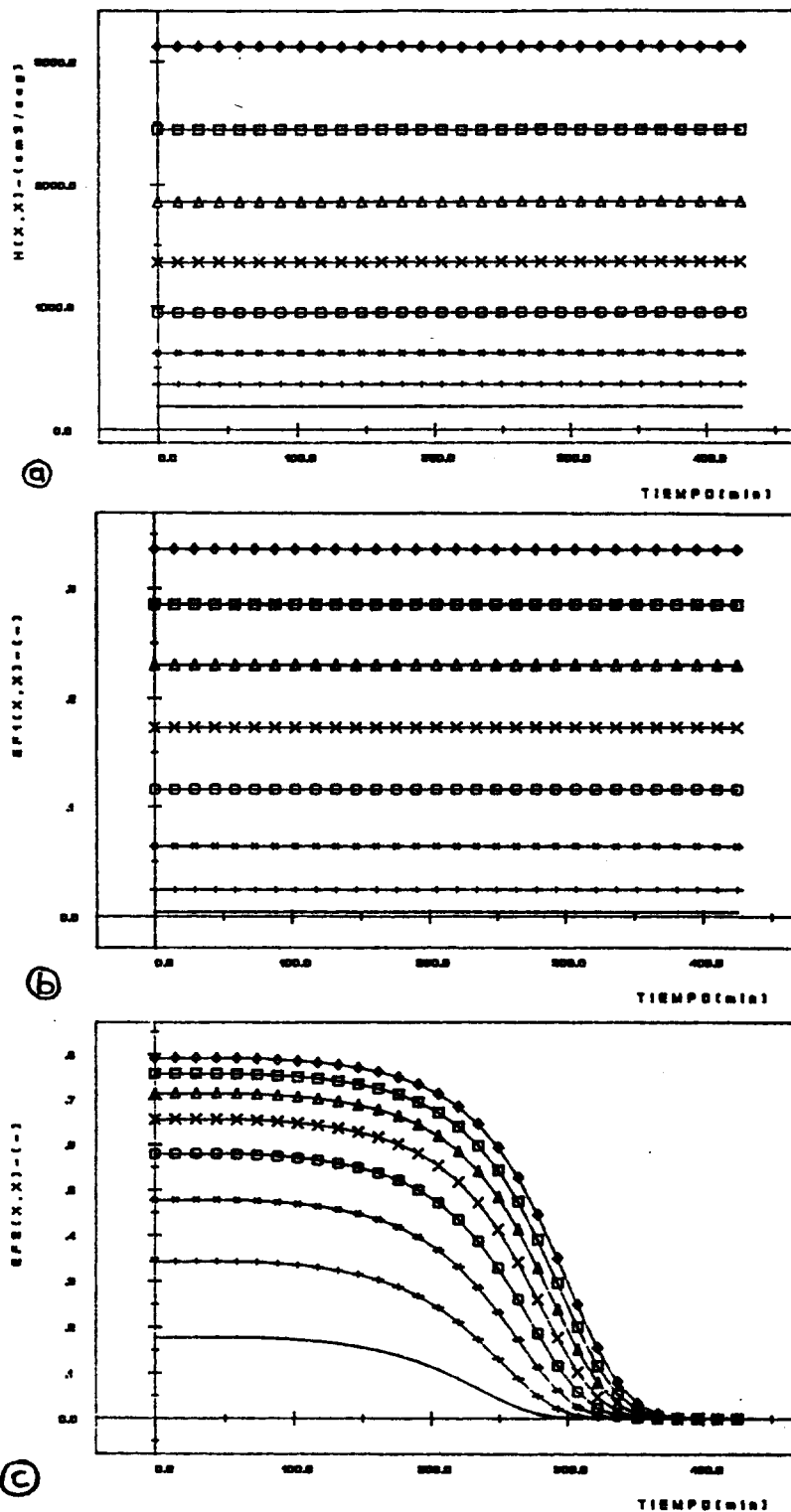


fig 5.6.1 Funciones involucradas en la coalescencia de gotas. a) Frecuencia de Colisión de Gotas b) Eficiencia debida al acercamiento de gotas. c) Eficiencia debida a la deformación de las gotas. Todas están graficadas contra el tiempo y tienen como parámetro el diámetro de la gota.

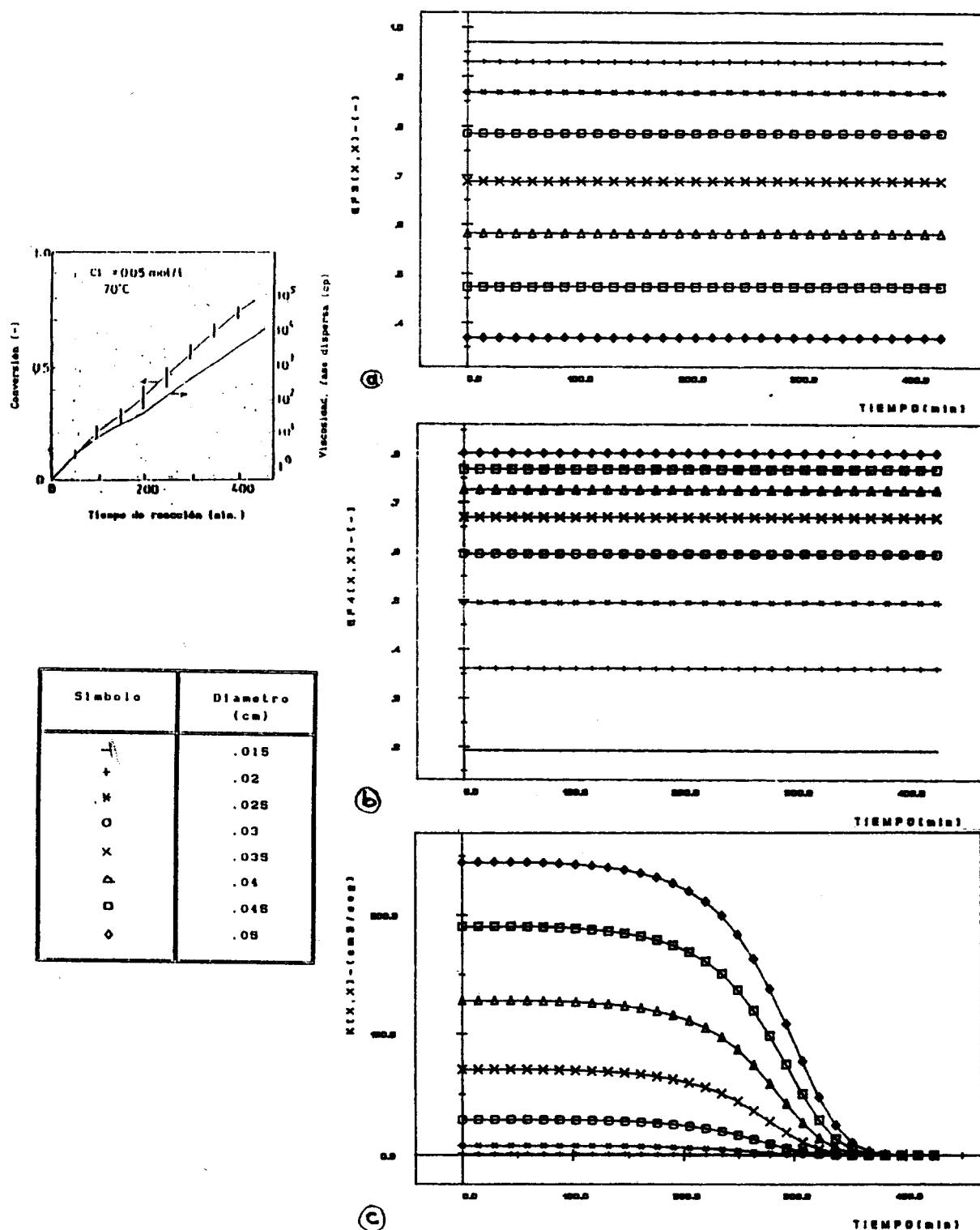


fig 5.6.2 Funciones involucradas en la coalescencia de gotas. a) Eficiencia debido a el drenado de la película de fase continua antes de la perturbación que causa su ruptura. b) Eficiencia de drenado posterior al rompimiento de la película. c) Núcleo de coalescencia. Todas están graficadas contra el tiempo y tienen como parámetro el diámetro de la gota.

6. *Eficiencia por acercamiento de gotas $\lambda_a(x,y)$.* La fig. 5.6 muestra que esta función posee incremento proporcional al volumen de la gota e invarianza en el tiempo. En esta etapa la eficiencia se determina únicamente por las propiedades físicas e hidrodinámicas del medio externo, ya que se ha supuesto que las gotas son esferas indeformables cuya forma no se afecta por la evolución de la viscosidad, de ahí su independencia con el tiempo. Por otro lado, resulta físicamente consistente el que las gotas mayores al acercarse coalescan mas que las menores pues su volumen es mayor así como su probabilidad de choque.

7. *Eficiencia por deformación de gotas $\lambda_d(x,y,t)$.* Se observa que esta función decae en el tiempo y es proporcional al tamaño de gota. Tanto la viscosidad como el módulo de elasticidad aumentan repentinamente en la zona del efecto gel (fig.5.2) lo que resulta en mayor requerimiento de energía para la deformación de las gotas y en una correspondiente disminución de la eficiencia λ_d . La dependencia proporcional con el tamaño de las gotas es consistente físicamente pues las deformaciones son relativamente menores en las gotas grandes que en las pequeñas.

8. *Eficiencia por drenado antes de la ruptura de la película $\lambda_1(x,y,t)$.* La fig.5.6 muestra una funcionalidad inversa al volumen e independencia del tiempo. En esta etapa se requiere drenar el líquido contenido entre dos superficies aproximadamente circulares y paralelas. El radio de estos círculos es proporcional al tamaño de la gota. Consecuentemente, la energía requerida para drenar esta película es proporcional al tamaño de las gotas y por tanto la eficiencia decrece con el tamaño de las gotas. Por otro lado, durante esta etapa las superficies se mantienen rígidas, no intervienen propiedades reológicas internas de la gota y no influye el aumento de viscosidad debido al progreso de la polimerización.

9. *Eficiencia por drenado después de la ruptura de la película $\lambda_2(x,y,t)$.* Se observa proporcionalidad con el volumen e invarianza con el tiempo. En esta etapa la tensión interfacial favorece al drenado de la

película residual atrapada entre las gotas. Las gotas mayores provocan un radio de curvatura relativamente menor que las gotas pequeñas. Puesto que la fuerza debida a la tensión interfacial es inversamente proporcional a este radio, las gotas más grandes coalescen con más eficiencia.

Al igual que con la eficiencia λ_1 , λ_2 no se afecta por el incremento de viscosidad debido a el progreso de la polimerización, de ahí su independencia del tiempo.

10. **FRECUENCIA DE COALESCENCIA $\kappa(x,y,t)$** Se observó que tomando C_7 como 1, las curvas para esta eficiencia decaían en la región de adherencia, cuando en realidad se piensa que decaen en la zona final de la fig.5.3. Por tanto, se ajustó el valor de dicha constante para que el decaimiento sea en el zona apropiada. (ver fig.5.6), su valor se halla en la tabla 5.5.

5.3 AJUSTES PREVIOS DE CONSTANTES.

En base al análisis de órdenes de magnitud y con ayuda del análisis gráfico de los núcleos de ruptura y de coalescencia, se realizaron tres ajustes de las constantes del modelo comparando la solución del balance de población con los datos experimentales de Konno *et al* [1982] (fig. 5.3) para la evolución del D32, esto se hizo con el fin de aproximarse paulatinamente al valor adecuado de las constantes.

5.3.1 Balance de población en estado quasi-estacionario despreciando la dinámica de la contracción

Primero se resolvió la ecuación bajo las siguientes hipótesis, las cuales ya se han usado en la solución de un modelo anterior a éste (Valadez, 1988).

1) Existe estado pseudo estacionario para la evolución de $f(x,t)N(t)$. Justificación: Se ha observado [Laso *et al*, 1987] que la dinámica de la ruptura y coalescencia de las gotas es muy rápida (en el orden de 0.1 seg.) mientras que la Cinética Química es lenta, del orden de 10 minutos [Chiu *et al*, 1983], excepto en la región del efecto gel.

2) El efecto de la dinámica de contracción sobre la distribución de tamaño de partículas es despreciable.

Justificación: Aunque la inclusión de este término en el balance de población desplazara las curvas solución, este efecto es tan pequeño que debe dar desviaciones menores al 10% en la gráfica de Diámetro Sauter contra Tiempo. Además el efecto de contracción ya ha sido tomado incluida en la dependencia que tiene la densidad de la fase dispersa con la conversión.

Con el procedimiento anterior se ajustaron las 7 constantes que aparecen en la tabla 5.5.

5.3.2 Análisis físico de los núcleos de ruptura y coalescencia.

Los datos experimentales de Laso permitieron ajustar las constantes preexponenciales de ruptura y coalescencia a valores del orden de los encontrados en sistemas físicos similares. A partir de los datos experimentales de Laso *et al* [1987], se halló la constantes C_3 que hace:

$$\kappa(x, x) = \kappa(x, x)_{\text{exp}} \quad (5.22)$$

Propiedad (@ 293 K)	Unidades	Fases dispersas			Fase Continua
		Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Agua
Composición	% vol.	34.7 CCl ₄ 65.3 n-heptano	22.6 CCl ₄ 77.4 1-octanol	25.1 CCl ₄ 74.9 MIBK	
Densidad	kg/m ³	1001.	999.	1001.	998.2
Viscosidad	kg/m.s	.627e-3	8.439e-3	.648e-3	1.002e-3
Tensión Interfacial	N/m	.0483	.0167	.0185	

Tabla 5.4 Propiedades físicas de los sistemas de referencia.

donde $\kappa(x, x)$ es la función teórica y $\kappa(x, x)_{\text{exp}}$ el valor experimental para el mismo valor de x , este se tomó como el que corresponde al d_{32} por ser representativo de la DTP. Además se verificó que los valores de la

frecuencia de ruptura se hallen en el mismo rango de los valores experimentales lo cuál se puede comprobar de la comparación entre la fig.5.6.a) y la fig. 5.4.

En la fig. 5.7 se muestra el comportamiento de las funciones de rompimiento y coalescencia de gotas para los sistemas de la tabla 5.4. Como se observa sus propiedades son parecidas y el tamaño de las gotas se halla en el mismo rango de operación que las de nuestro sistema monómero-agua al principio de la polimerización. Por lo tanto esperamos un comportamiento análogo al de nuestro sistema.

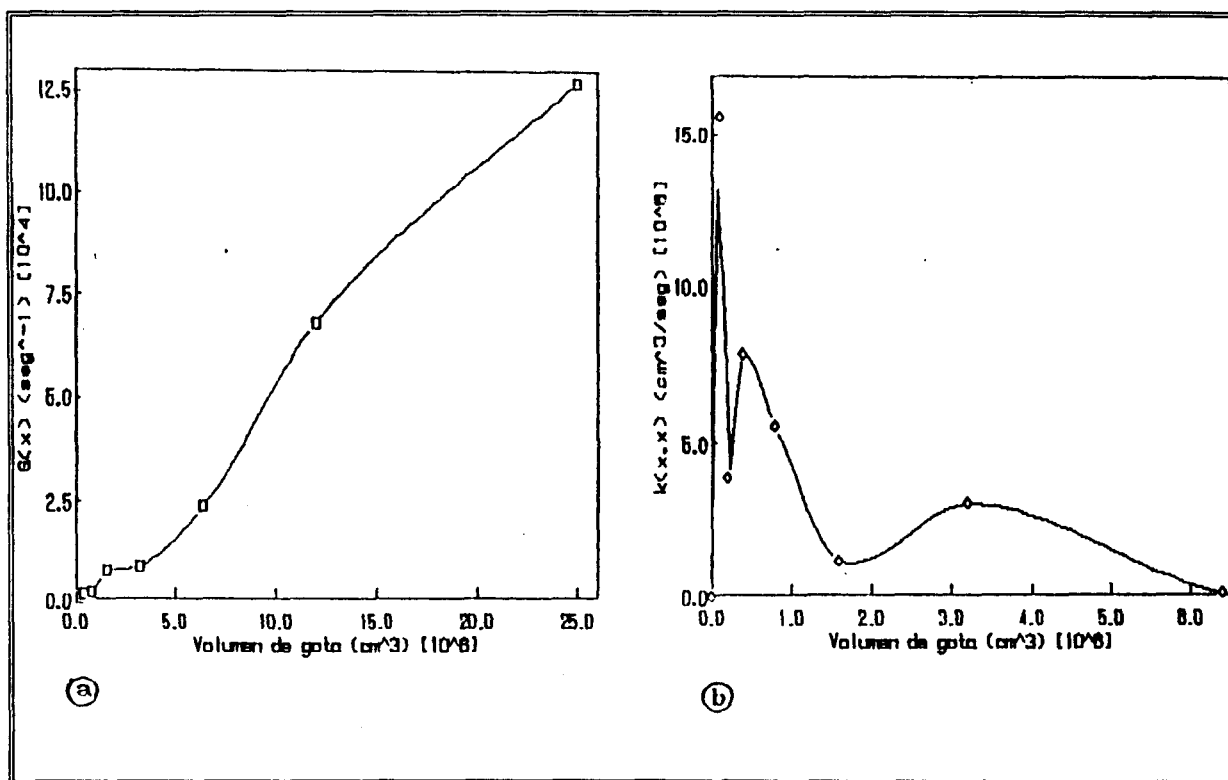


fig. 5.6 Frecuencias de a) Rompimiento y b) coalescencia para el sistema con datos en la tabla 5.3.

Las tendencias observadas en la fig. 5.6 se pueden expresar como:

"La frecuencia de ruptura es directamente proporcional al volúmen de

la gota", lo cuál es similar al comportamiento esperado de nuestro sistema.

"La frecuencia de coalescencia es inversamente proporcional al volúmen de gota", el comportamiento de esta función para nuestro sistema depende del grado de avance de la reacción, como se observa en la gráfica 5.6. Nuestro sistema cambia de un comportamiento monótono creciente al inicio de la polimerización a una funcionalidad decreciente al final de la polimerización (fig. 5.6). Para hallar C_3 , ambas gráficas se hicieron coincidir en el valor de $d_{32} = .02$ cm. El valor de las constantes actualizadas se hallan en la tabla 5.5.

5.3.3. Balance de población en estado quasi-estacionario incluyendo dinámica de la contracción.

Después de haber ajustado el valor de los núcleos a valores que tienen consistencia física, se incorporó la dinámica de la contracción incorporando el término correspondiente. Se reajustaron las constantes a los valores que se muestran en la tabla 5.5.. Como se ve, las diferencias no son importantes con respecto a las constantes estimadas.

5.4. AJUSTE FINAL DE LAS CONSTANTES

Finalmente se realizó el ajuste definitivo de las constantes resolviendo el modelo completo. (tabla 5.5).

Los resultados finales se muestran en la fig. 5.8. En esta gráfica, se observa la banda de error que los datos experimentales muestran con respecto a los valores predichos por el modelo. El error se evaluó mediante

$$e = \pm 2 \left[\sum_i^n \frac{d_i^2}{n} \right]^{1/2} \quad (5.23)$$

donde d_i son las desviaciones de los datos experimentales respecto a los simulados y n el numero de datos. Como se puede observar, la congruencia entre ambos es adecuada en todo el horizonte del proceso, ya que los datos caen dentro de la banda de error experimental. Como el programa evalúa además la DTP, la fig. 5.9 muestra una comparación entre la DTP experimental

y la simulada. Se observa que la curva experimental muestra bimodalidades las cuales pueden resultar del comportamiento del sistema mismo (efectos de los estabilizantes, etc) o a errores en las mediciones, por ejemplo en el método que Konno describe para obtener la muestra de gotas (mediante una pipeta se extrae la muestra del reactor y se deposita en un recipiente con

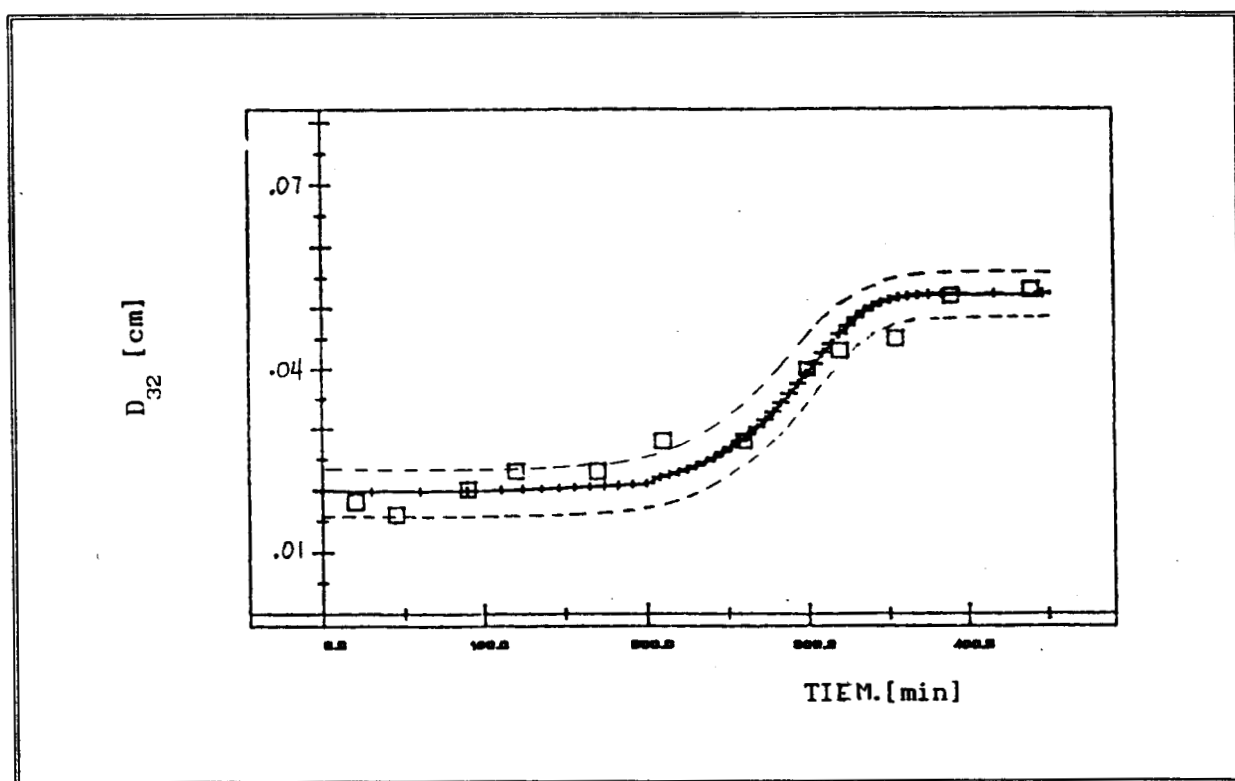


fig. 5.8 Evolución del diámetro Sauter con el tiempo (□) Datos experimentales [Konno et al, 1982]. (—) Resultados de la simulación. (...) Banda de error.

una alta concentración de agente de suspensión lo cuál "congela" la distribución, a continuación se mide la DTP); las DTP medidas pueden no ser representativas del interior del reactor. En caso de que las bimodalidades si existieran en la realidad, el modelo desarrollado con las constantes que se han ajustado no predice este comportamiento y sería necesario ajustar las constantes a las distribuciones y no al D32. De cualquier manera, las DTP calculadas caen en el rango experimental (están incluidas en el área de incertidumbre, fig. 5.9) y coinciden en la media con las DTP experimentales

(se ajustaron las DTP experimentales a la función $y = a x^b e^{-cx}$, fig. 5.9, y se evaluó la varianza de las desviaciones para evaluar error). Como se observa, las curvas se localizan en su mayor parte dentro de la región ocupada por la banda de error.

Constante	Ordenes de magnitud	Análisis gráfico	Ecuación integral	Ecuación ID-O	Ecuación ID-P
C1	10^{-2}	10^{-2}	.02	.028	.028
C2	10^{-3}	10^{-2}	.01	.02	.02
C3	10^{-4}	10^{-4}	.001	1.3×10^{-3}	1.3×10^{-4}
C4	10^1	10^1	66.776	1.8×10^3	2.0×10^3
C5	10^{-5}	10^{-5}	5.0×10^{-4}	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}
C6	10^{-2}	10^{-2}	0.015	0.8	0.8
C7	10^0	10^{-1}	0.04	0.04	0.036

Tabla. 5.5 Valores de las constantes del modelo.

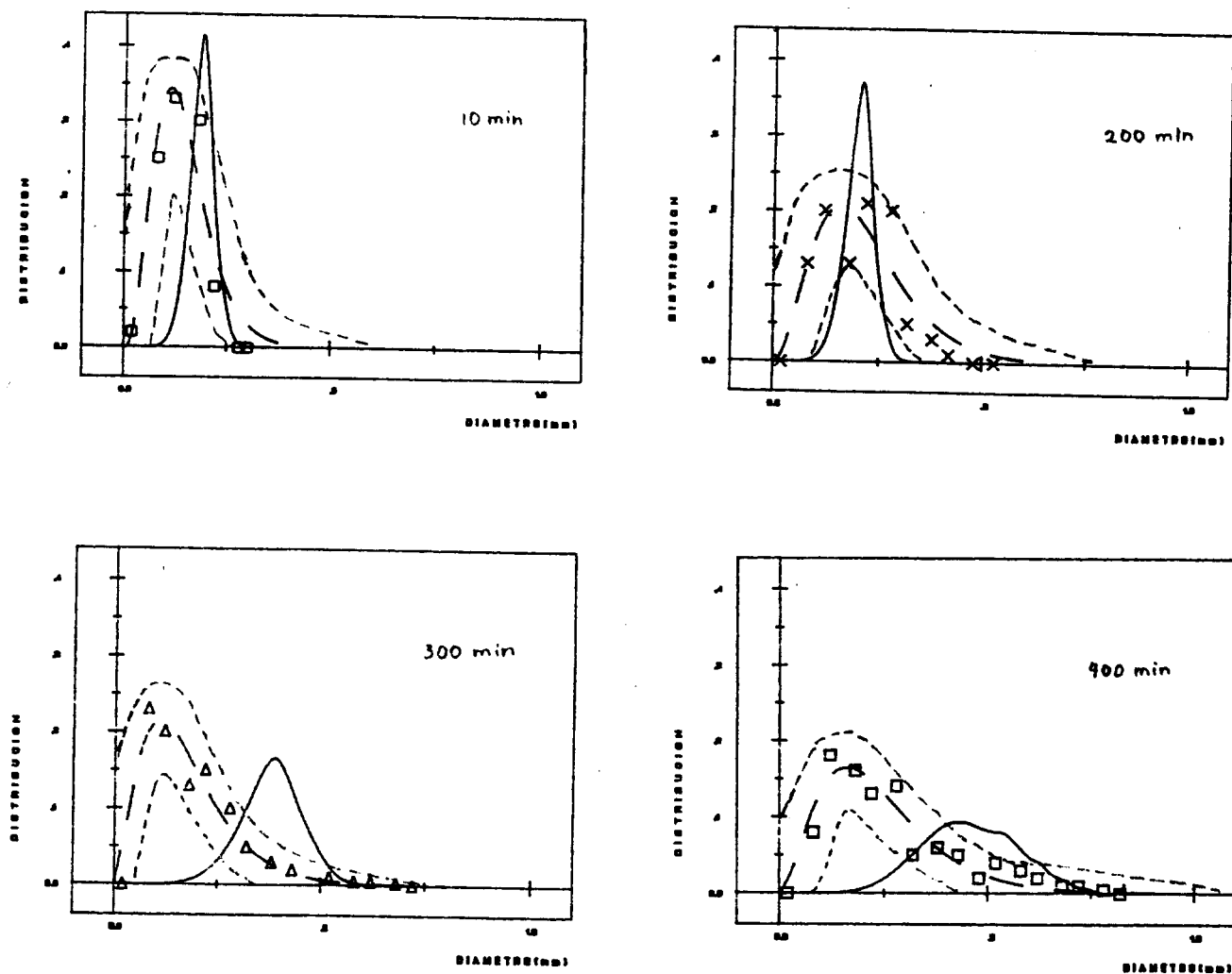


fig. 5.9 Evolución de la DTP con el tiempo. (□) Datos experimentales [Konno *et al*, 1982]. (--) Función $y = a x^b e^{-cx}$ ajustada a los datos experimentales con banda de varianza del error. (—) Resultados de la simulación. (...) Banda de error.

6. RESULTADOS

6.1 CARACTERISTICAS IMPORTANTES DEL MODELO

A continuación se validan las suposiciones que en trabajos anteriores se han hecho [v.g.Valadez, 1987] respecto a la solución numérica del modelo.

a) Validez de la suposición de estado casi-estacionario para la DTP

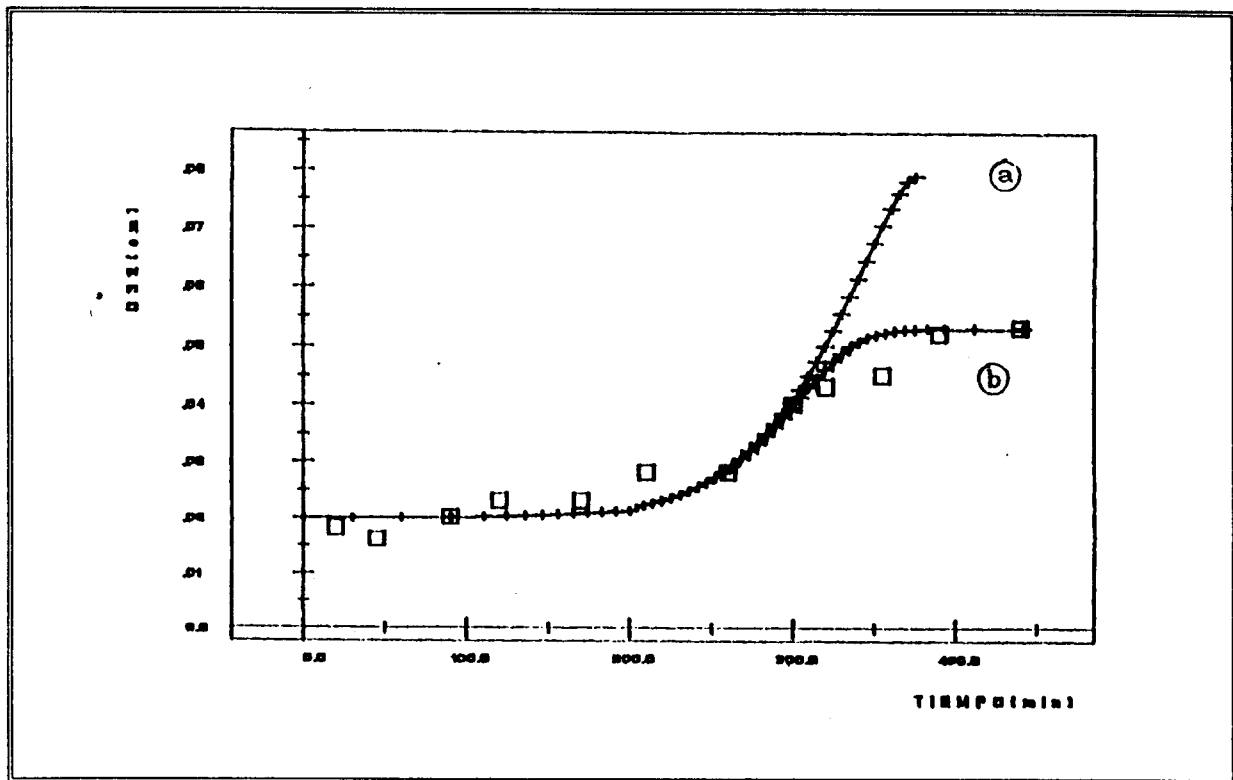


fig. 6.1 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo. (a) Usando la suposición de estado quasi-estacionario para la evolución de la DTP. (b) Modelo completo. ($\phi = 0.1$, $N = 4.0$ rps, $C_s = 1.0$ gr/lt y $C_i = 0.05$ mol-gr/lt).

Se hicieron dos corridas; una resolviendo la ecuación completa (ec. 5.1) y otra con dicha ecuación pero sin el término de acumulación

(suposición de estado quasi-estacionario para la evolución de la DTP), es decir sin:

$$\frac{\partial}{\partial t}[v(t)N(t)f(x,t)] \quad (6.1)$$

En la fig. 6.1 se muestra la evolución del diámetro Sauter para ambos casos. Se observa que en la etapa inicial ambos modelos coinciden, sin embargo en la etapa intermedia (en la cual ocurre un brusco aumento de viscosidad) existen importantes diferencias en el comportamiento de las distribuciones. Esto se debe a que a bajas conversiones el valor de la derivada es esencialmente cero, sin embargo, a conversiones altas la derivada crece y su valor llega a competir con los demás términos, modificando notablemente las soluciones. La razón de este comportamiento es que a altas viscosidades los tiempos de relajación se vuelven similares a los tiempos característicos de la evolución de la conversión que en la etapa del efecto gel es de 10 min. De aquí resulta claro que la principal diferencia entre ambas opciones es la imposibilidad de alcanzar el PIP cuando se hace la suposición de estado quasi-estacionario, ya que no existe en ese caso un término adicional de la ecuación que tome en cuenta el cambio de la derivada a conversiones altas.

En conclusión, no es adecuada la suposición de estado quasi-estacionario para resolver el balance de población para la polimerización en suspensión.

b) Importancia del termino de contracción del BP

En nuestro caso, la contracción del polímero se incluye tanto en la evolución de la densidad de la fase dispersa con el tiempo (que depende de la conversión), como en el término correspondiente a expansión en el balance de población. La fig. 6.2 muestra el efecto de incluir o no la contracción tanto en el balance de población como en la densidad. Como se observa, los errores al omitirlo no son de importancia en el primer caso y relativamente pequeños en el segundo. Este resultado se debe a que los terminos de ruptura y coalescencia y la derivada temporal son mas importantes que la contracción.

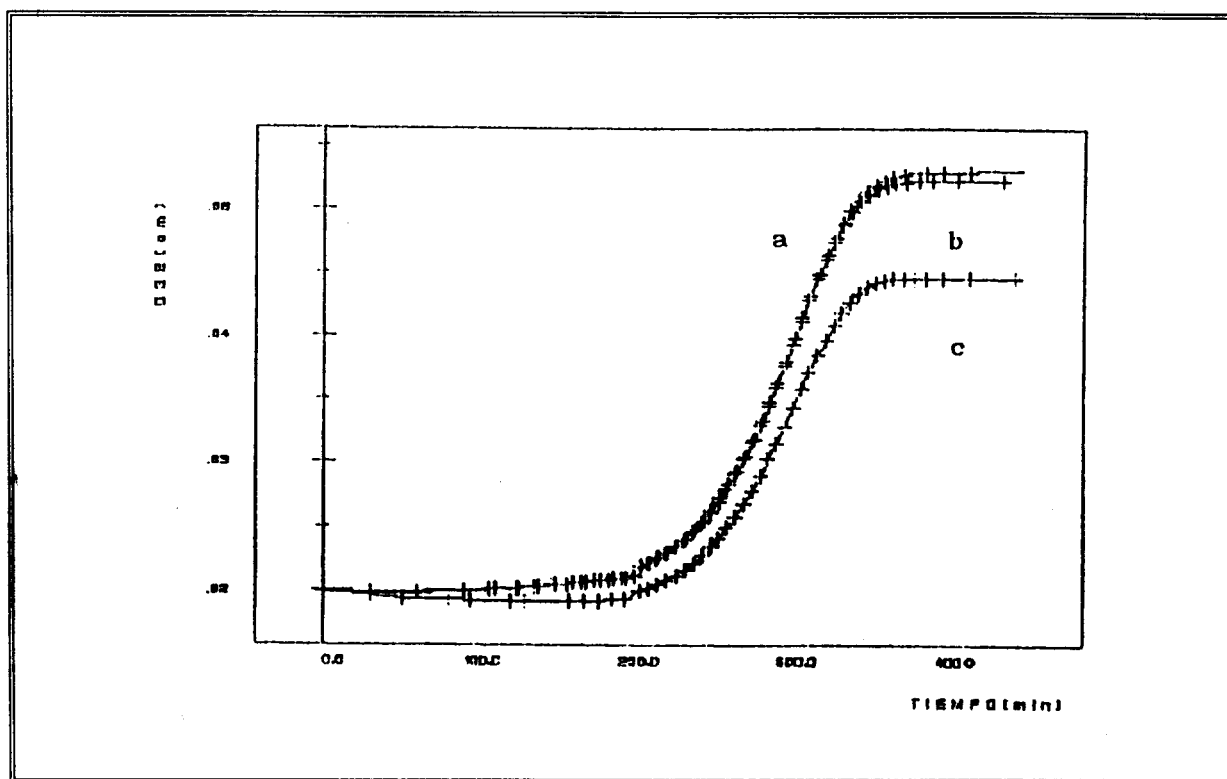


fig. 6.2 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo. a) Modelo completo b) Omitiendo el término de contracción en el balance de población c) Omitiendo el término de contracción en el balance de población y además omitiendo la corrección por contracción en la densidad. ($\phi = 0.1$, $N = 4.0$ rps, $C_s = 1.0$ gr/lt y $C_i = 0.05$ mol-gr/lt).

c) Importancia de los efectos viscoelásticos en el modelo

Con el fin de poner en evidencia la importancia que el comportamiento viscoelástico tiene en la frecuencia de ruptura y calescencia de gotas, se elaboraron dos gráficas de la evolución del D_{32} (fig.6.3). La primera muestra la solución del modelo completo, mientras que la segunda muestra el modelo sin incluir efectos viscoelásticos. Como se observa, al inicio de la polimerización, no se nota diferencia en las gráficas; en contraste, a partir de los 200 min, los diámetros predichos por el modelo completo son mayores que en el segundo caso. La inclusión del comportamiento viscoelástico del modelo provee de estructura para modelar los efectos de relajación que a altas conversiones tienen lugar en la fase dispersa.

Físicamente, podemos explicar este comportamiento en base al siguiente razonamiento: al principio de la polimerización, cuando la viscosidad es baja, no son importantes pues los tiempos de relajación son cortos; en cambio, a altas conversiones, los tiempos de relajación son mayores llegando a ser similares a los tiempos característicos de la evolución de la conversión. Mientras mayor son los efectos viscoelásticos, mayor es la energía requerida para la deformación de gotas y menor es tanto la frecuencia de ruptura como la de coalescencia de gotas (ver fig. 4.1). La falta de estos efectos (fig. 6.3 b) se traduce en que las frecuencias de ruptura y coalescencia no cambien y por tanto las soluciones al balance de población sean esencialmente la misma.

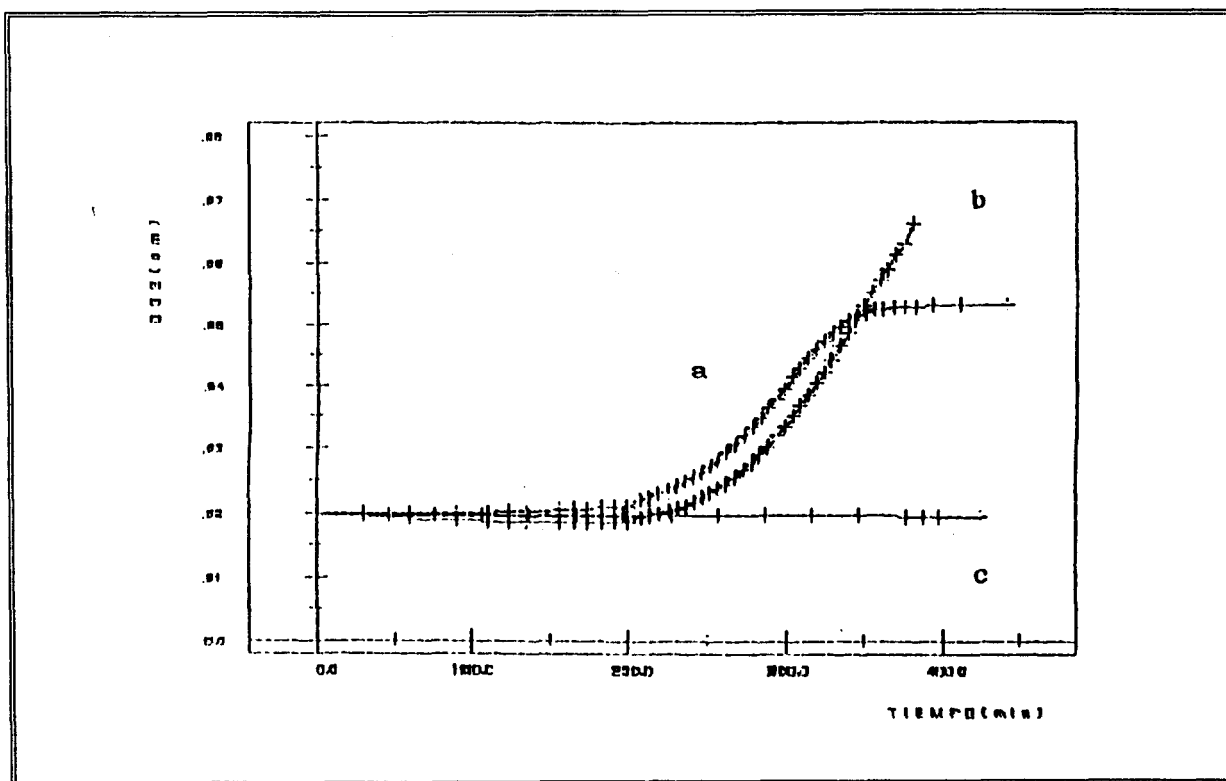


fig. 6.3 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo. a) Modelo completo (incluyendo efectos viscoelásticos en el modelo). b) Modelo Newtoniano. ($\phi = 0.1$, $N = 4.0$ rps, $C_s = 1.0$ gr/lt y $C_i = 0.05$ mol-gr/lt).

6.2 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

La fig. 5.5 muestra la evolución del diámetro Sauter tal como resultó de la simulación y como lo observaron Konno *et al* [1982], bajo las condiciones ahí especificadas. Se observa que la congruencia entre ambas es adecuada. Además de este resultado, al modelo se le pide además un comportamiento similar al reportado experimentalmente cuando se cambian algunas condiciones de operación tales como la frecuencia de agitación, fracción de fase dispersa, concentración de agente de suspensión y concentración de iniciador ya que esto tiene importancia a nivel industrial. Se hace notar que estos resultados son comportamientos predichos por el modelo (extrapolaciones), y no se hizo algún ajuste formal para lograrlas. A continuación se detallan la comparación de estos resultados con la evidencia experimental.

a) Variables de operación

En los procesos de polimerización por suspensión que se realizan en la industria, las variables que usualmente se seleccionan como variables de proceso son las siguientes:

a) N , velocidad angular o frecuencia del agitador. Esta variable es fácil de modificar, ya que depende de medios externos únicamente. Su influencia modifica la cantidad de energía disponible en el interior del tanque para la ruptura y coalescencia de las gotas.

En una sola corrida de operación es posible el incremento o disminución de dicha variable una o varias veces para modificar el campo hidrodinámico en el interior del tanque.

b) ϕ , fracción volumétrica de la fase dispersa. Usualmente esta variable se establece al principio de la operación y es posible decrementarla indirectamente agregando fase continua.

c) C_s , concentración molar de agente de suspensión. Esta variable es de suma importancia en este tipo de polimerización, ya que el agente de suspensión modifica las características fisicoquímicas de la interfase líquido-líquido. Su presencia modifica las frecuencias de rompimiento y especialmente de coalescencia. Originalmente se agregó para prevenir la

"Coalescencia incontrolable" y la consecuente interrupción de la polimerización. Posteriormente se ha usado para regular la evolución de tamaño de gotas en el curso de la polimerización. La forma en que se agrega puede ser al inicio de la polimerización o dosificado conforme procede la reacción; sólo puede ser incrementada.

d) C_i , concentración molar del iniciador. Las variables N , ϕ , C_s controlan esencialmente la dinámica de las partículas la cual es importante para evitar el paro del proceso y para regular el terminado de las partículas de polímero. En cambio, como toda polimerización, el iniciador controla la distribución de pesos moleculares y ya que la cinética se halla desacoplada a la dinámica de partículas no es afectada por la dinámica de partículas en el tanque. Por otra parte, el iniciador afecta la conversión del polímero y por tanto la viscosidad de la fase dispersa, fenómeno que influye directamente en la dinámica de partículas. El iniciador puede agregarse al principio o paulatinamente durante el transcurso de la polimerización.

En vista de la importancia que las variables anteriores tienen en la polimerización en suspensión, se realizó un estudio de el impacto de cada una de ellas en la evolución de las distribuciones de tamaño de gotas con el tiempo. Las variaciones con N , ϕ y C_s se simularon usando la cinética a partir de los datos experimentales de Konno *et al* [1982] mientras que las variaciones en C_i se simularon usando la cinética propuesta por Chiu *et al* [1983] y los datos de Vivaldo [1989].

Se hace notar que existe discrepancia entre los datos cinéticos experimentales [Konno *et al*, 1982] respecto a los simulados para las mismas condiciones de operación [Vivaldo, 1989]. Esta incongruencia se debe a:

- a) La adición de o-xileno como solvente en el caso experimental.
- b) El posible uso de algunos estabilizadores o agentes de transferencia no mencionados en el artículo por ser considerados secreto industrial.
- c) El ajuste de las constantes cinéticas hecho por Vivaldo [1989] se realizó a 60°C pero el modelo cinético no se verificó a 70°C, aunque poseen funcionalidad respecto a la temperatura.

b) Resultados de las simulaciones.

a) Efecto de la fracción volumétrica de fase dispersa

La fig. 6.4 muestra la sensibilidad, en la evolución del diámetro Sauter con respecto al tiempo, ante cambios de ϕ (fracción volumen de fase dispersa), los puntos muestran los valores experimentales reportados por Konno *et al* [1982] mientras que las líneas continuas representan las simulaciones correspondientes. Como se observa la tendencia cualitativa es correcta (un aumento de la fase dispersa aumenta la probabilidad de

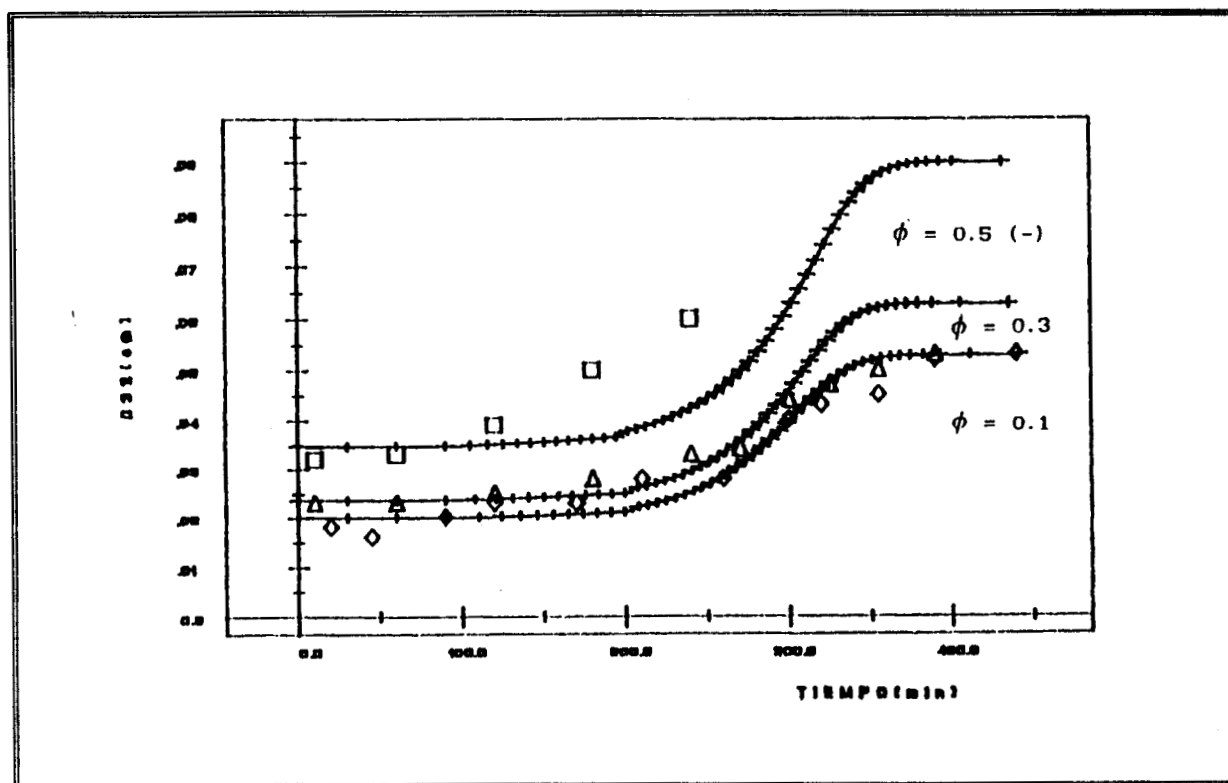


fig. 6.4 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo para tres fracciones de fase dispersa ϕ ($N = 4.0$ rps, $C_s = 1.0$ gr/lt y $C_i = 0.05$ mol-gr/lt).

coalescencia en mayor proporción que la de ruptura), cuantitativamente, el modelo predice la zona inicial para todos los casos, la zona de adhesión solo para ϕ de .1 y .2 y la terminal solo para $\phi = .1$. En la zona terminal

para $\phi = .5$, lo que experimentalmente se muestra como coalescencia incontrolable (crecimiento irrestricto con el tiempo), teóricamente es una curva continua y sigmoideal con un PIP muy alto. El tiempo para llegar al punto de identificación parece no afectarse respecto el valor de ϕ , pues coincidió para los valores de ϕ evaluados. Para $\phi = .1$ y $.2$ los valores de los D32 en el PIP coinciden experimentalmente, mientras que en la simulación resultaron diferentes en $.01$ cm. Se piensa que estos efectos se deban a la adición de estabilizantes no reportados por Konno et al (1982), que modifican la respuesta del sistema ante cambios de ϕ .

b) Efecto de la frecuencia de agitación

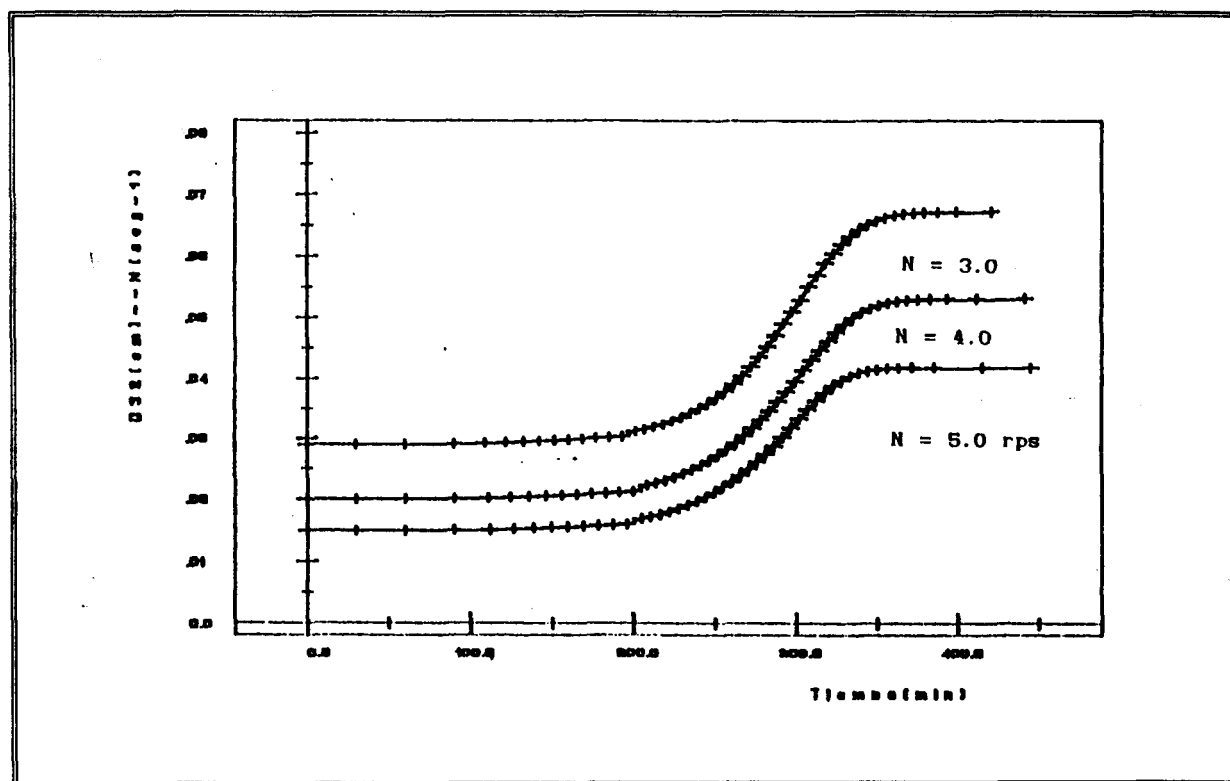


fig. 6.5 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo para tres frecuencias de agitación N (rps). ($\phi = 0.1$, $C_s = 1.0$ gr/lt y $C_i = 0.05$ mol-gr/lt).

La tendencia mostrada en la fig. 6.5 está cualitativamente correcta para las condiciones de operación establecidas (especialmente la baja

fracción de fase dispersa). Se observa que un aumento de la frecuencia de agitación baja las curvas sigmoidales. Dicho comportamiento se explica en base a que a altas frecuencias de agitación, la probabilidad de ruptura aumenta ya que el campo de esfuerzos turbulentos se hace mas intenso en todo el volumen del reactor. En contraste, no se favorece la coalescencia ya que la baja fracción de fase dispersa induce una baja probabilidad de choque entre gotas, por consiguiente las curvas deben bajar. Este tipo de comportamiento se ha observado experimentalmente [Konno *et al*, 1977], y es típico de las bajas fracciones de fase dispersa. Como se verá mas adelante las altas fracciones de fase dispersa causan inversión de las curvas.

c) Efecto de la concentración de agente de suspensión

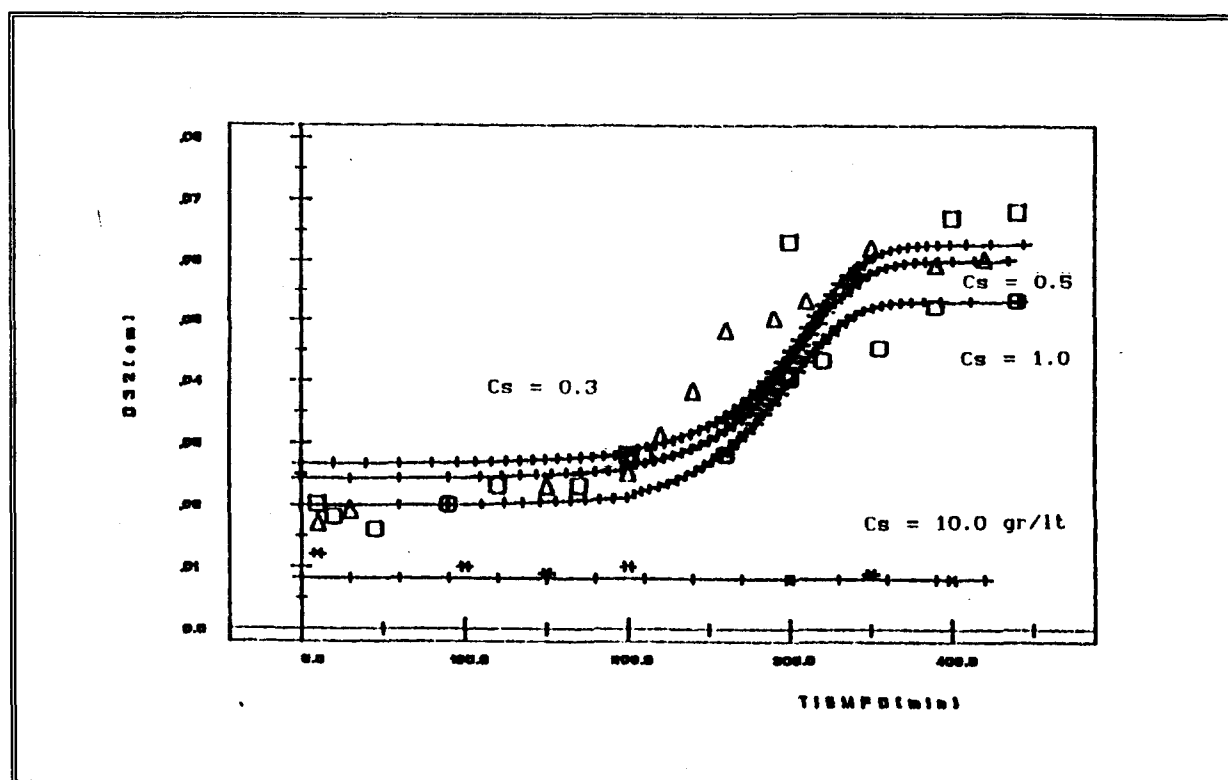


fig. 6.6 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo para cuatro concentraciones de agente de suspensión: C_s (gr/lt). ($\phi = 0.1$, $N = 4.0$ rps y $C_i = 0.05$ mol-gr/lt).

La fig. 6.6 muestra un adecuado comportamiento cualitativo del modelo

en las tres zonas mencionadas, una mayor concentración de agente de suspensión mueve las curvas hacia abajo. Este comportamiento puede explicarse en base a que una mayor concentración de agente de suspensión modifica las propiedades reológicas y termodinámicas de la interfase (y de la región cercana a la interfase); por ejemplo se abate la tensión interfacial lo cual inhibe la coalescencia provocando un decaimiento de el diámetro sauter. Cuantitativamente el error medio es de .005 cm respecto a las curvas experimentales y en general la predicción del punto de identificación es buena (excepto a $C_s = 0.3$). La curva inferior coincide con los datos experimentales.

Las deficiencias en la predicción cuantitativa se pueden explicar en base a la falta de datos adicionales acerca de las características fisicoquímicas del APV tales como su grado de polimerización y el pH de operación [Konno et al, 1982], los cuales no fueron tomados en cuenta en el modelo.

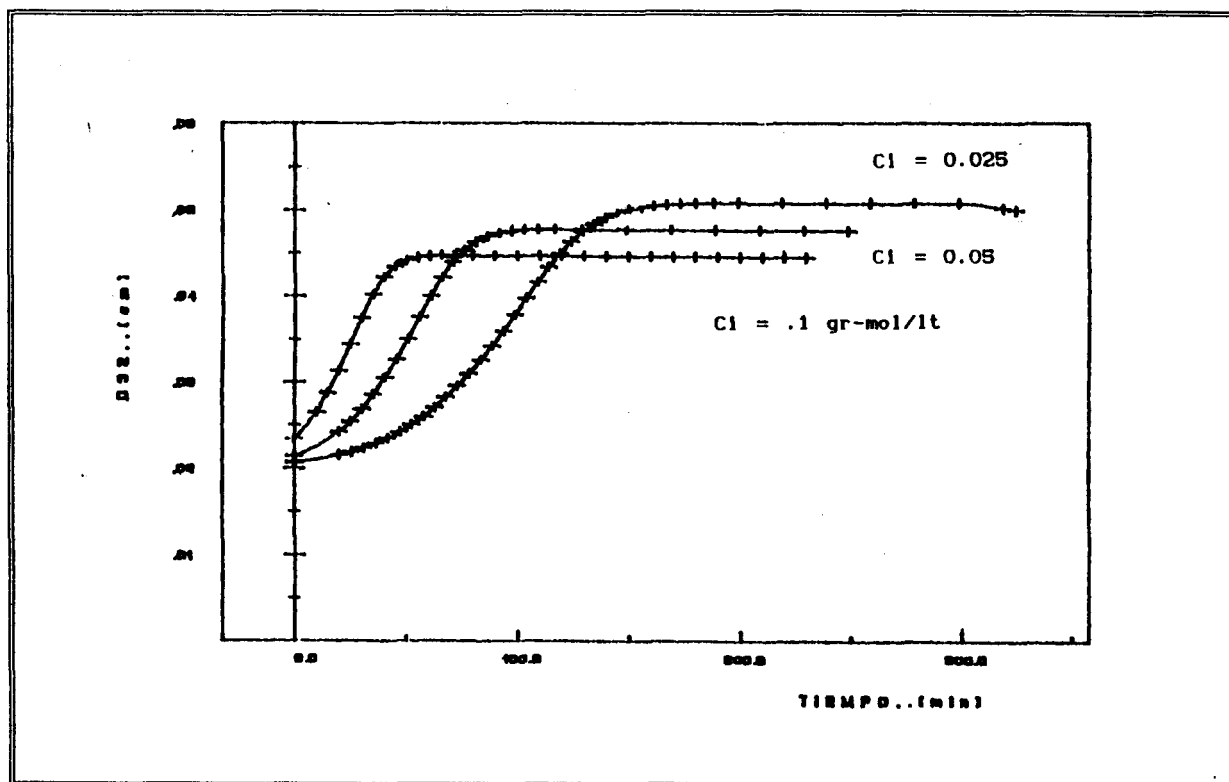


fig. 6.7 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo para tres concentraciones de iniciador: C_i (mol-gr/lt). ($\phi = 0.1$, $N = 4.0$ rps y $C_s = 1.0$ gr/lt).

d) Efecto de la concentración del iniciador

Aquí se estudia el efecto de la concentración de iniciador; con este propósito simulamos la evolución de la cinética de la polimerización mediante el modelo sugerido por Chiu *et al.* (1983) usando datos de Vivaldo (1989). La fig 6.7 muestra la evolución del D32 para tres condiciones de iniciador: 0.1, 0.05 y 0.025 mol-gr/lit.

Como se observa, la tendencia cualitativa que se obtuvo en la simulación (fig 6.7) es la correcta. El PIP varía en forma inversamente proporcional a la concentración de iniciador; en otras palabras para 0.1 mol-gr/lit el PIP se alcanza a los 40 min con un D32 de 0.045 cm, mientras que para 0.025 mol-gr/lit el PIP se alcanza en 150 min con un D32 de 0.052.

Esto se puede explicar de la siguiente manera: un incremento en la concentración de iniciador acelera el cambio en la viscosidad del polímero ya que el efecto Trommsdorf ocurre mas pronto. Esto puede verse como un decremento en el tiempo característico de deformación viscosa mientras que los tiempos característicos de ruptura y coalescencia son esencialmente constantes. En otras palabras, la viscosidad del polímero cambia mas rápido que las capacidades de relajación de la ruptura y la coalescencia; en consecuencia, la última etapa de la polimerización es alcanzada tan rápidamente que no permite la evolución total de la DSD.

6.3 SIMULACION DE COMPORTAMIENTOS OBSERVADOS EN OPERACIONES INDUSTRIALES

a) Coalescencia Incontrolable

Uno de los problemas que se presentan en la industria cuando se realiza la polimerización en suspensión se refiere a la "Coalescencia Catastrófica". Este término designa al predominio de la coalescencia sobre la ruptura de gotas lo que genera distribuciones $f(x,t)$ que evolucionan ampliándose en la dirección de las gotas mayores. En el diagrama D32 vs t este efecto se observa como una curva monótona creciente.

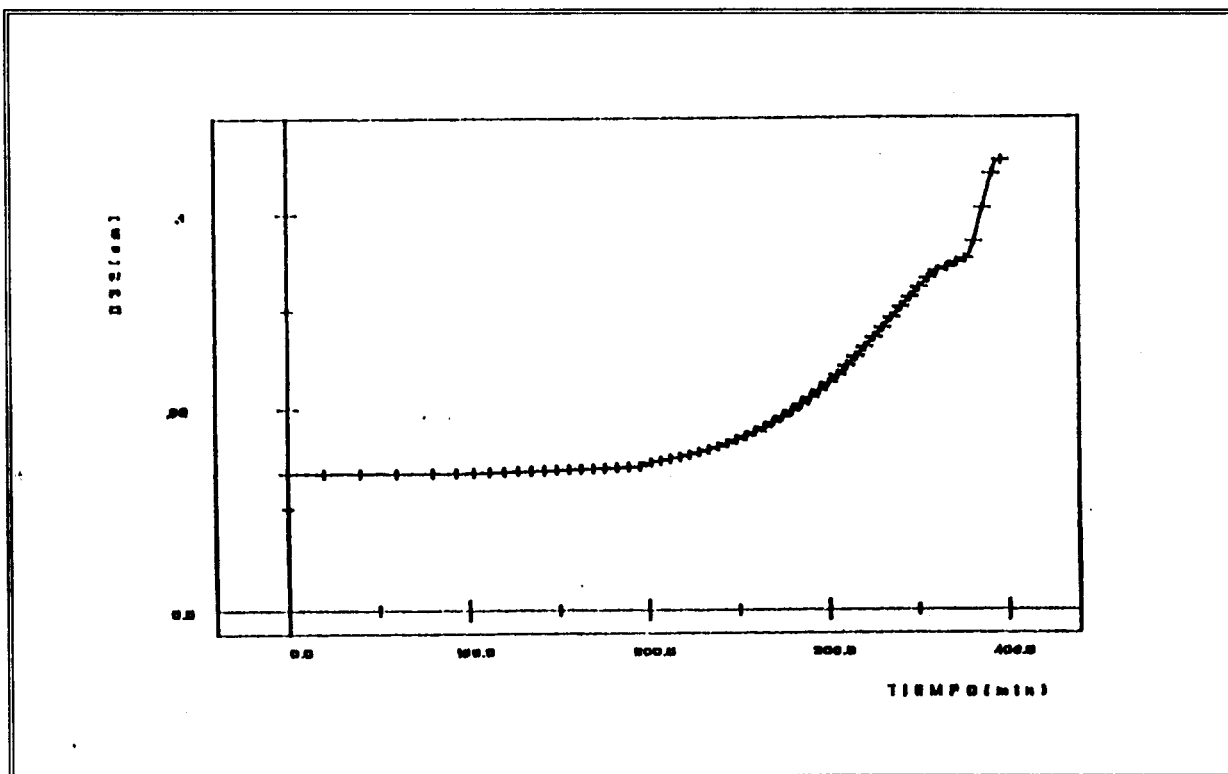


fig. 6.8 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo cuando ocurre coalescencia incontrolable. ($\phi = 0.7$, $C_s = .01$ gr/lt, $N = 6$ rps, $C_i = .05$ mol/lt).

Las causas de tal efecto son:

1. Un aumento de la viscosidad, lo que disminuye la ruptura de gotas.
2. La aparición de ciertos efectos de adherencia a determinadas conversiones, lo que favorece a la coalescencia de gotas.

En el ámbito de las variables de operación, dicho efecto se origina debido a una o la combinación de las siguientes condiciones:

1. Una fracción volumétrica alta (ϕ) de fase dispersa, lo que aumenta la probabilidad de choque entre gotas y disminuye la probabilidad de rompimiento.
2. Una frecuencia de agitación alta (N), lo que favorece tanto a la ruptura como a la coalescencia (debido a la alta ϕ).
3. Una baja concentración de agente de suspensión (C_s). El agente de suspensión altera las propiedades reológicas y termodinámicas de la interface de las gotas evitando la coalescencia de gotas. Si se disminuye

su concentración la coalescencia se incrementa.

La fig.6.8 muestra un ejemplo de este efecto a condiciones críticas de operación. La curva es monótona creciente y no posee PIP lo que implica que experimentalmente se obtendrá una separación de fases como resultado final de la polimerización.

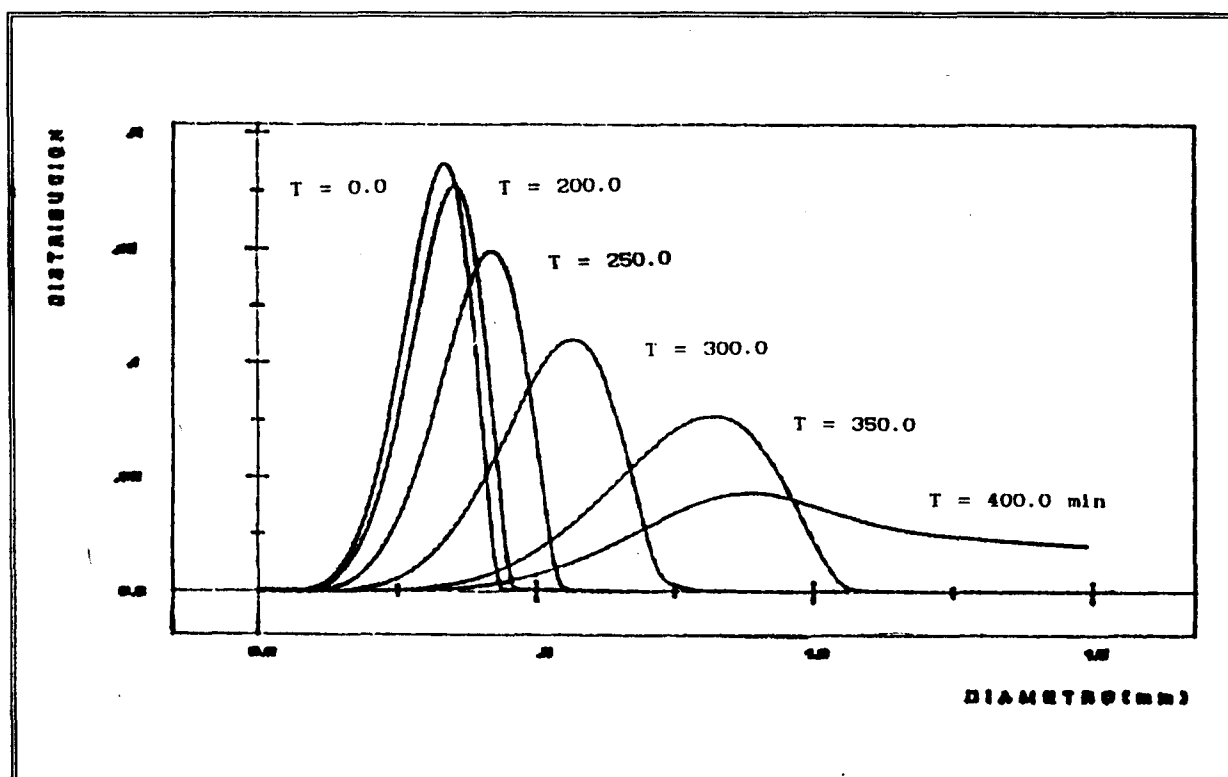


fig. 6.9 Evolución de la DTP con el tiempo cuando ocurre coalescencia incontrolable. ($\phi = 0.7$, $C_s = .01$ gr/lt, $N = 6$ rps, $I = .05$ mol/lt).

En la fig. 6.9 se muestra el comportamiento de las DTP correspondiente. Las DTP evolucionan en le tiempo a la derecha, lo que implica un aumento en los diámetros de partículas hasta valores del orden de 1.5 cm (experimentalmente aún mayores).

b) Inversión de la curva de agitación

La fig. 6.10 muestra un comportamiento diferente a los discutidos con anterioridad, pero que experimentalmente ha sido observado [González, 1989] a altas fracciones de fase dispersa, el entrecruzamiento de curvas. En

otras palabras, durante la etapa inicial de la polimerización, un incremento en la frecuencia de agitación causa una disminución del D_{32} ; al final de la polimerización un incremento en el nivel de agitación se refleja en un incremento del D_{32} existiendo durante la etapa de adherencia un intervalo de "inversión" de las curvas. El efecto mostrado en la fig. 6.10 se logró usando $\phi = .6$, $C_s = 2$. gr/lt, $C_i = .05$ mol-gr/lt y usando las frecuencias de agitación N de 3., 4. y 5. rps.

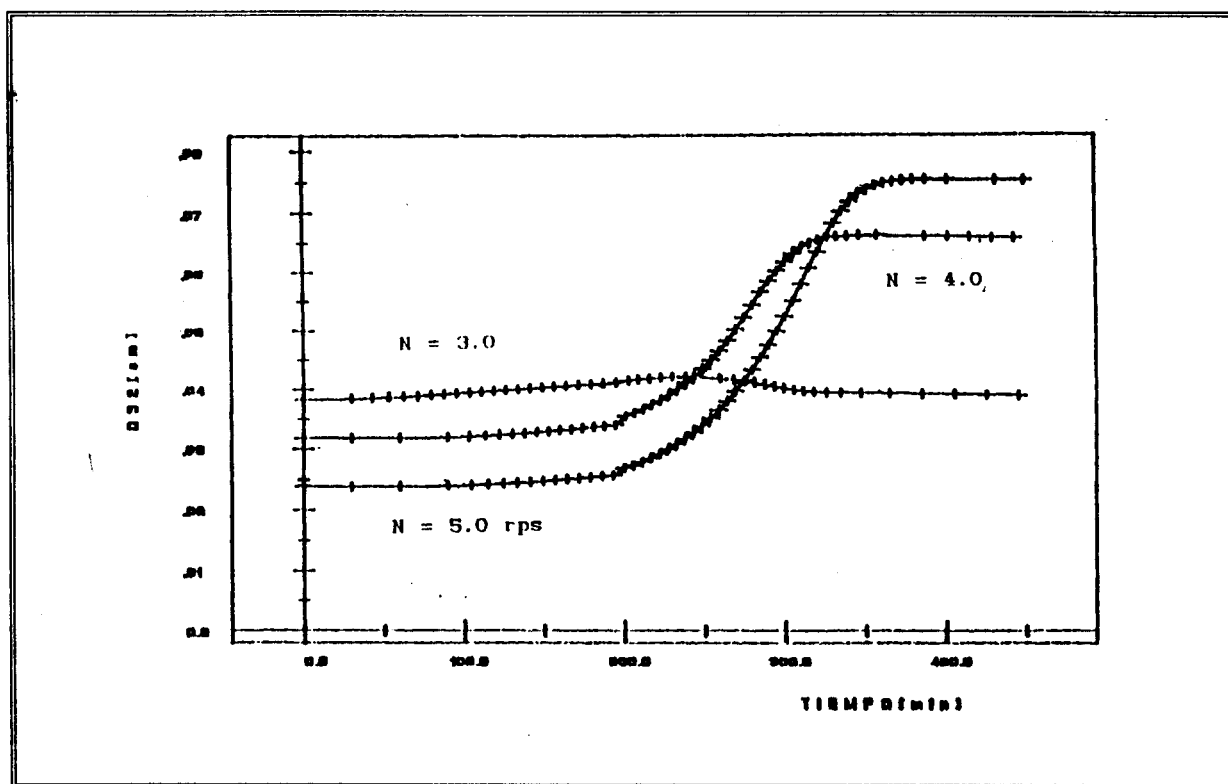


fig. 6.10 Evolución del Diámetro Sauter con el tiempo para $\phi = .6$, $C_s = 2$. gr/lt y tres frecuencias de agitación ($N = 3., 4.$ y $5.$ rps).

La explicación de este fenómeno radica en que: Para altas ϕ (~ 0.7), durante la etapa inicial (a bajas viscosidades) el mecanismo dominante es la ruptura de gotas. En contraste, a viscosidad elevada (etapas intermedia y final), la alta fracción de fase dispersa, fuerza a la coalescencia a ser el mecanismo dominante y por tanto la tendencia de las mismas depende de la velocidad de agitación.

Si esta velocidad es baja ($N = 3$ rps), en la etapa en que ocurre el

efecto gel (cuando la viscosidad se incrementa bruscamente), la energía del campo turbulento es baja y las fluctuaciones turbulentas no tienen la suficiente energía ni duran el tiempo suficiente para que las colisiones entre gotas terminen en eventos de coalescencia.

En cambio, a altas velocidades de agitación ($N = 5$ rps), la energía suministrada es lo suficientemente alta para que las colisiones resulten en coalescencia de gotas.

c) Efecto de la adición de agente de suspensión en diferentes estadios de la polimerización.

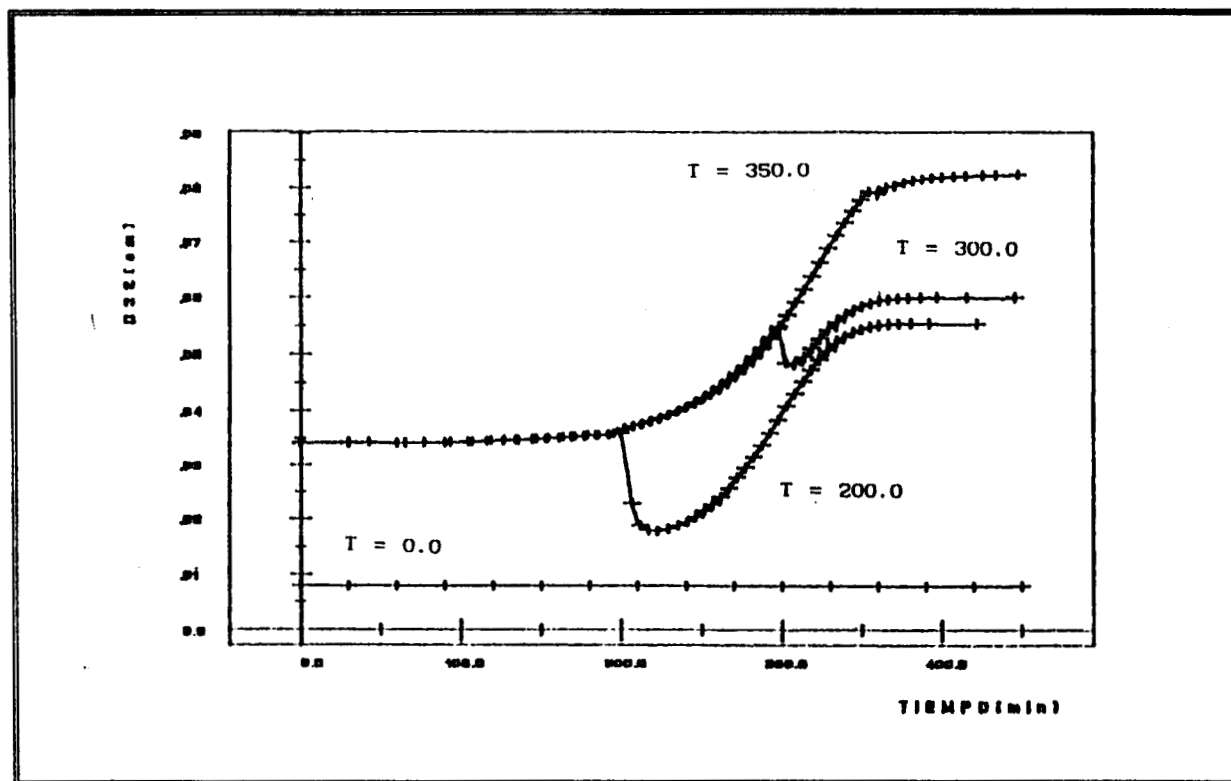


fig. 6.11 Efecto de la adición de agente de suspensión (APV) a diferentes tiempos de polimerización sobre la evolución del D32. 1) Sin agente de suspensión. 2) Adición del APV a los 300 min de polimerización. 3) Adición de APV a los 200 min de polimerización 4) Adición de APV al inicio de la polimerización. Parámetros de operación: $N = 5$ rps, $C_s = 8$ gr/lt, $\phi = .5$ y $C_i = .05$ mol/lt.

Como se mencionó en la sección 6.2 c), la adición de agente de suspensión disminuye la frecuencia de coalescencia. Para observar la importancia de este fenómeno a diferentes tiempos de polimerización se elaboró la fig. 6.11 la cual muestra cuatro simulaciones.

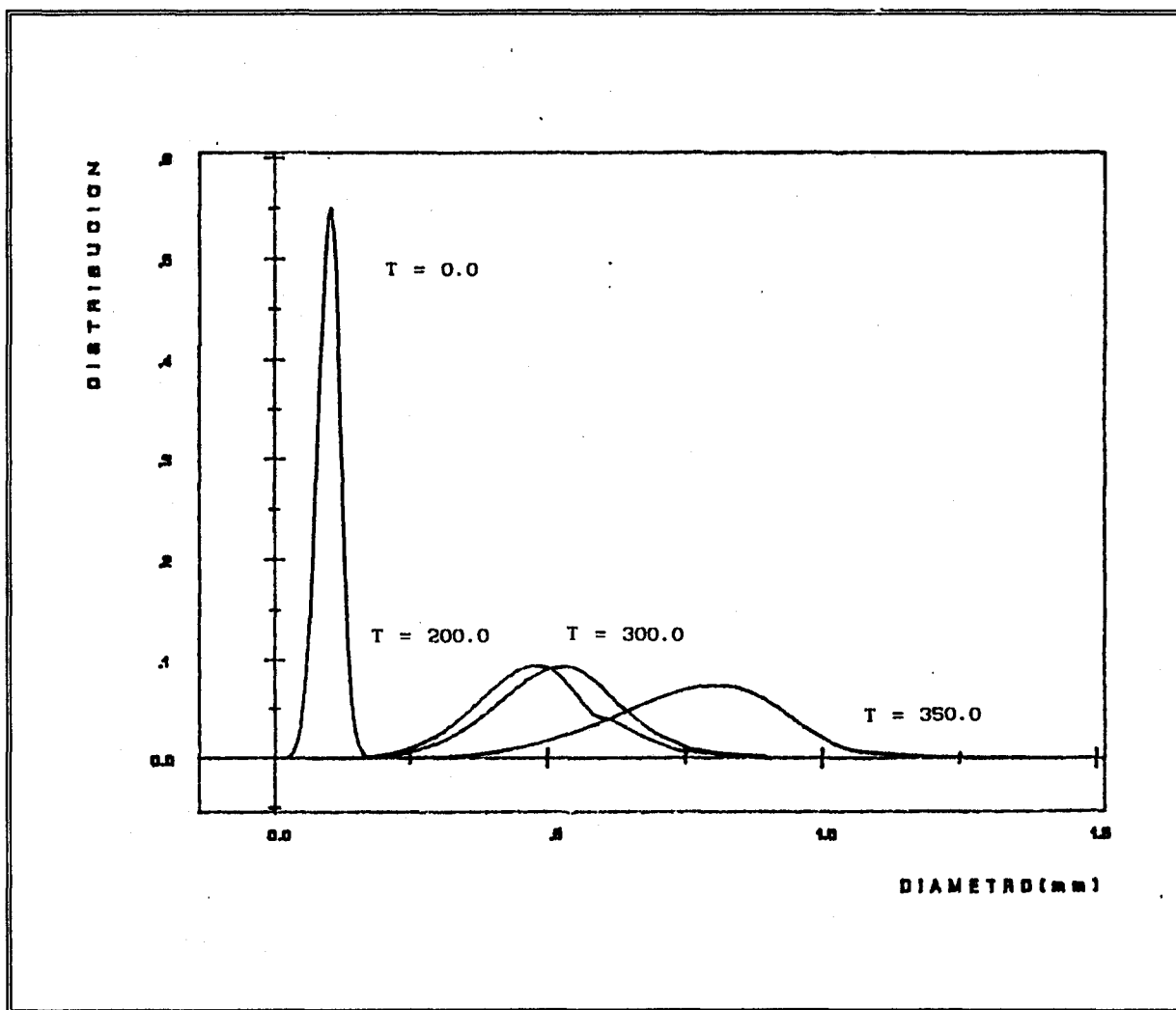


fig. 6.12 Efecto de la adición de agente de suspensión (APV) a diferentes tiempos de polimerización sobre la DTP final. 1) Sin agente de suspensión. 2) Adición del APV a los 300 min de polimerización. 3) Adición de APV a los 200 min de polimerización 4) Adición de APV al inicio de la polimerización. Parámetros de operación: $N = 5$ rps, $C_s = 8$ gr/lt, $\phi = .5$ y $C_i = .05$ mol/lt.

En la fig. 6.12 se muestran las DTP al final de la polimerización ($t = 400$ min) en donde se puede observar que la adición de APV a diferentes etapas del proceso modifica no solo la media de la distribución sino que también su varianza. En otras palabras, si se agrega el agente de suspensión a menor tiempo de reacción, la DTP tiene menor media y menor varianza. El límite superior es el proceso sin agente de suspensión y el límite inferior es el proceso con exceso de agente de suspensión.

6.4 CONCLUSIONES.

Aunque se poseen las herramientas numéricas que permiten la solución de problemas matemáticos como un balance de población, el problema existente en la simulación de la evolución de la DTP de un reactor de polimerización en suspensión es la falta de modelos que describan fielmente tanto la ruptura como la coalescencia de gotas. El número de modelos que se pueden idear es infinito, pero solo aquellos modelos cuyos resultados estén completamente de acuerdo con los resultados experimentales serán dignos de tomarse en cuenta. En este sentido, existe una importante limitación al desarrollo de mejores modelos; el avance en la conceptualización de los sistemas físicos estudiados, lo cual se da solo con el avance del trabajo experimental en el campo. En nuestro caso, podemos catalogar al modelo propuesto como el primer intento de modelar la evolución de la DTP en un reactor de polimerización de suspensión mediante el empleo de balances de población en forma integral incorporando todas las variables de operación del reactor con la estructura física suficiente para que las soluciones sean consistentes con la evidencia experimental.

La metodología empleada tanto en el planteamiento del modelo como en la solución de los problemas matemáticos probó ser la adecuada ya que los resultados son consistentes, muchas veces también en forma cuantitativa.

Contribuciones

Sobre la polimerización en suspensión, se ha logrado tanto su

conceptualización , como la generación de modelos fenomenológicos que describen la ruptura y coalescencia de gotas durante el proceso. Tales modelos incorporan el comportamiento viscoelástico del polímero usando una ecuación constitutiva simple. Además, se ha implementado una técnica numérica poderosa de solución de la ecuación integrodiferencial del balance de población para la DTP en estado transitorio mediante el empleo de la colocación nodal en trazadores cúbicos..

Respecto a los resultados obtenidos en la simulación del proceso para obtener las DTP.

1. El modelo numérico permite simular los datos experimentales sobre la evolución del D32 con el tiempo en el horizonte completo de polimerización (las tres zonas: inicial, de adherencia y final), suministrando además la DTP en cada instante.

2. Dicho modelo permite hacer predicciones sobre el comportamiento del sistema ante diferentes juegos de valores en las variables de operación.

3. El modelo desarrollado es capaz de simular el comportamiento del sistema para situaciones que se encuentran comunmente en la industria y que por lo tanto son de gran interés tales como:

- a) Determinación del PIP.
- b) Aproximación a la coalescencia incontrolable.
- c) Inversión de las curvas de la gráfica D32 vs t ante cambios en el nivel de agitación a altas fracciones de fase dispersa.

Conclusiones particulares

Como resultado de la simulación de la polimerización en suspensión mediante la solución de los balances de población usando los modelos propuestos para la ruptura y coalescencia, se ha llegado a las siguientes conclusiones.

1. La suposición de estado quasi-estacionario para la evolución de la DTP es adecuada para la etapa inicial del proceso, pero no para las etapas subsecuentes, especialmente durante la aparición del efecto gel.

2. La dinámica de la contracción tiene poca importancia en la evolución del D32. De hecho, este término en el balance de población

resulta de cierto modo redundante porque el efecto de la contracción del polímero ha sido incorporado también en la evolución de la densidad de la fase dispersa.

3. La solución de la ecuación integrodiferencial parcial (el balance de población) mediante la colocación nodal en trazadores cúbicos para la dependencia con el tamaño de gota, el método de Euler implícito para la dependencia con el tiempo y el método de Newton-Raphson para el sistema algebraico resultante demostró ser adecuado para nuestros propósitos.

4. El enfoque usado para modelar el efecto del agente suspensión en la ruptura y coalescencia de gotas demostró ser efectivo cualitativamente pero una mejor descripción de este efecto requiere de mas información, especialmente experimental acerca de la forma en que actúa dicho agente.

5. El efecto de la variación en las frecuencias de agitación depende de la fracción de fase dispersa que se emplee. Si es baja, una mayor frecuencia de agitación causa una disminución en los diámetros de las gotas. Si es alta (mas de 0.5), existe un fenómeno de inversión en las curvas de agitación de evolución del diámetro Sauter. En otras palabras, un incremento en las velocidades de agitación provoca una disminución en el diámetro de las gotas.

6. A condiciones extremas (altas frecuencias de agitación, alta fracción de fase dispersa y baja concentración de agente de suspensión), los diámetros de las partículas de polímero evolucionan aumentando en forma irrestricta (coalescencia incontrolable).

Cabe mencionar que las situaciones 5 y 6 se han hallado en la industria [González, 1989], lo que demuestra la consistencia del modelo propuesto.

Deficiencias

Aunado al éxito que los modelos tuvieron en la predicción de algunos comportamientos observados experimentalmente, se hallaron también ciertas deficiencias que es necesario mencionar como motivación para el trabajo que en el futuro se puede desarrollar en esta dirección.

En primer lugar, se recuerda que durante el curso de desarrollo de

toda ciencia, siempre se han encontrado diferentes alternativas en la solución de un problema. De estas, los ingenieros prefieren aquellas que tengan aplicación directa a la realidad, en contraste con otros científicos que buscan los modelos que tengan una justificación mas fundamental. En este punto debe recordarse que se empleó "un modelo" para la polimerización en suspensión y no "el modelo". Por lo cual en el futuro seguramente se desarrollarán otros modelos, deterministas y estocásticos, que incorporen los efectos de las variables de operación en otra forma, y con otros tipos de justificaciones teóricas. Además la investigación experimental en el campo influye en el desarrollo de los modelos.

Dentro de las deficiencias mas importantes se hallan las siguientes:

Las predicciones en la evolución del D32 para diferentes juegos de parámetros es correcta cualitativamente en todos los casos, y cuantitativamente en la mayoría de los mismos. Para que la simulación sea adecuada para todos los casos se requiere un ajuste de las constantes del modelo usando las DTP experimentales para todas las combinaciones en las variables de operación que se reporten.

Parte de la falta de exactitud en las predicciones anteriores también se deben a un modelo mas adecuado para las características viscoelásticas de la fase dispersa. De hecho existe otra forma de plantear las eficiencias de ruptura y coalescencia de gotas mediante el modelado de la deformación de las gotas y obteniendo criterios de ruptura en base a números de capilaridad en esta dirección se conocen los avances realizados por Acrivos y Lo [1978] sobre la modelación de la deformación de gotas newtonianas bajo diferentes campos de flujo.

La sensibilidad del modelo ante cambios en la concentración de agente de suspensión no es completamente satisfactoria (fig. 6.6), esto se atribuye por una parte a la sencillez del modelo usado para modelar la adsorción del agente de suspensión en la interfase agua-polímero y también a la falta de información experimental detallada acerca de las características fisicoquímicas del agente de suspensión tales como su grado de hidrólisis y su DPM, así como también de el pH de operación.

Futuro

Por otro lado, cabe destacar que el modelo aquí usado cumplió su objetivo; sin embargo, tiene sus limitaciones, las cuales son impuestas por la investigación experimental en el tema. Es necesario mencionar que existen factores que cobran más importancia en el modelado del problema que son dignos de tomar en cuenta. ; en especial, la referente a la influencia del agente de suspensión (de su concentración, de su peso molecular y de las condiciones de pH en que se trabaje y tipo de agente de suspensión [Winslow y Matreyek, 1954]).

El trabajo presente, junto con el de Valadez [1987], sólo constituyen una etapa en la investigación de los procesos de polimerización en suspensión, las posibles etapas siguientes son:

Etapas fundamentales:

Estudio experimental sobre el efecto del agente de suspensión en la fisicoquímica y la reología de las gotas en la polimerización en suspensión [García, 1990].

Modelos sobre la reología de la fase continua en la cercanía de la interfase polímero-agua en la polimerización en suspensión.

Modelos sobre la influencia del pH de la fase continua, del peso molecular promedio del APV, su concentración y la temperatura del sistema en la polimerización en suspensión.

Estudio sobre la dinámica de la DTP en la polimerización en suspensión ante cambios en algunas variables de operación tales como la frecuencia de agitación, la cantidad de agente de suspensión empleado y la fracción de fase continua.

Uso de criterios basados en números de capilaridad para el modelado de la polimerización en suspensión [Acrivos *et al*, 1978].

Simulación de un reactor de polimerización en suspensión no isotérmico.

Etapas de aplicación

Diseño de experimentos mediante simulación de la polimerización en suspensión.

Implementación de un esquema de control a un reactor de polimerización

en suspensión.

Simulación de la operación de una planta de polimerización en suspensión.

Estudio sobre la copolimerización en suspensión.

Modificación del programa actual para la simulación de la polimerización en emulsión.

BIBLIOGRAFIA

- Abrahamson J., Collision Rates of Small particles in a Vigorously Turbulent Field, *Chem, Eng. Sci.*, 30, 1371(1975).
- Acrivos A. & Lo T. S., Deformation and Breakup of a single slender drop in an extensional flow, *J. Fluid Mech.*, 86, 4, 641 (1978).
- Adamson A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 3th ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
- Aklonis J. J., MacKnight W. J. & Shen M., *Introduction to polymer viscoelasticity*, New York, Wiley-Interscience, 1972.
- Alvarez J., Comunicación personal, 1989 y 1990.
- Arai K, Konno M., Matunaga Y & Saito S., Effect of Dispersed-phase Viscosity on the Maximum Stable Drop Size for Breakup in Turbulent flow, *J. Chem. Engng. Japan*, 10, 4, 325 (1977).
- Bajpai R. K., Ramkrishna D. & Prokop A., A coalescence redispersion model for drop-size distributions in an agitated vessel, *Chem. Eng. Sci.*, 31, 913 (1976).
- Barber A. D. & Hartland S., The effects of Surface Viscosity on the Axisymmetric Drainage of Planar Liquid Films, *Canadian J. Chem. Eng.*, 54, 279 Aug (1976).
- Batchelor G. K., *An introduction to Fluid dynamics*, Cambridge Univ. Press, 1977.
- Biesemberger J.A. & Sebastian D.H., *Principles of Polymerization Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- Bird R.B., Armstrong R.C. & Hassager O., *Dynamics of Polymer Liquids Vol. 1 y 2*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- Burden R.I. & Faires J.D., *Análisis Numérico*, Ed. Interamericana, 1985.
- Calabrese R. V., Chang T. P. K. Dang P. T., Drop breakup in turbulent Stirred-Tank Contactors (I), *AIChE J.*, 32, 4, 657 (1986).
- Calabrese R. V., Wang T. C. Y., Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors (II), *AIChE J.*, 32, 4, 667 (1986).
- Calabrese R. V., Wang C. & Bryner N. P., Drop Breakup in turbulent Stirred-Tank Contactors (III), *AIChE J.*, 32, 4, 677 (1986).
- Chang D.H., *Rheology in polymer processing*, Academic Press. Inc., New York, 1976.
- Chen Y.D., Hahn P. S. & Slattery J. C., Coalescence Time for a Small Drop

or Bubble at a Fluid-Fluid Interface, *AIChE J.*, 30, 4, 622 (1984).

Chen C.C. & Nauman E.B., Verification of a Complex, Variable Viscosity Model for a Tubular Polymerization Reactor, *Chem. Engng. Sci.*, 44, 1, 179 (1989).

Chiu W.Y., Carrat G.M. & Soong D.S., A computer model for the gel effect in free-radical polymerization, *Macromolecules*, 16, 3, (1983).

Church J.M. & Shinnar R., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 6, 479 (1961).

Clark M. M., Drop breakup in a turbulent flow (I), *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 671 (1988).

Clark M. M., Drop breakup in a turbulent flow (II), *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 681 (1988).

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

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

Crank J., *Free and moving boundary problems*, Clearendon Press Oxford, 1984.

Das P.K., Kumar R. & Ramkrishna D., Coalescence of drops in stirred dispersion. A white noise model for coalescence., *Chem. Eng. Sci.*, 42, 2, 213 (1987).

De Boor C., *A practical Guide to Splines*, Springer-Verlag, 1978.

Delichatsios M. A. & Probstein R. F., The effect of Coalescence on the Average Drop Size in Liquid-Liquid Dispersions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 2, 134 (1976).

Doulaḥ M.S., An Effect of Hold-Up on Drop Sizes in Liquid-Liquid Dispersions, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 14, 2, 137 (1975).

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. XXIV, Interscience Publishers John Wiley & Sons, Inc., 1971.

Epstein B., Logarithmico-Normal Distribution in Breakage of solids, *Ind. & Eng. Chem.*, 40, 12, 2289 (1948).

Ferry J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3th ed, John Wiley & Sons, New York 1980.

Finlayson B.A., *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*, Academic Press, New York 1972.

Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, U.S.A., 1953.

Fox R. O. & Fan L. T., Application of the master equation to coalescence and dispersion phenomena, *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3, 655 (1988).

Friis N. & Hamielec A.E., *Principles of Polymer Reactor Design*, Course Notes, McMaster Univ., Hamilton, Ontario, Canada. (1975).

García E., Comunicación personal, 1990.

García E., *Tesis de maestría*, 1990. (en preparación).

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

González F., Comunicación Personal, 1990.

Hahn P. S. & Slattery J. C., Effects of Surface Viscosities on the Stability of Draining plane Parallel liquid Film as a Small Bubble Approaches a liquid-Gas Interface, *AIChE J.*, 31, 6, 950 (1985).

Hinze J.O., *Turbulence*, McGraw Hill Co., New York, 2nd Ed., 1959.

Holland F.A. & Chapman F.S. *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*, Reinhold Publishing Co., New York, 1966.

Hong P. O. & Lee J. M., Changes of the Average Drop Sizes during the Initial Period of Liquid-Liquid Dispersions in Agitated Vessels, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 868 (1985).

Horák D., Pelzbauer Z., Švec F. and Kálal J., The Influence of the Suspension Stabilizer on the Morphology of a Suspension Polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 3205 (1981).

Howarth W.J., Coalescence Drops in a Turbulent Flow Field, *Chem. Eng. Sci.*, 19, 33(1964).

Hui A.W. & Hamielec A.E., 1972, Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 749 (1972).

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

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

Ivanov I.B., Dimitrov D.S., Somasundaran P. & Jain R.K., Thinning of Films with Deformable Surfaces: Diffusion-controlled Surfactant Transfer, *Chem. Engng. Sci.*, 40, 1, 137 (1985).

Jaisinghani R. & Ray W. H., On the Dynamic Behavior of a class of Homogeneous Continuous Stirred Tank Polymerization Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 32, 811 (1977).

Jeon Y. M. & Lee . K., A Drop Population Balance Model for Mass Transfer in

- Liquid-Liquid Dispersion (I), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 2, 293 (1986).
- Konno M., Arai K. & Saito Sh., The Effect of Viscous and Inertial Forces on Drop Breakup in an Agitated Tank, *J. Chem. Eng. Japan.*, 10, 6, 475 (1982).
- Konno M., Matunaga Y., Arai K. & Saito Sh., Simulation Model for Breakup Process in an Agitated Tank, *J. Chem. Eng. Japan.*, 13, 1, 67 (1980).
- Konno M., Arai K. & Saito Sh., The Effect of Stabilizer on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension Polymerization of Styrene,, *J. Chem. Eng. Japan.*, 15, 2, 131 (1982).
- Konno M., Aoki M. & Saito Sh., Scale Effect on Breakup Process in Liquid-Liquid Agitated Tanks, *J. Chem Eng. Japan*, 16, 4, 312 (1983).
- Koshy A., Das T. R. & Kumar R., Effect of Surfactants on Drop Breakage in Turbulent Liquid Dispersions, *Chem, Eng. Sci.*, 43, 3, 649(1988).
- Koshy A., Kumar R. & Gandhi K.S., Effect of Drag-Reducing Agents on Drop Breakage in Stirred Dispersions, *Chem, Eng. Sci.*, 44, 10, 2113(1989).
- Koshy A., Kumar R. & Gandhi K.S., Breakage of Viscoelastic Drops in Turbulent Stirred Dispersions, *Chem, Eng. Sci.*, 43, 10, 2625(1988).
- Langisetty J. S. & Kumar R., Breakage of Viscous and Non- Newtonian drops in Stirred Dispersions, *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1,65 (1986).
- Lapidus L. & Amundson N.R., *Chemical reactor Theory. A review.*, Prentice Hall. Inc., 1977.
- Laso M., Steiner L. & Hartland S., Dynamic simulation of liquid-liquid agitated dispersions (I), *Chem, Eng. Sci.* 42, 10, 2429(1987).
- _____, Dynamic simulation of liquid-liquid agitated dispersions (II), *Chem, Eng. Sci.* 42, 10, 2437(1987).
- Lee J. M. & Soong Y., Effects of Surfactants on the Liquid-Liquid Dispersions in Agitated Vessels, *Ind. Chem. Eng. Process Des. Dev.*, 24, 118 (1985).
- Leng D.E. & Quarderer G.J., Drop Dispersion in Suspension Polymerization, *Chem. Engng. Commun.*, 14, 177 (1982).
- Levich V.G., *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
- Lin C. Y. & Slattery J. C., Thinning of a Liquid Film as a Small Drop or Bubble Approaches a Fluid-Fluid Interface, *AIChE J.*, 28, 5, 787 (1982).
- Lin C. Y. & Slattery J. C., Thinning of a Liquid Film as a Small Drop or Bubble Approaches a Solid Plane, *AIChE J.*, 28, 1, 148 (1982).
- Mashelkar R.A. & Soylu M., Adsorption in Mixed Surfactant-Polymeric Films: A Novel Phenomenon, *AIChE J.*, 30, 4, 688 (1984).

MacKay G. D. M. & Mason G., The Gravity Approach and Coalescence of Fluid Drops at Liquid Interfaces, Canadian J. Chem. Eng., Oct. (1963).

Michelsen & Villadesen, *Solution of differential equations by polynomial approximation*, Prentice Hall, 1983.

Narsimhan G., Nejjfelt G. & Ramkrishna D., Breakage Functions for Droplets in Agitated Liquid-Liquid Dispersions, 30, 3, 457 (1984).

Mihail R. & Straja S., A Theoretical Model Concerning Bubble Size Distributions, Chem. Eng. J., 33, 71 (1986).

Nielsen L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.

Nishikawa M., Okamoto Y., Hashimoto K. & Nagata S., Turbulence Energy Spectra in Baffled Mixing Vessels, J. Chem. Eng. Jap., 9, 6, 489 (1976).

Odian G., *Principles of polymerization*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1981.

Oldshue J.Y., Mechler D.O. and Grinell D.W., Fluid Mixing Variables in Suspension and Emulsion polymerization, Chem.Eng.Prog., May, 68 (1982).

Oldshue J.Y., *Fluid Mixing Technology*, McGraw-Hill, New York, 1983.

Parichay K. D. & Kumar R., Coalescence of Drops in Stirred Dispersion, Chem. Eng. Sci., 42, 2, 213 (1987).

Park . Y. & Blair L. M. ,The Effect of Coalescence on Drop Size Distribution in an Agitated Liquid-Liquid Dispersion, Chem. Eng. Sci., 30, 1057 (1975).

Plaček J. & Tavlarides L. L., Turbulent Flow in Stirred Tanks (I), AIChE J., 31, 7, 1113 (1985).

_____, Smith G. W. & Fort, Turbulent Flow in Stirred Tanks (II), AIChE J., 32, 11, 1771 (1986).

Platzer R., Design of continuous and batch Polymerization Processes, Ind. & Eng. Chem, 62, 1, 6 (1970).

Rallison J. M., The Deformation of Small Viscous Drops and Bubbles in Shear Flows, Ann. Rev. Fluid Mech., 16, 45 (1984).

Ramkrishna D., Drop Breakage in Agitated Liquid-Liquid Dispersions, Chem. Eng. Sci., 29, 987 (1974).

Ramkrishna D., The Status of Population Balances, Rev. Chem. Eng., 3, 1, 50 (1985).

Randolph A.D., A population balance for countable entities, The Canadian J. of Chem. Engng., 280 (Dic, 1964).

_____, Effect of Crystal Breakage on Crystal size Distribution in a Mixed Suspension Crystallizer, *Ind. & Eng. Chem. fundam.*, 8, 58 (1969)

Ray W.H. & Laurence R.L., Polymerization Reaction Engineering, *Chemical Reactor Theory. A review.*, Lapidus L. & Amundson N.R. editores, Prentice Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 1977.

Roe Ch. P., Surface Chemistry Aspects of Emulsion Polymerization, *Ind. & Eng. Chem.*, 60, 9, 21 (1968)

Rosen M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, 1978.

Ross S. L., Verkhoff F. H. & Curl R. L., Droplet Breakage and Coalescence Processes in an Agitated Dispersion (II), *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17, 2, 101 (1978).

Saldívar E., *Elemento Finito con Malla Adaptable en el Modelado de Sistemas de Polimerización*, Tesis de maestría, U.N.A.M., México D.F., 1986.

Schildknecht C.E. & Skeist I., Polymerization Processes, *High Polymers*, XXIX, John Wiley & Sons, N.Y., (1977)

Schuler H. & Suzhen Z., Real-time estimation of the chain length distribution in a Polymerization Reactor, *Chem. Eng. Sci.* 40, 10, 1891 (1985).

Shinnar R. & Church M., Predicting Particle Size in Agitated Dispersions, *Ind. & Eng. Chem.*, 52, 3, 253 (1960).

_____, On The Behavior of Liquid Dispersions in Mixing Vessels, *J. Fluid. Mech.*, 10, 259 (1961).

Sing P. N. & Ramkrishna D D., Solution of population balance equations by MWR, *Comp. & Eng. Chem.*, 1, 23 (1977)

Stamatoudis M. & Tavlarides L. L., Effect of Continuous-Phase Viscosity on the Drop Sizes of Liquid-Liquid Dispersions in Agitated Vessels, *Ind. Eng. Chem Process Des. Dev.*, 24, 1175 (1985).

Sullivan D. M. & Lindsay E. E., An Approach to Charactering Agitation by Dispersion Particle Size, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1, 2, 87 (1962).

Tavlarides L. L. & Stamatoudis M., The analysis of interphase reactions and mass transfer in liquid-liquid dispersions, *Adv. Chem. Ing.*, 11, 199 (1981)

Tirrell M., *Polymerization Engineering*, Course Notes Univ. Minnesota, 1985.

Tirrell M., Galvan R. & Laurence R.L., Polymerization Reactors, *Chemical Reaction and Reactor Engineering* ed: Carberry J.J. & Varma A., Marcel Dekker, Inc. (1987).

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

Valentas K.J., Bilous O. & Amundson N. R., Analysis of breakage in dispersed phase systems, Ind. & Eng. Chem. fundam., 5, 2 533 (1966).

_____ & Amundson N. R., Breakage and coalescence in dispersed phase systems, Ind & Eng. Chem. fundam., 5, 4, 533 (1966)

Verhoff F. H., Ross S. L. & Curl R. L., Breakage and Coalescence Processes in an Agitated Dispersion., Ind. Eng. Chem., Fundam., 16, 3, 371 (1977).

Villadsen J.V. & Michelsen M.L., *Solution of differential equation models by polynomial approximation*, Prentice Hall Inc., U.S.A., 1978.

Vivaldo E., *Simulación del proceso de polimerización de estireno vía suspensión*, Tesis de licenciatura, U.N.A.M., México D.F., 1989.

Walter J.F. Blanch H. W., Bubble Break-up in gas-Liquid Bioreactors: Break-up in Turbulent Flows, Chem. Eng. J., 32, b7 (1986).

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

Winslow F. H. & Matreyek W., Particle Size in Suspension Polymerization, Ind. & Eng Chem., 43, 5, 1108 (1951).

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

APENDICE 1.

EL BALANCE DE POBLACION COMO UN PROBLEMA DE FRONTERA MOVIL.

DETALLES ALGEBRAICOS

La ecuación integrodiferencial con variables originales es (ec.3.5 o i.1):

$$\frac{\partial}{\partial t}[v(t)N(t)f(x,t)] = - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}[v(t)r(x,t)N(t)f(x,t)]}_{\text{expansion}} +$$
$$\underbrace{\int_x^L v(t)g(y,t)\nu(y)\beta(y,x)Nf(y,t) dy}_{\text{acumulacion}} - v(t)g(x,t)Nf(x,t) +$$
$$\underbrace{\int_0^{x/2} v(t)\kappa(x-y,y,t)Nf(x-y,t)Nf(y,t) dy}_{\text{coalescencia}} - \underbrace{\int_0^L v(t)\kappa(x,y,t)Nf(x,t)Nf(y,t) dy}_{\text{rompimiento}}$$
$$(3.6)$$

Con las siguientes condiciones:

$$\text{inicial:} \quad t = 0 \quad f(x,t) = f_0(x) \quad (3.7a)$$

$$\text{frontera:} \quad x = 0 \quad f(x, t) = 0 \quad (3.7b)$$

normalización: $\int_0^L f(y,t) dy = 1-\epsilon$ (3.7c)

con $\epsilon = 0.005$. Donde $N(t)$ se calcula mediante:

$$N(t) = \frac{\phi}{1-\phi} \left[\int_0^L y f(y, t) dy \right]^{-1} \quad (3.8)$$

En donde $v(t)$, el volúmen de la fase continua es constante.

Se hizo una normalización del dominio de solución mediante un cambio de variable definiendo:

$$\xi(x,t) = x/L(t) \quad \& \quad \xi' = y/L \quad (i.1a)$$

$$f(\xi, t) = f(x, t) \quad (\text{i.1b})$$

Usando la regla de la cadena, la derivada temporal de f queda como:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} [f(\xi, t)] + \frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi, t) \left[-\frac{\xi}{L} \frac{dL}{dt} \right] \quad (1.2)$$

y la derivada espacial como

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x, t) = \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi, t) \quad (1.3)$$

después de sustituir, los términos diferenciales de la ecuación 1.1

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial}{\partial t} [N(t)f(x, t)] - \frac{\partial}{\partial x} [r(x, t)N(t)f(x, t)] = \\ & -N(t) \frac{\partial}{\partial t} f(x, t) - f(x, t) \frac{\partial}{\partial t} N(t) - N \left[r(x, t) \frac{\partial}{\partial x} f(x, t) + f(x, t) \frac{\partial}{\partial x} r(x, t) \right] \end{aligned} \quad (1.4)$$

quedan como:

$$-N(t) \frac{\partial}{\partial t} f(\xi, t) - f(\xi, t) \frac{\partial}{\partial t} N(t) + \frac{N}{L} \left[\xi \frac{dL}{dt} - r(\xi L, t) \right] \frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi, t) - \frac{N}{L} f(\xi, t) \frac{\partial}{\partial \xi} r(\xi L, t)$$

por tanto la ecuación 3.5 queda como:

$$\begin{aligned} 0 &= -N(t) \frac{\partial}{\partial t} f(\xi, t) - f(\xi, t) \frac{\partial}{\partial t} N(t) \\ & \quad \text{acumulacion} \\ & \quad + \frac{N}{L} \left[\xi \frac{dL}{dt} - r(\xi L, t) \right] \frac{\partial}{\partial \xi} f(\xi, t) - \frac{N}{L} f(\xi, t) \frac{\partial}{\partial \xi} r(\xi L, t) \\ & \quad \text{"conveccion"} \\ & \quad \text{expansion} \\ & \quad + N \left[\int_{\xi}^1 g(\xi' L, t) \nu \beta(\xi', \xi) f(\xi', t) d\xi' - g(\xi L, t) f(\xi, t) \right] \\ & \quad \text{rompimiento} \\ & \quad \text{coalescencia} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Con las siguientes condiciones:

$$\text{inicial:} \quad t = 0 \quad f(\xi, t) = f_0(\xi) \quad (3.13a)$$

$$\text{frontera:} \quad \xi = 0 \quad f(\xi, t) = 0 \quad (3.13b)$$

$$\text{normalización:} \quad (3.13c)$$

$$L \int_0^1 f(\xi', t) d\xi' = 1 - \epsilon$$

La ecuación 3.7 se transforma en:

$$N(t) = \frac{\phi}{1-\phi} \left[L^2 \int_0^1 \xi f(\xi, t) d\xi \right]^{-1} \quad (3.14)$$

Se puede observar que ha aparecido en la ecuación integrodiferencial un término "convectivo", que describe la evolución de la frontera del dominio en el tiempo.

APENDICE 2.

MODELO NEWTONIANO PARA LA DEFORMACION DE GOTAS

A continuación se desarrolla una expresión para la energía requerida durante el proceso de deformación de una gota. Se usa el modelo newtoniano como ecuación constitutiva para representar la reología de la gota.

Considere un flujo unidireccional (a lo largo de la dirección "y"). Se supone que originalmente se encuentra en reposo el sistema, repentinamente, el fluido es sujeto a un gradiente de presión ($\Delta P/\rho$) durante un periodo de tiempo $\tau(d)$. El modelo del proceso es [Bird et al, 1962].

Para $-d/2 < y < d/2$ y además $t \geq 0$., debido a la simetría del proceso se resolverá solo en el subdominio $0 \leq y \leq d/2$:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} - \frac{\Delta P}{\rho L} \{H[t-0] - H[\tau(d)-0]\} \quad (ii.1)$$

$$\text{En } t = 0 \text{ para } 0 \leq y \leq d/2 \quad v = 0 \quad \frac{\partial v}{\partial t} = 0 \quad (ii.2a)$$

$$\text{En } y = 0 \text{ para } t \geq 0. \quad \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (ii.2b)$$

$$\text{En } y = d/2 \text{ para } t \geq 0. \quad v = 0 \quad (ii.2c)$$

en donde se ha introducido $H(t-t')$, la función "Escalón unitario de Heaviside" para $t = t'$ (ver fig. 4.3).

Se introducen las siguientes magnitudes adimensionales:

$$z = (2y/d)^2 \quad (ii.3a)$$

$$\theta = t/t\mu, \quad t\mu = d^2/4\nu \quad (ii.3b)$$

$$u = v/v_{\max}, \quad v_{\max} = d^2 \Delta P / 8\mu d L \quad (ii.3c)$$

$$\beta = \lambda/t\mu \quad (ii.3d)$$

y se reescribe la ecuación ii.1 en la siguiente forma.

$$\frac{\partial u}{\partial \theta} = 4z \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + 2 \frac{\partial u}{\partial z} - 2\{H[t-0] - H[\tau(d)-0]\} \quad (ii.4)$$

La solución de esta ecuación diferencial parcial se aproximó mediante "Colocación Ortogonal" de dos puntos ($z = 1/2$ and $z = 1$) sobre el cuadrado de la absisa. Usando "Polinomios de Lagrange", se obtiene:

$$u(z, \theta) = \frac{z-1}{.5-1} u(.5, \theta) + \frac{z-.5}{1-.5} u(1, \theta) = 2(1-z)w \quad (ii.5)$$

en donde $u(1, \theta) = 0$ (debido a la condición frontera) y $u(.5, \theta) \equiv w$.

$$\frac{\partial w}{\partial \theta} + 4w = -2 \{H[t-0] - H[\tau(d)-0]\} \quad (ii.6)$$

$$\text{At } \theta = 0 \quad w = 0$$

Se puede notar, que la dinámica de la velocidad ha sido reducida a una ecuación diferencial de primer orden con valor inicial en la función y con entrada exógena del tipo pulso en bloque.

La ecuación anterior admite el siguiente conjunto solución:

$$w(\theta) = \frac{1}{2} [1 - e^{-4\theta}] \quad (ii.7)$$

El perfil de velocidades se da por:

$$u(x, \theta) = (1-x^2) [1 - e^{-4\theta}] \quad (ii.8)$$

y la velocidad media se da mediante:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} v(y, t) dy = \frac{4}{3} v_{\max} w(\theta) \quad (ii.9)$$

el desplazamiento medio esta descrito por

$$\frac{ds}{dt} = \langle v \rangle, \text{ at } s(0) = 0 \quad (ii.10)$$

cuya solución es

$$s = \frac{2}{3} v_{\max} t_{\mu} \left[\theta - \frac{(1 - e^{-4\theta})}{4} \right] \quad (ii.11)$$

La condición para la ruptura de gotas se halla cuando, al tiempo $\tau(d)$, el desplazamiento medio es precisamente $s(\tau/t_{\mu}) = d$.

Imponiendo esta condición en la ecuación ii.11, resulta

$$d = \frac{2}{3} v_{\max} t_{\mu} \left[\tau/t_{\mu} - \frac{(1 - e^{-4\tau/t_{\mu}})}{4} \right] \quad (ii.12)$$

A partir de esta ecuación, uno puede despejar la caída de presión ($\Delta P/\rho$), que es numéricamente igual a la energía cinética de deformación.

La energía requerida para realizar la ruptura es $(\Delta P/\rho)$ mas la energía para vencer la tensión interfacial:

$$E_{re} = \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{2\sigma}{\rho d} \quad (ii.13)$$

mientras que la energía desponible la suministra el campo turbulento

$$E_{av} = \frac{1}{2} \underline{v}^2 (d) \quad (ii.14)$$

Es posible definir los siguientes números adimensionales locales:

$$Re = \frac{d}{4} \frac{\underline{v}}{\nu} \quad (ii.15)$$

$$We = \frac{\rho d}{\sigma} \underline{v}^2 \quad (ii.16)$$

La razón de energía requerida a disponible se da mediante:

$$\frac{E_{re}}{E_{av}} = \frac{6}{Re^2 (e^{-4/Re} - 1) + Re} + \frac{4}{We} \quad (ii.17)$$

Para una fluído invíscido ($Re \rightarrow \infty$), la razón anterior se convierte en:

$$\frac{E_{re}}{E_{av}} = \frac{4}{We} \quad (ii.18)$$

la cuál fué usada por Coualaloglou y Tavlarides [1977]. Esta última es válida sólo para gotas de baja viscosidad pero no para gotas de polímero.