

**EVOLUCION DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE
PARTICULAS EN UNA POLIMERIZACION EN SUSPENSION.**

Tesis que presenta

ALEX VALADEZ GONZALEZ

Para obtener el grado de :

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA.

Mayo de 1988

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA.

080776

A FRANCISCO LOPEZ-SERRANO: a través de quien descubrí mi inclinación por la - investigación.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo de tesis, desarrollado en el depto. de IPH, área de ingeniería química, de la U. A. M. - IZTAPALAPA demandó del concurso de compañeros, profesores y en general del personal que labora en el área de ingeniería química.

La ayuda económica, a través de una beca de crédito académica por parte del CONACYT y posteriormente de una beca de convenio PRIMEX-UAM-CONACYT, es ampliamente reconocida.

Es de especial interés reconocer la guía y ayuda prestada por el Dr. Jesús Álvarez C., director del trabajo, quien me motivó e impulsó hasta el final, para la finalización de este trabajo.

Las palabras para expresar el agradecimiento a los compañeros M.C. José de J. Álvarez R. y M.C. Alberto Soria Lopez son difíciles de plasmar. Las discusiones acerca de la estrategia numérica de resolución de las ecuaciones y el análisis de resultados con J. J. Álvarez fueron en verdad motivantes y provechosas. La deducción de los modelos de rompimiento y coalescencia de gotas contó con la participación relevante de A. Soria, cuyos consejos y críticas constructivas me resultaron inestimables.

La ayuda totalmente desinteresada del Ing. Julio Rocha Fatiño merece, cuando menos, un pleno reconocimiento de mi parte. Su amistad contribuyó en gran medida a hacer más llevadera la realización de éste trabajo.

INDICE

CONTENIDO	PAGINA.
Introducción	1
I. Antecedentes.....	4
I.1 Estado del arte	5
II. Conceptualización y Modelado del Proceso	14
II.1 Descripción del proceso.....	14
II.2 Conceptualización del proceso.....	16
II.3 Elementos de una PS.....	17
II.3.1 Cinética de reacción	17
II.3.2 Reología de las gotas.....	21
II.3.3 Agente de suspensión.....	24
II.3.4 Campo de flujo.....	25
II.3.5 La DTP y el balance de Población.....	28
II.3.6 Rompimiento y coalescencia de gotas.....	29
II.4 Modelado del proceso.....	38
III. Solución de ecuaciones ID usando Colocación Generalizada.....	39
III.1 Planteamiento del problema.....	40
III.2 El método de Colocación Generalizada.....	41
III.3 Implementación Numérica.....	42
III.4 Aplicaciones.....	44
III.4.1 Difusión y reacción química en una pastilla catalítica.....	45
III.4.2 Distribución de cargas eléctricas en un electrodo.....	47
III.4.3 Dispersión liq-liq.	49
III.4.4 Distribución de tamaños de partículas en un cristalizador.....	51
IV Simulación de la PS.	54
IV.1 Estrategia de simulación.....	54
IV.2 Descripción del simulador.....	56
IV.3 Resultados.....	57

IV.3.1 Validación y comparación contra datos experimentales.....	58
IV.3.1.1 Efecto de la fracción de fase dispersa.....	59
IV.3.1.2 Efecto de la concentración del agente de suspensión	60
IV.3.1.3 Influencia de la concentración del iniciador, I_0	60
IV.3.2 Predicciones a condiciones de operación industriales.....	62
IV.3.2.1 Efecto del nivel de agitación	62
IV.3.2.2 Efecto de C_m	63
V . Conclusiones y recomendaciones.....	65
Bibliografía	67
Apéndice 2.1.....	70
Apéndice 2.2	76
Apéndice 3.1	79
Apéndice 3.2	81
Apéndice 4.1	82
Tabla IV.1, IV.2	85
Tabla IV.3, IV.3.....	86

INTRODUCCION.

El proceso de polimerización en suspensión, (PS), es de los de mayor importancia en la industria de polímeros. Una prueba de ello son los grandes volúmenes procesados (Homopolímeros y copolímeros), derivados de monómeros como el estireno (poliestireno (PES), poliestireno de alto impacto (HIPS), estireno-acrilonitrilo (SAN), etc.); cloruro de vinilo (cloruro de polivinilo (PVC), etc.); metil metacrilato (polimetilmetacrilato (PMMA), etc.), y otros más (10,51,53).

El problema principal en una PS es la obtención de una distribución de tamaños de partículas (DTP), lo más uniforme posible, de las gotas de monómero en la fase continua y la prevención de la coalescencia de dichas gotas durante el transcurso de la reacción de polimerización. La DTP, en una dispersión líquido-líquido, es el reflejo del equilibrio dinámico que se establece en el tanque entre los fenómenos de coalescencia y ruptura de las gotas en la dispersión. Dichos fenómenos son promovidos por el campo turbulento que prevalece en el sistema (13,30).

A medida que la reacción avanza, las propiedades reológicas de la fase dispersa cambian a consecuencia de la transformación del monómero a polímero. Durante dicha evolución, las gotas de la dispersión alcanzan un estado gomoso durante el cual la coalescencia entre las gotas, o su aglomeración, predominan en el tanque. Durante ésta etapa, la dispersión se vuelve altamente inestable y puede llegarse a un disparo en el tamaño de las partículas, esto es, se puede perder el lote al separarse la fase dispersa (13,37). Durante ésta etapa de la reacción es necesario estabilizar la dispersión mediante la reducción de la tasa de coalescencia y evitando al máximo la aglomeración entre las partículas hasta que éstas alcancen un grado de reacción tal, que se comporten como partículas rígidas y ya no se rompan, no coalescan, ni se aglomeren. A este punto se le conoce como punto de identificación de partícula (PIP) (45).

Dicha estabilización se consigue mediante la adición de un agente estabilizante (agente de suspensión) al sistema, de ahí que la elección del tipo y concentración del agente de suspensión utilizado sea uno de los parámetros de diseño críticos en una PS (22,45).

Con éstos antecedentes podemos vislumbrar porqué el diseño y operación de una PS está lejos de ser lo sistemático y racional con que nos encontramos en otros procesos en ingeniería química.

Así pues, la motivación para la realización de este trabajo proviene de una necesidad industrial clara y urgente, sobre todo si tomamos en cuenta la problemática actual por la que a traviesa el país, la cuál demanda un mejor aprovechamiento de sus recursos y de su planta productiva. Esto es, se requiere de herramientas y criterios de diseño y operación que permitan controlar y optimizar los procesos industriales. En el caso particular de una PS se requiere caracterizar las propiedades de los materiales poliméricos producidos, tanto sus propiedades a nivel micro (peso molecular (PM), distribución de pesos moleculares (DFM), polidispersidad, etc.) como la macro-propiedades (tamaño de partícula, DTP, propiedades mecánicas como resistencia a la tensión e impacto, porosidad, etc.)

Para poder lograr la sistematización y racionalización del diseño de una PS se requiere del concurso de varios elementos, entre ellos podemos mencionar :

- i) conocimiento de los aspectos químicos, cinéticos, termodinámicos y de transporte que intervienen en el proceso y de como éstos interactúan.
- ii) disponibilidad de herramientas y equipos experimentales para evaluar los fenómenos que intervienen y para monitorear el proceso.
- iii) la experiencia de gente que tenga familiaridad con la operación del proceso.
- iv) herramientas matemáticas de modelación y numéricas para simulación, diseños experimentales, etc.

Lo anterior se consigue mediante la integración de un grupo interdisciplinario de gentes con formación en varias áreas tales como síntesis, termodinámica de mezclas y caracterización de polímeros, experimentación, en matemáticas aplicadas, etc.

En éste trabajo nos concretaremos a la parte de modelado y simulación del proceso. Los objetivos que se persiguen son :

- 1) Conceptualización y modelado global del proceso de PS.
- 2) conceptualizar los fenómenos de coalescencia y ruptura de gotas tomando en cuenta la evolución de la propiedades reológicas de las gotas, y la generación de modelos fenomenológicos que describan su mecanismo de realización.
- 3) desarrollo de una herramienta numérica para la resolución de las ecuaciones a que dan lugar el balance de población y cuya solución es la DTP.

4) simulación y validación del modelo con datos reportados en la literatura .

En este trabajo el sistema estudiado fue la homopolimerización de estireno para producir PES en un proceso por lotes operando en régimen isotérmico. La evolución de la DTP durante el transcurso de la polimerización se obtuvo resolviendo el balance de población en estado cuasi-estacionario a diversos intervalos de tiempo, es decir a varios grados de conversión.

Los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo nos permiten afirmar que los objetivos planteados a su inicio fueron cubiertos satisfactoriamente. Es decir el modelado global del proceso, a la luz de los resultados de la simulación realizada, muestran que la conceptualización de los fenómenos de ruptura y coalescencia de las gotas de la dispersión, así como los modelos fenomenológicos desarrollados con miras a su descripción son, al menos, adecuados para la descripción y estudio cualitativo de los principales comportamientos que exhibe una PS industrial (37,41,69). Entre estos resultados podemos mencionar el punto de identificación de partícula (PIP); el efecto de variar el nivel de agitación o la concentración del agente de suspensión durante ciertas etapas del proceso; la influencia, en la DTP, de la concentración del iniciador y las condiciones bajo las cuales se corre el riesgo de pérdida del lote debido a una coalescencia descontrolada (punto de disparo de la DTP).

Así mismo, podemos mencionar la herramienta numérica desarrollada en este trabajo, (2), la cual bien puede ser utilizada para ayudar a resolver toda una gama de problemas que se presentan en ingeniería química .

El significado de los distintos símbolos utilizados, junto con sus dimensiones (sistema c.g.s.), se mencionan a través del texto.

I. ANTECEDENTES

Los grandes procesos industriales utilizados en la manufactura de polímeros sintéticos son: en masa, en emulsión, en suspensión, y en solución. El proceso de polimerización en suspensión (PS) es preferentemente realizado en la práctica como un proceso isotérmico por lotes y consiste básicamente de una dispersión líquido-líquido que se mantiene por la acción conjunta del campo turbulento, inducido por la agitación, y la presencia de un agente de suspensión. La fase dispersa en el tanque experimenta una reacción de polimerización y cada elemento de la dispersión (gota de monómero + iniciador) está continuamente expuesta a las fluctuaciones del campo turbulento lo cual redundará en una constante ruptura y coalescencia de las gotas de la dispersión (13,16,41,45). Aunado a ello las gotas van cambiando su consistencia durante el transcurso de la reacción (cambio de propiedades reológicas) como consecuencia de la transformación del monómero a polímero, lo cual afecta de una manera apreciable tanto las frecuencias de coalescencia y ruptura de gotas como el mecanismo a través del cual se realizan estos fenómenos (4,8).

Está perfectamente reconocido que la distribución de tamaños de partículas en una dispersión líq.-líq. es, en sí un, reflejo del equilibrio dinámico que se alcanza en el tanque entre los fenómenos de ruptura y coalescencia de gotas (13,49,56), de ahí que para poder caracterizar la DTP en un reactor de PS hay que entender los procesos de ruptura y coalescencia que la gobiernan y como estos fenómenos se dan a escalas micro (locales), es decir a escalas del orden de magnitud de las gotas (.01 - 1 mm, en una PS típica). De ello se deduce que se necesita, a su vez, de las propiedades locales del campo turbulento, las cuales son las responsables de los mecanismos de dichos fenómenos.

La caracterización del producto obtenido mediante una PS queda bien definida mediante las especificaciones de las denominadas propiedades micro, las cuales tienen que ver con la arquitectura molecular del polímero (PM, DPM, polidispersidad, etc.) y de las propiedades macro, entre las cuales se encuentran el tamaño promedio de las partículas, la DTP, las propiedades mecánicas (resistencia a tensión, compresión, esfuerzo de cedencia, etc.), y posiblemente la cantidad de agente de suspensión, el cual es un contaminante.

Durante una PS la reacción de polimerización puede ser llevada, sin dificultad, hasta su completitud. Esto es posible dado que la

fase reactiva está en forma de gotas dispersas con lo cual el calor generado por éstas altamente exotérmicas (13/25 Kcal/mol) reacciones por radicales libres (PES, PVC, PMMA) puede ser removido sin dificultad a través de la fase continua, de tal suerte que el control de la temperatura en el reactor dista de ser dificultoso. De hecho una de las ventajas de la PS sobre los procesos en masa estriban en esta facilidad para remover el calor de polimerización aunado ello a la utilización de equipo convencional para la agitación y manejo de materiales. Otra consecuencia inmediata a este hecho es que se pueden ensayar tasas de reacción mas altas, con la consecuente reducción de los tiempos de procesamiento (12,46).

El diseño de las condiciones necesarias para obtener las propiedades micro deseadas están razonablemente bien entendidas. Ello debido a las características propias de la PS que hacen que la cinética de reacción experimentada por las gotas sean esencialmente las mismas que las de un proceso en masa a las mismas condiciones de procesamiento (5,45). A consecuencia de esto se cuenta con esquemas cinéticos confiables y estrategias adecuadas para la implementación de criterios óptimos de control para la temperatura de reacción, adición de iniciador, agentes de transferencia, etc. para diversos sistemas y condiciones de polimerización (12,24,36,63).

En lo que respecta a las propiedades macro, a diferencia de las propiedades moleculares, el diseño tanto de los reactores de polimerización como de las condiciones óptimas de operación para obtener tamaños promedio y DTP de partículas deseados y su control están aún lejos de ser lo sistemáticos y racionales que se quisiera. Aún más, el diseño y operación actual de dichos procesos, hasta donde tenemos conocimiento, se realiza basándose en la experiencia y asistidos por piezas aisladas de información acerca de la influencia del tipo y concentración del agente de suspensión (41,69), nivel de agitación (16,52,66), viscosidad de la fase dispersa (4,8,37,70), etc.

I.1 ESTADO DEL ARTE

En esta sección haremos una breve revisión del estado del arte actual en PS con la finalidad de familiarizarnos con el proceso, aprovechar lo mejor posible la información disponible y detectar que faltaría generar para aspirar a alcanzar las metas propuestas en este trabajo.

La PS es un proceso que arrancó a finales de los 30's (22) y

desde entonces ha tenido una demanda considerable. Sin embargo existe poca información disponible en la literatura en la cuál se estudie este proceso sistemáticamente, lo que más existe son reportes técnicos o recopilaciones acerca de las características de los elementos que lo conforman (10) y de las condiciones de operación (45). Hasta la fecha no hemos encontrado información alguna relacionada con el modelado y simulación del proceso global, más bien lo reportado son investigaciones tendientes a evaluar la influencia, tanto de los parámetros físicos del sistema de agitación, como dimensiones del tanque, geometría, tipo de impulsor, etc. (34,41) y de parámetros de diseño y operación, como el tipo y concentración del agente de suspensión (60,69), nivel de agitación (37,41), fracción de fase dispersa (4,41), etc. En la mayoría de dichos trabajos se correlacionan dichas variables con alguna propiedad de la DTP, la más común de ellas el diámetro promedio Sauter (d_{32}), el cuál es la razón del tercer al segundo momento de la DTP. Como consecuencia de éste esfuerzo experimental se pudo verificar que dichas correlaciones empíricas eran semejantes a las obtenidas mediante algunas teorías desarrolladas para dispersiones liq.-liq., diluidas y a bajas viscosidades, en tanques agitados turbulentos (13,18,30).

En las dispersiones liq.-liq, en sistemas diluidos y de baja viscosidad de los constituyentes, se ha observado que el d_{32} de la DTP se ajusta a la conocida "teoría del número de Weber" (8,13,30), la cuál da lugar a una expresión de la forma :

$$\frac{d_{32}}{D} = A W_e^{-3/5} \quad (1.1)$$

$$W_e = \frac{\rho_c N^2 D^3}{\sigma}$$

siendo : A = constante determinada experimentalmente.

D = diámetro del impulsor (cm).

N = velocidad de agitación en RPS (s^{-1}).

σ = tensión interfacial (dina/cm)

ρ_c = densidad de la fase continua. (g/cm^3)

Esta teoría es válida para sistemas dispersos en los cuales el patrón de flujo del tanque es turbulento y universal (56) y a números de Reynolds mayores de 10^4 , ($N_{Re} = \rho_c N^2 D^2 / \mu_c$), de tal forma que se pueda presumir que la teoría de isotropía local, propuesta por Kolmogoroff, (31,56) es válida.

Los trabajos de Taylor y Tomotika (61,62) asociaban la ruptura de gotas en fluidos viscosos y campos de flujo definidos, con los esfuerzos viscosos a los que están sometidas las gotas. Hinze (30)

fué el primero que reconoció el hecho de que si el tamaño de las gotas en la dispersión estaban dentro del subrango inercial que Kolmogoroff definía en su teoría de isotropía local, entonces la ruptura de las gotas debía asociarse mas bien a los esfuerzos inerciales que actúan sobre las gotas, ya que estos en este rango de tamaños son mucho mayores que los viscosos. Hinze, haciendo el análisis de la ruptura de gotas en tanques agitados turbulentos donde existía isotropía local y usando como criterio para que se diera el evento de ruptura que los esfuerzos inerciales (presiones dinámicas), inducidos por las fluctuaciones turbulentas, superaran los esfuerzos superficiales inducidos por la tensión interfacial como consecuencia de las presiones dinámicas y los esfuerzos viscosos generados en las gotas, llegó a la expresión (1.1), la cual relaciona las propiedades locales del flujo turbulento, las propiedades físicas de los constituyentes, y el nivel de agitación (a través de la disipación de energía local por unidad de masa ϵ) con el diámetro máximo de gota estable al rompimiento, que es directamente proporcional al diámetro Sauter (11).

Esta ecuación es adecuada cuando los esfuerzos superficiales inducidos en la gota, debidos a la tensión interfacial (σ), contrarrestan la deformación. Por otra parte, los flujos internos generados en la gota dan lugar a presiones dinámicas y esfuerzos viscosos que también contribuyen a contrarrestar la deformación. Hughmark (32), basado en el análisis de Hinze, propuso una ecuación similar a (1.1) pero en la cual se incluía la viscosidad de la fase dispersa. Sin embargo dichos tratamientos están restringidos a fluidos con bajas viscosidades ya que fueron derivados considerando que las presiones dinámicas internas generadas en las gotas eran del orden de magnitud que las presiones dinámicas externas a las que están expuestas las mismas.

Shinnar y Church (55), Church y Shinnar (13) y Shinnar (56) siguiendo la línea de Hinze corroboraron la validez de las teorías de isotropía local y del número de Weber con datos experimentales de la literatura y propios, concluyendo que para tanques con deflectores, con similitud geométrica, con impulsores de turbina o de paletas, con números de Reynolds mayores a 10^4 , la expresión obtenida por Hinze, en la cual aparecía ϵ , podía ponerse en función del número de revoluciones del agitador y del diámetro del impulsor, cantidades mucho más fáciles de medir que ϵ . Así mismo, reconocieron que (1.1) es válida para dispersiones liq-liq. en las cuales el proceso local dominante es el rompimiento de las gotas. Mediante un procedimiento análogo obtuvieron una expresión para el diámetro mínimo de gota estable a la coalescencia ($d_{m,c}$), siendo válida dicha expresión cuando domina la coalescencia de las gotas en el tanque. Cuando ambos

fenómenos son de magnitudes comparables Church y Shinnar (13) y Shinnar (56) de una manera ingeniosa encontraron, gráficamente, una región de estabilidad para la dispersión, dentro de la cuál las gotas se encuentran en equilibrio dinámico y no se rompen, no coalescen ni sedimentan. Los resultados que obtuvieron los llevó a definir las dispersiones "estabilizadas por turbulencia" las cuáles son estabilizadas, a un nivel de agitación dado, mediante la acción conjunta de un agente estabilizante y del campo turbulento. A este tipo de dispersiones corresponden las dispersiones que se presentan en la PS.

A raíz de los resultados mencionados en el párrafo anterior se puede afirmar que cuando se tenga isotropía local, la DTP de la dispersión es una función exclusiva de E y de las propiedades fisico-químicas de los constituyentes. Más aún, si las condiciones del flujo principal en el tanque son tales que se puede suponer que dicho flujo es universal (56), entonces la E está relacionada linealmente con la E (disipación por unidad de masa promedio en el tanque), que es una medida de la potencia inyectada al sistema por medio del agitador por unidad de masa.

La ec. (1.1) ha sido tomada como base para estimar los efectos sobre el d_{32} de los parámetros N^* (nivel de agitación), C_a (concentración de agente de suspensión) y μ_c (viscosidad de la fase continua), la fase dispersa), ϕ (fracción volumétrica ó acumulado), etc., en diversos sistemas liq-liq. Ello ha dado como resultado correlaciones que incorporan la influencia de dichos parámetros y las cuáles son utilizadas en el diseño ó re-diseño de equipos que utilizan dispersiones liq.-liq.

El efecto de μ_d en d_{32} ha sido estudiado por Arai et al. (4), Lagisetty et al. (40) y Calabrese et al. (8), quienes mediante modificaciones mecanísticas, esto es, en base a principios fundamentales, incorporaron a (1.1) la influencia de μ_d . Dichas modificaciones resultaron de reconocer que a medida que μ_d aumenta, la energía viscosa aumenta a su vez, llegando a su vez a ser igual o mayor a la energía superficial. De esta forma llegaron a expresiones para d_{max} ó d_{32} [$d_{max} \propto d_{32}$ (11)] en función de μ_d pero que son válidas tanto para fluidos inviscidos ó fluidos viscosos. Dichas correlaciones corrigen pues, las limitaciones del modelo presentado por Hughmark (32). Una conclusión interesante de esta serie de trabajos es que se comprobó experimentalmente que el efecto de μ_d en el rompimiento de las gotas no solo afectaba la frecuencia de rompimiento sino que también cambiaba el mecanismo de ruptura (4,8). Así mismo se encontraron con dificultades para estabilizar las dispersiones en la zona de transición de fluidos inviscidos a viscosos.

Konno et. al (37), durante su estudio de una PS para evaluar la influencia del agente de suspensión corroboraron la ec. propuesta por Arai, et al (4). Dicha correlación predice tamaños de partículas muy grandes cuando μ_c tiende a infinito, lo cual no es cierto en la práctica, más que para condiciones de procesamiento especiales.

La influencia de $\emptyset$ ha sido estudiada por diversos autores (30,33) obteniéndose correlaciones de la forma (1.1) para distintos sistemas y condiciones de operación. Doulah (19) en un intento por formalizar estas correlaciones empíricas concluye que mediante la utilización de la teoría de Kolmogoroff (56) se podía llegar a una expresión similar a (1.1) corregida por una función de $\emptyset$, si se suponía que el efecto principal de $\emptyset$ en la dispersión era disminuir la intensidad del campo turbulento debido a la presencia de un número mayor de gotas en la dispersión por unidad de volumen. Delichastios y Frobstein (18) demostraron que la aseveración de Doulah no era del todo correcta al mostrar que el efecto total de $\emptyset$ reportado no podía explicarse solamente en base al razonamiento de un decremento en la intensidad del campo turbulento, sino que había que incluir el efecto de un aumento en la frecuencia de coalescencia. Así mismo, estos autores dieron la pauta de como el balance de poblaciones (34) podía ser utilizado para caracterizar la DTF en el tanque.

La influencia de N^* en las dispersiones liq.-liq. también ha sido muy estudiada (13,16,28) y en todos los resultados reportados se ha comprobado la dependencia de d_{32} con N^* sugerida por (1.1), esto es a mayores valores de N menores valores de d_{32} y viceversa. Este comportamiento es congruente con el hecho de que una N mayor implica una E mayor y por tanto la fracción de remolinos disipantes con una energía mayor a la necesaria para vencer las fuerzas superficiales de las gotas y por tanto los eventos de ruptura aumentan, dando como consecuencia un mayor número de gotas pequeñas. Es oportuno mencionar que este comportamiento no necesariamente es válido en sistemas con fase dispersa viscosa, como es el caso de una PS, ya que el incremento en N^* da lugar también a un aumento en la frecuencia de colisiones y por tanto a un aumento en la frecuencia de coalescencia, de tal suerte que el comportamiento del d_{32} con N^* dependerá de las magnitudes relativas de las frecuencias de rompimiento y de coalescencia.

Se han reportado algunos estudios sobre la influencia de L_c en la DTF (58.1) y se ha observado que a mayores valores de μ_c el d_{32} disminuye, lo cual concuerda con 1) mayores tiempos de drenado y por tanto menor eficiencia de coalescencia y 11) los esfuerzos inerciales

inducidos por el campo turbulento son mayores aumentando así la probabilidad de la ruptura de las gotas.

La influencia de la presencia de un agente estabilizante en una dispersión liq.-liq. ha sido estudiada por diversos autores. Gran parte de estos trabajos se han realizado para sistemas a bajas viscosidades (26,27), mientras que pocos de ellos han estado encaminados a estudiar sistemas cuya fase dispersa posea una viscosidad apreciable (37,69). A través de estos trabajos se ha visto que el efecto primario de estos compuestos, orgánicos ó inorgánicos, es abatir la magnitud de la tensión interfacial del sistema disperso (26,27,37), al mismo tiempo que modifica la viscosidad del medio (69), lo cual puede afectar la estructura del campo turbulento. Así mismo, la presencia del agente estabilizante en la cercanía de la gota cambia también sus propiedades fisicoquímicas (viscosidad de película, repulsiones eléctricas, etc.) (26-28). A consecuencia de lo antes mencionado los fenómenos de coalescencia y ruptura de gotas que experimentan las gotas se ven afectados apreciablemente, lo cual evidencia el porqué el tipo y cantidad de un agente de suspensión es de prima importancia en una PS (10).

El efecto principal de un agente de suspensión en la dispersión es, por lo general, bajar la tensión interfacial del sistema. Este hecho presenta una gran importancia tanto en el rompimiento de la gota, como en la coalescencia de un par de ellas. En lo que respecta al proceso de rompimiento, parece tener un efecto directo: a medida que la σ disminuye la energía total necesaria para deformar la gota y romperla disminuye por lo que intuitivamente la frecuencia de ruptura debe ser mayor a valores de σ menores. Cuándo a éste razonamiento le agregamos el caso real de una PS en la cuál la viscosidad de la gota cambia con el tiempo el efecto ya no es tan claro ya que a medida que μ_a cambia la σ se ve afectada.

En lo que respecta a la coalescencia, al ser éste un evento de segundo orden la influencia de σ en la efectividad de la coalescencia es atribuida principalmente a un retardo en los tiempos de drenado, aunque ha sido reconocido también que los efectos eléctricos tienen mucho que ver en la eficiencia de la coalescencia (17) e incluso puede ser, bajo determinadas circunstancias, el factor principal.

Recientemente (28) se reportaron algunos resultados experimentales relacionados con la influencia de surfactantes en dispersiones liq.-liq. . En dicho trabajo los esfuerzos se encaminaron a la determinación de la influencia del tipo de surfactante y su concentración en algunas propiedades de la DTP,

así como el efecto del nivel de agitación, la fracción de la fase dispersa, las propiedades físicas de los constituyentes, etc.

Entre los resultados más interesantes reportados en dicho trabajo destaca el hecho de que el tipo de surfactante utilizado, es decir catiónico, aniónico y no-iónico, no parece influir apreciablemente en el tamaño promedio de gota de la dispersión. sin embargo se encontró que los valores experimentales medidos eran consistentemente más bajos que los predichos por los valores predichos basados en la teoría del número de Webber. Este hecho establece que la influencia del surfactante en la DTP no puede ser explicada en función exclusiva del cambio en las propiedades físicas del sistema.

El efecto de los agentes estabilizantes en el drenado y y ruptura del líquido atrapado entre dos gotas ha sido investigado por Hartland (20), Hodgson y Lee (21), Hsu y Kintner (29), y Hodgson y Woods (27), y se atribuido el efecto global del agente de suspensión como una reducción a la frecuencia de coalescencia debida tanto al incremento en los tiempos de drenado como a repulsiones electricas, éste último fenómeno relacionado con la teoría de la doble capa (43)

Como consecuencia de la información disponible puede decirse que el efecto global del agente de suspensión es el estabilizar la dispersión a la vez que disminuye la varianza de DTP (8.37).

La DTP puede ser obtenida mediante la resolución del balance general de poblaciones (34). Uno de los primeros estudios formales encaminados a la obtención de la DTP en una dispersión líquido-líquido fue realizado por Valentas y Amundson (65) y Valentas et al. (64) quienes utilizando los balances de población desarrollados por Hulburt y Katz (34) y Randolph (50) lograron obtener la DTP para un sistema dado a ciertas condiciones y pudieron a la vez, por medio de simulación numerica, detectar el efecto de algunas variables y parámetros de sistema en cuestión. Estos autores conceptualizaron la DTP como un resultado directo de la interacción de los fenómenos de coalescencia y ruptura que coexisten en la dispersión y a falta de información experimental y medios adecuados para la estimación de las formas funcionales de dichos fenómenos de una manera ingeniosa pudieron llegar a establecer expresiones matemáticas para la frecuencia de ruptura, la frecuencia de colisión de la partículas y las eficiencias de los eventos de ruptura y coalescencia, en términos de los tamaños de las partículas. Su contribución principal fue el haber sentado las bases para un estudio racional de los sistemas dispersos mediante la utilización de balances de población.

Coulaloglou y Tavlarides (16) se avocaron también a la obtención de la DTP en una dispersión líq.-líq. usando también balances de

población pero utilizando la teoría de Kolmogoroff para caracterizar la frecuencia de fluctuaciones del espectro de remolinos turbulentos. La estructura de las expresiones para las frecuencias de colisión las tomaron directamente de la teoría cinética de gases. Para obtener la fracción de fluctuaciones que conducen a un evento de ruptura dichos autores siguieron el procedimiento análogo para obtener una distribución de velocidades en gases del tipo Maxwell-Boltzman y llegaron a una distribución tipo Maxwell (exponencial) para la partición de energía media provista por el campo turbulento de acuerdo al requerimiento energético de una gota de cierto tamaño para vencer las fuerzas superficiales y así que el evento de ruptura se de.

La resolución de las ecuaciones que surgen de los balances de población, Integrales (I) ó integro-diferenciales (ID), ha sido uno de los factores primordiales que han restringido su utilización.

Hulburt y Katz (34) desarrollaron una metodología para modelar los balances poblacionales en sistemas particulados y para resolver sus ecuaciones ID. Dichos autores recurrieron a una aproximación de la solución en términos de un conjunto de los momentos de la función de distribución. Esto lo consiguieron utilizando polinomios escalados de Laguerre multiplicados por una función de ponderación de dos variables. Tanto los polinomios escalados, como la función de ponderación la pusieron en términos de los momentos principales. El método está restringido a ecuaciones lineales cuyos núcleos de integración sean susceptibles de ser desarrollados como una serie polinomial.

Subramanian y Ramkrishna (59) utilizaron el método de residuos ponderados (23) con funciones globales para resolver una ec. ID en un dominio semi-infinito. Dicha ecuación modela la población de células en un cultivo. Las funciones prueba utilizadas fueron polinomios de Laguerre y las funciones de ponderación resultaron de una familia de funciones gamma de dos parámetros. La resolución numérica requirió del ajuste de los parámetros mediante un ensayo de prueba y error.

Singh y Ramkrishna (58), usando también residuos ponderados resolvieron una ecuación ID para modelar la distribución de tamaños de partículas en un cristalizador en suspensión. En este caso la función de ponderación fué escogida como la solución de una simplificación del problema. Dicha función de ponderación se utilizó entonces para generar una familia de polinomios ortogonales por el método de Gram-Schmidt. En esta ocasión el procedimiento de prueba y error no se utilizó, sin embargo la técnica requiere de fuertes manipulaciones algebraicas.

González y Rodríguez (25) usando un procedimiento de escalamiento para ajustar la zona de importancia de la solución

con la de los polinomios aproximantes resolvieron la ecuación dinámica, en un dominio semi-infinito, de la aproximación en variable continua para modelar la distribución de pesos moleculares en una polimerización por radicales libres.

En éste trabajo se propone una metodología generalizada (2), basada en la técnica de colocación ortogonal (67,68), para resolver ecuaciones diferenciales, integrales e integro-diferenciales. La técnica es aplicable a ecuaciones cuya función solución es susceptible de ser aproximada globalmente por polinomios y cuya característica principal es que resuelve simultaneamente la aproximación a la solución y la malla de colocación.

II. CONCEPTUALIZACION Y MODELADO DEL PROCESO.

En este capítulo haremos una descripción del proceso de polimerización en suspensión, haciendo hincapié en los distintos elementos que lo conforman. El hacerlo así, de alguna manera nos facilitará analizar y modelar por separado dichos elementos. Esto nos permitirá posteriormente su integración para así conformar el modelo completo, el cuál nos describirá de una manera global el proceso.

Comenzaremos haciendo una descripción de un proceso industrial típico de PS. A continuación destacaremos los elementos principales que lo conforman, haciendo simultáneamente una breve descripción del conocimiento disponible a la vez que apuntaremos los campos donde sentimos que hemos contribuido al mejor entendimiento del proceso.

Es oportuno mencionar que en éste trabajo nos limitaremos al estudio de procesos de PS en lotes que operan bajo condiciones de isothermicidad y de los cuáles obtendremos las DTP en estado estacionario, dejando el estudio dinámico de las distribuciones para un trabajo posterior. Sin embargo cabe aclarar que la metodología presentada aquí bien puede ser adaptada para otro tipo de procesos en suspensión, tal es el caso de reactores tanque agitado continuos operando en régimen no isotérmico, reacciones de polimerización con miscibilidad parcial monómero-polímero, etc.

La discusión del método numérico utilizado en la resolución del balance de población se hará en el capítulo III, mientras que la estrategia de resolución del modelo global del proceso la pospondremos hasta el capítulo IV, en donde a su vez, presentaremos los resultados de la simulación numérica.

II.1 DESCRIPCION DEL PROCESO

El proceso de PS pertenece, en cuanto al tipo de reactor empleado, a los procesos denominados heterogéneos y puede ser realizado en la práctica como un proceso por lotes, semi-continuo y continuo aunque a nivel industrial predominan los procesos en lotes ó intermitentes y han empezado a proliferar los semi-continuos. Los procesos continuos, no obstante que los grandes volúmenes de producción hoy en día los hacen fuertes candidatos a desplazar a los anteriores, no se cuenta con una tecnología lo suficientemente adecuada para su comercialización. A

manera de ejemplo diremos que la producción de poliestireno (PES) se realiza principalmente por lotes, existiendo algunos procesos en semi-continuo, mientras que al parecer hay muy pocos procesos en continuo. En lo que respecta al tipo de reacción que se realiza con PS, hasta donde sabemos son todas reacciones por radicales libres y dependiendo del sistema de reacción en particular podemos tener sistemas homogéneos (polímero miscible en monómero) ó sistemas heterogéneos (polímero parcialmente soluble en el monómero). Al primer grupo pertenecen el PES, el polimetilmetracrilato (PMMA) y el poliacetato de vinilo (PAV), mientras que al segundo el PVC.

Las fracciones volumétricas cargadas al reactor son por lo general del orden de 25-50% de fase orgánica (monómero) en fase inorgánica (fase continua). Las características propias del proceso permiten que las reacciones se lleven a cabo hasta su completitud, ésto debido principalmente a que la remoción de calor, a través de la fase continua es adecuada y a la vez permite un buen control de la temperatura del reactor. Es ésta una de las principales bondades de la PS junto con la utilización de equipo convencional para la agitación y manejo de materiales. Para darnos una idea de el porqué de éste comportamiento diremos que la viscosidad de la suspensión es determinada esencialmente por la fase continua y por tanto permanece aproximadamente constante durante todo el proceso. Así, no obstante la exotermicidad de la reacción, al ser constante el Reynolds del tanque la velocidad de remoción de calor debe mantenerse constante, siempre y cuando no haya incrustaciones del polímero en las paredes de reactor.

Los reactores comerciales son de capacidades del orden de 2000-10000 galones aunque se han reportado de 50000. El agua que se utiliza como fase continua es tratada y desionizada antes de cargarse al reactor y vuelta a tratar antes de ser descargada al drenaje. La obtención del producto final requiere de equipos de separación (por lo general centrifugas) y de secado (secadores de aire caliente en contra-corriente). Adicionalmente y dependiendo del uso que se de al producto se utilizan extrusores para peletizar el polímero. Los tiempos de operación del proceso dependen del sistema y de las condiciones de operación, así la polimerización de estireno a 70°C usando como iniciador AIBN (.05 mol/lit) tarda aproximadamente 6 (36) horas mientras que la reacción de cloruro de vinilo a las mismas condiciones tarda aproximadamente 5 horas (24).

Un procedimiento típico de operación es el siguiente :

El monómero y el iniciador son bombeados al reactor el cuál contiene ya la cantidad adecuada de agua caliente . La carga es

entonces calentada a la temperatura de reacción y se controla la temperatura del reactor por medio de una chaqueta de enfriamiento. La adición del agente de suspensión puede hacerse junto con el monómero o bien adicionarse durante la primera etapa de la reacción. La adición del iniciador puede hacerse también programada. En la última etapa de la reacción se incrementa la temperatura del reactor para alcanzar la conversión completa. Al terminar la reacción el reactor se enfría por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero y el lote se descarga para su purificación (10).

II.2 CONCEPTUALIZACION DEL PROCESO

El proceso de PS es un proceso particulado en el cual la fase dispersa experimenta una reacción de polimerización. Planteado de ésta forma se deducen de una manera natural dos áreas importantes de estudio:

- 1) La cinética de reacción y
- 2) La dispersión líquido-líquido.

Como se mencionó en el capítulo I, la parte cinética está bien entendida, por lo que en éste trabajo utilizaremos dicha información sin ahondar en éste tema. Para la dispersión existe información aislada, pero valiosa, que utilizaremos para el modelado de la DTP por medio de un balance de población. Es en ésta área donde creemos que hacen falta algunas herramientas que pudieran hacer factible el modelado de la PS. A manera de ejemplo mencionaremos la necesidad de conectar de alguna manera confiable la cinética de reacción con la dispersión y el hecho de contar con alguna herramienta numérica accesible para resolver las ecuaciones que emanan de un balance poblacional, que por lo general son ecuaciones ID.

Estas necesidades fueron cubiertas en este trabajo mediante el desarrollo de unos modelos fenomenológicos para la descripción de los fenómenos de coalescencia y ruptura de las gotas, los cuales incorporan la evolución de las propiedades reológicas de las gotas. Así mismo se desarrolló una herramienta numérica confiable para la resolución de las ecuaciones que conforman el modelado global del proceso de PS.

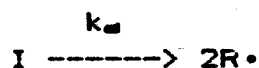
II.3 ELEMENTOS DEL PROCESO DE PS.

En esta sección analizaremos formalmente los distintos elementos que conforman la PS. Entre ellos podemos señalar los siguientes :

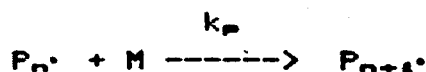
- i) cinética de reacción
- ii) reología de la fase dispersa
- iii) agente de suspensión
- iv) el campo de flujo turbulento
- v) la DTP y el balance de población
- vi) ruptura y coalescencia de las gotas

II.3.1 CINETICA DE REACCION

Hemos mencionado que las reacciones de polimerización en una PS pertenecen a las denominadas reacciones por radicales libres iniciadas químicamente, esto es, utilizando un iniciador. Un esquema cinético general para una reacción por radicales libres en presencia de un iniciador es de la forma



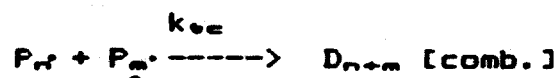
INICIACION



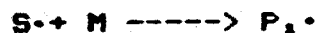
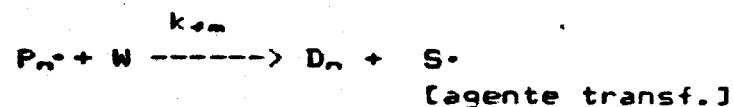
PROPAGACION



TERMINACION



TRANSFERENCIA



donde I es el iniciador, M el monómero, R los radicales libres primarios generados por el iniciador, P_n cadena de polímero activa con longitud n, D_n cadena de polímero inactiva de longitud n, W agente de transferencia, S radicales de W, y las k's las constantes cinéticas de reacción. Para establecer las ecs. que describen éste esquema de polimerización haremos las siguientes suposiciones:

- 1) aproximación de estado cuasi-estacionario para los radicales activos en el sistema, R y P (12,35).
- 2) el monómero consumido en reacciones distintas a las de propagación son despreciables para efectos del cálculo del consumo total del monómero y de la producción de polímero. Es decir suponemos válida la hipótesis de las cadenas largas (35).
- 3) Las reacciones de transferencia, como una primera aproximación, no serán tomadas en cuenta para el establecimiento del sistema de ecs. que describen el esquema anterior.
- 4) Las constantes de velocidad se consideran independientes de las longitudes de cadena (12).
- 5) La tasa de polimerización por iniciación térmica es despreciable a temperaturas menores a 120 C. En éste esquema cinético dicha contribución se considera despreciable.

En vista de lo anterior el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas que describen el esquema de polimerización anterior, en términos de los momentos principales de la distribución del polímero (12,35) son :

$$\frac{dw}{dt} = \frac{1-Ew}{M_0} \left[2fk_d I + k_p M \lambda_0 \right] \quad (2.1)$$

$$\frac{dI}{dt} = \left[\frac{IE}{1-Ew} \right] \frac{dw}{dt} - k_d I \quad (2.2)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left[\frac{E}{1-Ew} \right] \mu_0 \frac{dw}{dt} + \left[\frac{k_t + k_{ts}}{2} \right] \lambda_0^2 \quad (2.3)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \left[\frac{E}{1-Ew} \right] \mu_1 \frac{dw}{dt} + k_t \lambda_0 \lambda_1 \quad (2.4)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \left[\frac{E}{1-Ew} \right] \mu_2 \frac{dw}{dt} + k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 \quad (2.5)$$

$$\lambda_0^2 (k_{tc} - E k_p M / M_0) - \lambda_0 (2fk_d I E / M_0) - 2fk_d I = 0 \quad (2.6)$$

$$\lambda_1 - \frac{2fk_d I + k_p M \lambda_0}{k_t \lambda_0 - (E/[1-Ew]) dw/dt} = 0 \quad (2.7)$$

$$\lambda_2 - \frac{2fk_d I + k_p M \lambda_0 - 2k_p M \lambda_1}{k_t \lambda_0 - [E/(1-Ew)] dw/dt} = 0 \quad (2.8)$$

siendo :

V_0 = volumen inicial de monómero. (cm^3)

$V = V_0(1-Ew)$ = volumen del monómero (cm^3)

$k_t = k_{tc} + k_{td}$

ρ_m = densidad del monómero (gr/cm^3)

ρ_p = " " polímero. "

I = concentración del iniciador (mol/lt)

$M_0 V_0 - MV$

w = conversión de monómero = $\frac{M_0 V_0 - MV}{M_0 V_0}$

M = concentración del monómero (gr/lt).

M_0 = " inicial de monómero (gr/lt).

f = factor de eficiencia de descomposición de radicales libres primarios.

E = factor de contracción = $\frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_p}$

λ_i = i-ésimo momento de la distribución de radicales vivos. ($\text{gr-mol}/\text{Lt.}$)

μ_i = i-ésimo momento de la distribución de polímero muerto.

CONSTANTES CINÉTICAS

k_d = descomposición de iniciador [=] min^{-1}

k_p = propagación de cadenas [=] $\text{L}/(\text{gr-mol} - \text{min.})$

k_{tc} = terminación por combinación [=] "

k_{td} = " " desproporción [=] "

PESOS MOLECULARES PROMEDIO :

$$\overline{M}_N = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \quad (2.9)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} \quad (2.10)$$

El presente modelo supone que las constantes de velocidad son independientes de los tamaños de las cadenas; se ha encontrado que esta suposición es adecuada cuando se producen polímeros de alto peso molecular y ha dado buenos resultados en el modelado de reactores de polimerización (35) y en estudios cinéticos (12,63). Así mismo las reacciones se consideran irreversibles lo cual es también adecuado cuando las temperaturas de reacción están muy por debajo de las temperaturas de "techo" del polímero (327 y 247 °C para PES y PMMA respectivamente.) (46) , la cual es la temperatura a la que la tasa de despolimerización iguala a la de polimerización, por lo que la tasa neta de producción del polímero se vuelve cero. Las polimerizaciones por radicales libres son caracterizadas por la presencia de una autoaceleración en la velocidad de polimerización conforme la reacción progresa. Dicha autoaceleración es conocida como "efecto gel" ó "efecto Trommsdorff" y ha sido observada por numerosos autores (12,24,35,63) en la reacción de MMA, estireno, cloruro de vinilo, etc.

Es oportuno aclarar que el efecto gel no debe ser confundido con la aceleración en la tasa de reacción que se observa en sistemas de polimerización que operan en condiciones no isotérmicas, puesto que en este caso la aceleración es atribuida al comportamiento tipo Arrhenius de las constantes de reacción. Así pues, el efecto gel es observado en sistemas de polimerización isotérmicos. Diversos modelos han sido presentados en la literatura (12,24,63) con diferentes grados de éxito, para la descripción de este fenómeno. A la par con estos esfuerzos en el modelado se han desarrollado experimentos cinéticos para elucidar los efectos de concentración, viscosidad y peso molecular en la tasa de polimerización (46). Se ha comprobado que la reacción de terminación es la más afectada por cuestiones difusionales (63) y que a altas conversiones (mayores al 60%) también se afectan la eficiencia f , k_a , k_p , etc. (46).

En lo que respecta a la constante de propagación, ésta decrece apreciablemente debido más que nada a efectos vítreos. Estos efectos vítreos son más pronunciados mientras más baja es la temperatura de reacción. Así una polimerización puede detenerse antes de su completitud cuando la temperatura de reacción está por

debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero. Ello explica el porqué en muchos sistemas de polimerización, en PS, para alcanzar la conversión total es necesario elevar la temperatura del reactor a conversiones altas (mayores al 80%). Dos consecuencias inmediatas a la presencia del efecto gel son la obtención de altos pesos moleculares y una elevación en la polidispersidad de la distribución del polímero. El efecto puede suavizarse manteniendo PM bajos, aumentando la temperatura (menor viscosidad) ó con la utilización de agentes de transferencia.

En este trabajo usaremos la correlación presentada por Jainsinaghi y Ray (35) en la cual el efecto gel es atribuido por completo a el decrecimiento de k_t . Las expresiones usadas para k_t en función de T y w son, para el PES :

$$\ln G(w,T)=\ln(k_t/k_{t0})= D_1+D_2w+D_3w^2+D_4w_3 + \frac{D_5+D_6w+D_7w^2+D_8w^3}{T} \quad (2.11)$$

Es oportuno mencionar que dicha expresión fue obtenida en el modelado de reacciones de polimerización que no toman en consideración la contracción del polímero. Para los fines ilustrativos, de los alcances del modelo propuesto en este trabajo, es suficiente la utilización de dicha expresión.

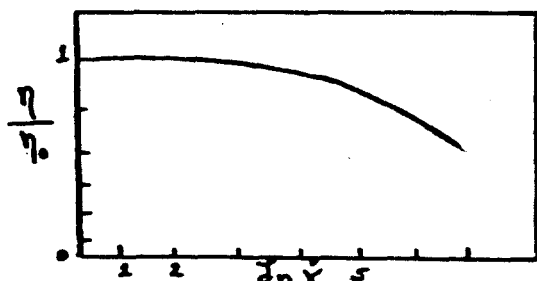
II.3.2 REOLOGIA DE LAS GOTAS

Cuando una gota viscosa es suspendida en una fase continua inmisible en régimen turbulento, las fuerzas asociadas con la fase continua turbulenta (inerciales y viscosas) actúan sobre toda la superficie de la gota induciéndola a deformarse (30). Debido a la deformación experimentada, dentro de la gota se crean esfuerzos viscosos y presiones dinámicas que, junto con las fuerzas superficiales inducidas por la tensión interfacial (σ) actúan para contrarrestar la deformación y estabilizar la gota. Cuando la viscosidad de la gota es apreciable, los esfuerzos viscosos son mayores que los superficiales y entonces la estabilidad de la gota estará gobernada por sus propiedades reológicas, mientras que si la viscosidad es baja (por lo general < 10 cp) entonces los esfuerzos inducidos por σ gobiernan la estabilidad, y si dichos esfuerzos son del mismo orden de magnitud ambos contribuirán a mantener la estabilidad de la gota. Así la DTP en equilibrio, por ejemplo en una dispersión liq.-liq, se alcanzará cuando las fuerzas externas sean contrarrestadas por las fuerzas cohesivas. Cualquier intento de racionalizar el diseño de un proceso de PS debe tomar en cuenta la reología de las gotas dispersas puesto

que, como habíamos apuntado anteriormente, a medida que la reacción progresa la consistencia de la gota cambia de líquido a sólido, esto es, que de un comportamiento tipo newtoniano al inicio de la reacción cambia al comportamiento de un fluido no-newtoniano. Para darnos una idea de ello baste mencionar que la viscosidad se eleva de 1 a 10^5 cp cuando la conversión va de 0 a 50%. De ahí que para modelar la PS es necesario medir de alguna manera como evolucionan las propiedades reológicas de la fase dispersa, para así poder detectar su influencia en los fenómenos de coalescencia y ruptura de las gotas.

La reología es la ciencia de la deformación y el flujo de la materia. Para un cabal estudio reológico se requiere de tres conceptos fundamentales : i) la definición del sistema de flujo bajo consideración, ii) de los modelos reológicos que provean las relaciones constitutivas para los fluidos en consideración y iii) contar con técnicas y equipos experimentales adecuados para determinar las propiedades reológicas. Es bien sabido, de la experiencia práctica, (7,9) que dichas propiedades son influenciadas por el peso molecular (PM), la distribución de pesos moleculares (DPM) y de la arquitectura del polímero. Es aceptado generalmente que el efecto primario que ejercen los esfuerzos cortantes es deshacer las interacciones moleculares inducidas por el enredamiento entre las cadenas. Dado que dichos enredamientos son función tanto del tamaño como del número de moléculas, el PM y la DPM son los factores que más influyen en el establecimiento de la viscosidad del material polimérico, la cuál, para efectos de este trabajo será la propiedad a seguir más importante.

En la mayoría de la soluciones poliméricas y fundidos, la viscosidad es independiente de la tasa de corte $\dot{\gamma}$ a valores de corte suficientemente bajos. A medida que la rapidez de corte se incrementa, la viscosidad empieza a decrecer desde su valor a corte cero η_0 . Una gráfica típica del comportamiento de η v.s $\dot{\gamma}$, para una gran parte de los materiales poliméricos se muestra en la fig. 2.1



$$\dot{\gamma} [s^{-1}]$$

$$\eta [s] \text{ viscosidad no-newt.}$$

$$\eta_0 [s] \text{ viscosidad a corte cero.}$$

A altas tasas de corte la pendiente de las curvas decrese, indicando una disminución en la viscosidad, es decir presenta un comportamiento pseudo-plástico característico de los polímeros de altos pesos moleculares. La viscosidad a corte cero se incrementa

rápida al aumentar el PM. La viscosidad no-newtoniana puede ser caracterizada perfectamente por : i) la viscosidad a corte cero η_0 , ii) la tasa de corte $\dot{\gamma}_0$ a la cual η comienza a decrecer y iii) la pendiente de la región a altos $\dot{\gamma}$. Una relación constitutiva muy utilizada en ingeniería química para describir la dependencia entre η y $\dot{\gamma}$ es la ecuación para un fluido newtoniano generalizado incompresible (7) la cual es de la forma:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.12)$$

La ecuación (2.12) solo es válida para flujos cortantes ó flujos que estén muy cerca de ser cortantes. La ec. (2.12) no es capaz de describir propiedades reológicas como el fenómeno de fuerzas normales (efecto Weissenberg), flujos secundarios inducidos ni propiedades dinámicas, generalmente asociadas a la viscoelasticidad (enrollamientos, relajación de esfuerzos, etc.). No obstante que (2.12) fué propuesta originalmente como una ec. empírica, actualmente está legitimada por las teorías modernas de mecánica del continuo. Por último diremos que (2.12) lleva a resultados correctos cuando las velocidades de flujo y las fuerzas cortantes ejercidas corresponden a flujos cortantes en estado estacionario.

Aunque los flujos internos generados en las gotas por las fuerzas externas distan de ser simples, como una primera aproximación, en éste trabajo consideraremos que dichos flujos son flujos cortantes simples y que están en estado estacionario, de tal forma que podamos utilizar (2.12). Dependiendo de la funcionalidad de τ con $\dot{\gamma}$ ó con η se han desarrollado muchos modelos empíricos. Destacando entre ellos por su amplia utilización el modelo de potencias de Ostwald, el modelo de plástico de Bingham, el modelo de Carrau, etc. (7). Buscando sacar provecho de la simplicidad de la ley de potencias y sobrellevar la falta de un tiempo característico en dicho modelo se utilizó el modelo de potencias truncado de Sprigs (7) que es de la forma :

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 + \eta_0 \left(\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0 \right)^{n-1} \dot{\gamma} & \dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_0 \\ \tau &= \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} & \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

en el cual aparecen las tres constantes para caracterizar τ .

A falta de elementos la transición entre el comportamiento newtoniano a no-newtoniano se hizo mediante un ajuste lineal en el parámetro n de la siguiente manera :

n = coeficiente de plasticidad. (-)

$$n(w) = mw + n_0, \text{ siendo } n(0)=1 \text{ y } n(1)=n_p \quad (2.14)$$

donde n_p es el valor de n correspondiente al polimero de que se trate. A partir de evidencias experimentales (7,9) se ha observado que sigue un comportamiento

$$\eta_0 = \begin{cases} k PM, & PM < PM_c \\ k PM^{3-4}, & PM > PM_c \end{cases} \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) es válida para polimeros con diferentes DPM cuando PM es reemplazado por el peso molecular, en peso, promedio $\bar{M}_w$. La ec. (2.15) usando $\bar{M}_w$ ha sido corroborada experimentalmente (9) y PM_c representa el limite inferior que requiere alcanzar $\bar{M}_w$ para que el polimero tenga un comportamiento no-newtoniano. $\bar{M}_w$ se estima mediante (2.10).

La expresión utilizada para relacionar η_0 con $\bar{M}_w$ y w para su utilización en los modelos de rompimiento y coalescencia fué la siguiente

$$\eta_0 = C_1 M \exp(C_2 T) + d_1 (\mu + \lambda)^{d_2} \bar{M}_w^{3-4} \exp(d_3/RT)$$

donde

$C_1 [=]$ c.p.lt/gr mol

$C_2 [=]$ K^{-1}

$R = 1.986 \frac{\text{Cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

$d_1 [=] \frac{\text{Lt}^{d_2} \text{c.p.}}{\text{gr}^{d_2} \text{gr}^{d_2}}$

$d_2 [=] d_3 [=] \text{gr} \cdot \text{mol} / \text{cal}$

(2.16)

en donde las constantes fueron ajustadas para describir lo mejor posible el perfil η_0 v.s w para el sistema de reacción utilizado.

II.3.3 AGENTE DE SUSPENSION

Las dispersiones liq.-liq. que se presentan en PS pertenecen a las así llamadas dispersiones estabilizadas por turbulencia (13) en las cuáles la dispersión es estabilizada por la acción combinada de un agente estabilizante y del campo turbulento. En (I.1) se han mencionado algunos de los principales efectos del agente de suspensión en la dispersión, entre ellos que modifica la magnitud de la tensión interfacial y que crea campos electrostáticos en la vecindad de las gotas. Estos campos electrostáticos se conforman debido al carácter iónico del agente de suspensión, el cual se deposita en las gotas y con ello se establece dicho campo.

En este trabajo la influencia de la concentración del agente de

suspensión en la DTP la manejaremos exclusivamente a través de la magnitud de la tensión interfacial del sistema (σ). Esto es, atribuiremos la influencia de la concentración de agente de suspensión en la DTP por medio de la variación de σ en los modelos de coalescencia y rompimiento de las gotas y dejaremos el estudio de la presencia de los campos electrostáticos en la dispersión para estudios futuros.

Tomando en consideración la información experimental disponible (37,41) la dependencia de la tensión interfacial del sistema con la concentración del agente de suspensión parece ser semejante a un proceso de adsorción a temperatura constante, es decir, que presenta un comportamiento similar a una isoterma de Langmuir. Así pues, para evaluar la influencia de la concentración del agente de suspensión en la dispersión se ajustó a los datos experimentales una expresión del tipo de una isoterma de Langmuir. Dicha expresión es de la forma :

$$\sigma = K_1 + \frac{K_2 C_s}{(1 + K_3 C_s)}$$

II.3.4 CAMPO DE FLUJO.

El punto medular para relacionar las propiedades de una dispersión líquido-líquido en un tanque agitado, que opera en régimen turbulento, con las propiedades de los constituyentes, el diseño del reactor y las condiciones de operación descansa en la teoría de isotropía local establecida por Kolmogoroff (31,56). Una excelente discusión de ésta teoría la podemos encontrar en (56). Nosotros aquí brevemente comentaremos la esencia de dicha teoría, a la vez que apuntaremos las condiciones que deben conjuntarse para poder utilizar con confianza la relación entre el campo turbulento y la DTP.

En un campo turbulento, en tanques agitados, la inestabilidad del flujo principal da lugar a remolinos cuyos tamaños ó escalas son del orden de magnitud del flujo principal, esto es, que pueden ser asociados a los tamaños del mecanismo generador del flujo, en la práctica éstos se asocian al tamaño del diámetro del impulsor. A dichos remolinos les denominaremos remolinos energéticos, dado que contienen gran parte de la energía del campo de flujo. Estos remolinos energéticos son a su vez inestables y se desintegran en remolinos más pequeños, traspasándoles su energía cinética. Estos a su vez desaparecen para formar remolinos cada vez más pequeños, hasta que los esfuerzos viscosos sean apreciables y toda la energía se disipe por flujo viscoso. Estos remolinos, que ya no

transfieren energía sino más bien la disipan, se les denomina remolinos disipantes. A números de Reynolds grandes, si la escala del flujo principal es grande comparada con los remolinos disipantes, entonces existe un amplio espectro, en tamaños, de remolinos u oscilaciones. Dentro de dicho espectro se encuentran los remolinos disipantes, asociados a tamaños del orden :

$$\eta = \left(\nu^3 / \epsilon \right)^{1/4}$$

= viscosidad cinemática del medio. (2.17)

ϵ = disipación de energía por unidad de masa (cm^2/seg^3).

y a los remolinos energéticos, los cuales contienen gran parte de la energía del sistema pero disipan muy poco y son de tamaños comprendidos entre los asociados al flujo principal y los disipantes. Estos remolinos que transfieren exclusivamente energía cinética de los más grandes a los más chicos van perdiendo gradualmente la información acerca de los remolinos grandes dado que la transferencia es en todas direcciones. Tomando esto en consideración Kolmogoroff estableció que todos los remolinos disipativos son independientes estadísticamente de los relacionados con el flujo principal y la única información que relaciona a los remolinos disipantes de los primarios es la cantidad de energía que reciben de ellos.

Así, si el flujo principal es independiente del tiempo, las propiedades estadísticas de cualesquier oscilación de una escala mucho menor que el flujo principal, deberá ser, por tanto, función únicamente de la tasa de local de disipación por unidad de masa ϵ y de ν , la viscosidad del medio. El rango de tamaños donde esta última aseveración es válida se conoce como el rango universal de equilibrio. Kolmogoroff propone además que un volumen muy pequeño, comparado con el asociado al flujo principal las magnitudes de las oscilaciones turbulentas son isotrópicas y por tanto la velocidad relativa entre dos puntos de dicho volumen dada por

$$\overline{u^2(r)} = \overline{[u(r_1) - u(r_2)]^2} \quad (2.18)$$

no estará influenciada por los remolinos mucho mayores que r y por tanto $\overline{u^2(r)}$ está determinada exclusivamente por los remolinos disipantes los cuales son independientes estadísticamente del flujo principal. Si L es la escala asociada al flujo principal, Kolmogoroff concluye que $\overline{u^2(r)}$ está dada por

$$\overline{u^2(r)} = C_2 \epsilon r^2 / \nu \quad r \ll \eta \quad (2.19)$$

$$\bar{u}^2(r) = C_2 E^{2/3} r^{2/3} \quad L \gg r \gg \eta \quad \text{subrango inercial} \quad (2.20)$$

donde c_1 y c_2 son constantes universales, las cuáles pueden ser medidas. Así mismo, si las gotas de la dispersión están dentro del subrango inercial entonces la ec. (2.18) la podemos expresar como:

$$\bar{u}^2(r) = \bar{u}^2(d) \quad ; \quad \bar{u}^2(d) = C_3 E^{2/3} d^{2/3} \quad (2.21)$$

donde $u^2(d)$ no es propiamente la velocidad de la gota sino una medida estadística de campo externo que rodea a la gota y el cuál influirá de una manera crucial en el comportamiento de ella.

Del análisis anterior podemos darnos cuenta de la poderosa herramienta que representa la teoría de isotropía local para estimar las propiedades de la DTP en función de la hidrodinámica existente en el tanque.

Ahora bien el determinar cuando es aplicable la aproximación de isotropía local en tanques agitados cuya estructura turbulenta está lejos de ser isotrópica reviste una gran importancia, ya que ello nos permitiría determinar bajo que condiciones de operación es confiable su utilización. De hecho ésta teoría ha permitido una validación teórica de la regla empírica de escalamiento de tanques de mezclado manteniendo constante el ingreso de energía por unidad de masa al sistema.

Hinze (30) en un primer intento de validar ésta teoría llegó a una expresión para el tamaño máximo estable de gota en una dispersión liq.-liq. en función de E y de las propiedades físicas de los fluidos. Dicha expresión es la base para la bien conocida teoría del número de Weber (8,30).

Así mismo, reconoció que la existencia de isotropía local no garantizaba por completo la validez de dicha relación, sino que se requería la homogeneidad del flujo turbulento, es decir que el espectro de disipación energética dentro del tanque fuera universal. A este respecto Rhuston et. al (54) encontraron experimentalmente que para tanques con similitud geométrica y completamente baffleados y con números de Reynolds del tanque mayores a 10^4 el flujo era universal y que existe una relación lineal entre la disipación por unidad de masa local y la disipación por unidad promedio alimentada al sistema. Conjuntando ésta serie de resultados, Shinnar (56) las valida contra datos experimentales y concluye que en los tanques agitados empleados típicamente en los procesos industriales la teoría de isotropía local es válida y que predice algunas propiedades promedio de la DTP.

Sin embargo, para el caso de una PS, se utilizan dispersión liq.-liq. cuya fracción volumétrica de fase es apreciable y las

expresiones expuestas anteriormente, para campos turbulentos homogéneos ó bien diluidos, ya nos pueden ser utilizadas como tales. A este respecto Laats y Frishman (39) encontraron que el efecto principal, de la presencia de una segunda fase en un campo turbulento, era el de abatir la intensidad de la turbulencia y encontraron una expresión para tomar en cuenta dicha segunda fase. Coualaloglou y Tavlarides (16) en base a ello propusieron una corrección de la forma :

$$\overline{u}^2(d) \mid = \overline{u}^2(d) \mid / (1. + \phi)^2 \quad (2.22)$$

En éste trabajo, la presencia de una segunda fase se consideró de una manera similar a la propuesta en (16).

II.3.5 LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULAS Y EL BALANCE DE POBLACION.

La operación de reactores heterogéneos en la industria química es muy frecuente ya que muchos procesos importantes, extracción líquido-líquido (lixiviación, purificación y concentración de compuestos), absorción de gas (purificación de corrientes de deshecho en plantas químicas), procesos de polimerización (emulsión y suspensión), reactores de fluidización (secado de granos), secadores de aspersion, etc. utilizan dicho tipo de reactores. Estos sistemas se han estudiado utilizando valores promediados de los parámetros que intervienen en los procesos particulados. A consecuencia de ello se han reportado extensas correlaciones para el diseño de dichos sistemas.

Como es claro, éstas correlaciones solamente permiten estimar ciertas propiedades promedio de la dispersión y es bien conocido (6) que un cálculo racional de las tasas globales de transporte debe ser realizado en base a las tasas individuales de las gotas dentro de las bases de un balance de población (34). Investigaciones más recientes concluyeron que las tasas de transporte en sistemas heterogéneos, cuando son calculadas en base a tamaños promedio de la población pueden llevar a errores apreciables (6,17,41.1).

Así pues podemos decir que el conocimiento de la DTP es de gran importancia en el diseño y optimización de reactores líquido-líquido, como los utilizados en PS, y su determinación puede realizarse mediante un balance general de población (BP), el cual requiere para poder resolver para la DTP del conocimiento de las frecuencias de ruptura y coalescencia de gotas y de sus posibles mecanismos de realización, en otras palabras para poder

estimar la DTP de un sistema disperso mediante el BP se requiere contar con modelos fenomenológicos para los eventos de ruptura y coalescencia de gotas. La causa principal de la poca utilización de los BP es que el tipo de ecuaciones a las que da origen (I, ID) no han recibido la suficiente atención en la literatura, como es el caso de las ecs. diferenciales ordinarias y parciales, de tal forma que su resolución junto con el hecho de necesitar expresiones adecuadas para los terminos de generación y desaparición son los mas fuertes inconvenientes para su utilización. Por otra parte hay que destacar que cuando se pueden conjuntar éstos dos factores, las expresiones de generación y desaparición y alguna forma para resolver las ecs. ID, y por ende se pueden resolver las ecs. del balance de población, la obtención de la DTP es de una ayuda inestimable para un diseño racional y/o la optimización de un proceso de PS.

La aplicación del balance de población a una PS se muestra en el apéndice 2.1. .

II.3.6 ROMPIMIENTO Y COALESCENCIA DE GOTAS

Como se ha mencionado en las secciones anteriores los fenómenos que gobiernan, a través de su equilibrio dinámico, la DTP en una dispersión liq.-liq. son la ruptura y coalescencia de las gotas presentes en la dispersión.

En este apartado describiremos brevemente los modelos que a nuestro juicio describen de una manera más racional dichos fenómenos. Dichos modelos fueron los que utilizamos en la simulación del proceso de PS.

Coulaloglou y Tavlarides (16), racionalizaron la obtención de los modelos fenomenológicos de ruptura y coalescencia de gotas que previamente habían presentado Valentas et. al (64,65) y Delichastios y Probstein (18) . Para lograrlo hicieron uso de la teoría de isotropía local para caracterizar el campo turbulento dentro del tanque. Usando el criterio propuesto por Hinze (30) para la ruptura de una gota propusieron una frecuencia de rompimiento como el producto del inverso de un tiempo característico de rompimiento (t_r) y de una fracción de gotas que se rompen. Esta fracción fué asociada a la fracción de remolinos turbulentos que colisionan con la gota y que poseen una energía cinética superior a la necesaria para vencer las fuerzas cohesivas que mantienen unida a la gota. El cálculo de dicha fracción de remolinos turbulentos la realizaron suponiendo que la distribución de velocidades relativas de éstos remolinos era una distribución tipo Maxwell. Konno et al. (36) usando una distribución similar

para remolinos turbulentos obtuvieron resultados satisfactorios en el modelado y simulación del proceso de rompimiento en tanques agitados.

Así la fracción de gotas de diámetro d , que reciben paquetes energéticos mayores que los necesarios para vencer las fuerzas cohesivas, y que por tanto se rompen, fue posible calcularla asumiendo que la distribución de energías cinéticas de las gotas era similar a la de los remolinos disipantes. El tiempo característico de rompimiento lo asociaron al tiempo característico del movimiento relativo de dos paquetes de fluido en el campo turbulento.

La expresión correspondiente a la frecuencia de ruptura que obtuvieron tomando en cuenta la corrección por la presencia de la segunda fase usando (2.22) fué :

$$G(x) = g(x) N_f(x)$$

$$g(x) = C_1 x^{-2/9} \frac{D^{2/3} N^*}{1+\phi} \exp \left[- \frac{C_2 \sigma (1+\phi)^2}{\rho x^{5/9} D^{4/3} N^{*2}} \right]$$

x = Volumen de gota, cm^3

$N_f(x)$ = Número de gotas de volumen x .

La frecuencia de coalescencia la obtuvieron utilizando el criterio de Shinnar, descrito en (56), con la salvedad de que la fuerza impulsora para lograr el drenado del líquido provenía del campo turbulento, específicamente de un remolino de tamaño igual a la suma de los diámetros de las gotas adheridas. Coualaloglou y Tavlarides vislumbraron la frecuencia de coalescencia como el producto de una frecuencia de colisiones de las gotas y de una eficiencia de coalescencia. Dicha eficiencia fué calculada en relación a tiempos promedio de coalescencia y de contacto. El tiempo promedio de contacto fué asociado al tiempo de vida media de los remolinos de tamaño $d_1 + d_2$, mientras que el tiempo promedio de coalescencia fue proporcional al tiempo de drenado de una película de líquido atrapado entre dos gotas no rígidas. La frecuencia de colisiones fué asumida similar a la que ocurre en los gases. Kowasawa (38.1) precisó que dada la naturaleza aleatoria en los campos turbulentos esta suposición es válida. Abrahamson (1) llegó a una conclusión semejante, proveyendo además de una expresión de tamaño de partícula mínimo para que esta suposición sea válida en campos turbulentos, similares a los encontrados en las dispersiones líquido-líquido en la industria.

La expresión que obtuvieron para la frecuencia de coalescencia es de la forma:

$$F(x, y) = H(x, y) N f(x) N f(y)$$

$$H(x, y) = C_3' (x^{2/3} + y^{2/3}) (x^{2/9} + y^{2/9}) D^{2/3} \frac{N^*}{1+\phi} * \\ \exp \left[C_4' \frac{\mu_c l_c D^2}{\sigma^2} \frac{N^{*3}}{(1+\phi)^3} \left(\frac{x^{1/3} y^{1/3}}{x^{1/3} + y^{1/3}} \right)^4 \right]$$

080776

Los modelos así obtenidos tienen cuatro constantes a determinar, las cuáles fueron estimadas mediante el ajuste de datos experimentales. La resolución del balance de población y la simulación que efectuaron dieron resultados satisfactorios, de tal forma que pudieron estimar los efectos de N , ϕ , en su sistema mediante simulación y comparar con datos experimentales.

No obstante que estos modelos fueron obtenidos para un reactor tanque agitado continuo los modelos descritos pueden ser utilizados con confianza en reactores batch, como así lo señaló Ramkrishna (49). Sin embargo para utilizarlos en la simulación de una PS es necesario tener en mente que no fueron obtenidos para sistemas con agentes de suspensión y que su validez se restringe a fluidos inviscidos lo cual los hace inadecuados para su utilización en una PS. En lo que respecta al primer cuestionamiento, la influencia del agente de suspensión puede ser absorbida por las constantes a ajustar, pero en lo que se refiere a la viscosidad de las gotas poco se puede hacer, dado que a medida que μ_g crece, los tiempos de relajación viscosa, así como los esfuerzos de cedencia de la gota aumentan y por tanto la eficiencia de coalescencia bien puede ser gobernada por los tiempos de flujo de las gotas más que por los tiempos de drenado. Para el caso del rompimiento cada vez se requerirá de mayor energía para lograr elongar la gota, aunado al mayor tiempo requerido para lograr dicha elongación.

Con miras a corregir estas deficiencias, en este trabajo proponemos unos modelos fenomenológicos en los cuales se incorpora de una manera racional el efecto de la viscosidad de las gotas. Esto se consigue para el caso del rompimiento, adicionando a las fuerzas cohesivas la contribución de los esfuerzos viscosos de las

gotas de una manera parecida a la expuesta por Arai (4) y Lagisetty (40). Aunado a ello se propone una eficiencia de rompimiento en base a tiempos de flujo viscoso. En lo que respecta a coalescencia se propone una eficiencia en base a energías y otra en base a tiempos de flujo. En este último caso se vislumbra el proceso como una competencia entre tiempos de drenado y tiempos de flujo de las gotas.

MODELO DE ROMPIMIENTO DE GOTAS

En un campo turbulento, una gota de diámetro d (ó volumen $x=4\pi d^3/3$) está expuesta al bombardeo energético por parte del espectro de remolinos en el tanque. Los remolinos más grandes que d solamente acarrearán la gota, mientras que los remolinos más pequeños que d solamente la hacen vibrar. Si suponemos que una consecuencia de este bombardeo es la adquisición de energía por parte de la gota, de los remolinos disipantes de tamaño d , y que el adquirir la energía necesaria para romperse no asegura que el evento se de a menos que el tiempo disponible para la ruptura (t_b) sea igual ó mayor que el tiempo característico de flujo de la gota (t_v) entonces la frecuencia de rompimiento la podemos visualizar como:

$$G(x) = g(x) N f(x) \quad (2.23)$$

siendo :

$g(x)$ = constante de rompimiento.

Se propone en este trabajo :

$$g(x) \propto \omega_r \lambda_r \eta_r \quad (2.24)$$

en donde

λ_r es la fracción de gotas que susceptibles de romperse por contar con la energía suficiente (eficiencia energética).

η_r es la fracción de gotas susceptibles de romperse al tener tiempos de deformación menores al tiempo característico de ruptura.

ω_r es la frecuencia de rompimiento, asociada con el tiempo de vida media de los remolinos disipativos de tamaño $d=x^{1/3}$.

Se propone que λ_r es equivalente a la fracción de remolinos cuya contenido de energía es mayor o igual a la necesaria para romper la gota. Así :

$$\lambda_r = \text{Exp} (- E_c / \bar{E}_c) \quad (2.25)$$

siendo

$$E_c = E_m + E_o + E_v$$

E_s = energía de cohesión superficial (dina-cm).

E_o = " asociada al esfuerzo de cedencia para vencer la resistencia de la gota para poder fluir (dina-cm).²

E_v = energía asociada al trabajo necesario para la elongación de la gota (dina-cm).

$\bar{E}_c$ = energía promedio disponible, asociada con el campo turbulento (dina-cm).

Ahora bien, la energía disponible E_c es del orden de (8) :

$$\bar{E}_c \propto x^{1/3} \tau_c \quad (2.26)$$

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

La fase continua puede ser caracterizada por una función espectral de energía $E(k)$, tal que $E(k) dk$ representa la energía turbulenta por unidad de masa asociada con las fluctuaciones cuyas longitudes de onda están entre k y $k + dk$. Así :

$$\tau_c = \int_{1/\lambda}^{\infty} E(k) dk$$

Si las condiciones que prevalecen en el tanque son tales que podamos suponer que existe isotropía local (55), entonces :

$$E(k) = \beta E^{2/3} k^{-5/3} \quad (2.27)$$

Aún más, si suponemos que tenemos un tanque con similitud geométrica, con deflectores, con números de Reynolds mayores a 10^4 y cuyo patrón de flujo es universal (56), entonces se cumple :

$$E \propto \bar{E} \quad \text{y} \quad \bar{E} \propto N^* D^2 \quad (2.28)$$

por tanto $\bar{E}_c \propto \rho_c \times \bar{u}^2 (x^{1/3}) \propto \rho_c \bar{E} x^{1/3}$ (2.29)
donde

$$\bar{u}^2 (x^{1/3}) \propto (\bar{E} x^{1/3})^{2/3}$$

La energía superficial está dada por (8):

$$E_s \propto \sigma x^{2/3} \quad (2.30)$$

La energía de cedencia es (8):

$$E_o \propto \tau_o x \quad (2.31)$$

y la energía viscosa la estimamos de la ec (2.13):

$$E_v = \eta_0 \left(\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0 \right)^{n-1} \dot{\gamma} \chi \quad (2.32)$$

Así tenemos:

$$E_0 / \bar{E}_c = k_2 \sigma / \ell_c N^2 D^{4/3} x^{3/9} ; \quad (2.33)$$

$$E_0 / \bar{E}_c = k_3 \tau_0 / N^2 d^{4/3} x^{3/9} \quad (2.34)$$

$$E_v / \bar{E}_c = k_4 \left(\ell_c / \ell_c \right)^{n-2} D^{2(n-1)/3} / R_{ed} x^{2(n+1)/9} \quad (2.35)$$

$$\text{siendo } R_{ed} = \ell_c N^{2-n} D^2 / (\eta_0 \dot{\gamma}_0^{1-n})$$

Sustituyendo 2.33 a 2.35 en 2.25 obtenemos la eficiencia energética, cuya expresión final, incluyendo la corrección por la presencia de la segunda fase, es:

$$\lambda_r = \exp \left\{ - \left(\frac{1+2\bar{\gamma}}{1+\bar{\gamma}} \right)^2 \left[K_2 \frac{D^{5/3}}{W_e x^{5/9}} + K_3 \frac{D^{2/3}}{R_{ed} x^{2/9}} + K_4 \left(\frac{1+\bar{\gamma}}{1+2\bar{\gamma}} \right)^n \frac{\ell_c}{\ell_c} \frac{D^{2(n-1)/3}}{R_{ed} x^{2(n-1)/9}} \right] \right\} \quad (2.36)$$

$$R_{ed} = \frac{\ell_c (N^2 D^2)^2}{\tau_0}, \quad W_e = \frac{\ell_c N^2 D^3}{\sigma}, \quad \bar{\gamma} = \eta_0 / \eta_c$$

Por otra parte la eficiencia por tiempos se propone como:

$$\eta_r = \exp (-t_v / t_b) \quad (2.37)$$

siendo (16,5.1)

$$t_b \propto x^{2/9} E^{-1/3}, \quad (2.38)$$

el tiempo característico de flujo viscoso se aproximó como:

$$t_v \propto (3n+1) \left(1 / \dot{\gamma} \right)^{(n-1)/n} \left(2 \eta_0 / \ell_c N^2 D^{4/3} (x^{1/3} + y^{1/3})^{2/3} \right)^{1/n} \quad (2.39)$$

Los detalles de la estimación de t_v se encuentran en el apéndice 2.2. Sustituyendo 2.38 y 2.39 en 2.37 se obtiene la eficiencia por tiempos, cuya expresión final, incluyendo la corrección por fracción de fase dispersa (2.22) es:

$$\eta_r = \exp \left\{ - \left(\frac{1+2\bar{\gamma}}{1+\bar{\gamma}} \right)^{n-2} \frac{K_5 \frac{3\eta_H}{n} \left[2 \left(\ell_c / \ell_c \right) / R_{ed} \right]^{1/n} D^{2(n-1)/3}}{x^{2(n-1)/9}} \right\} \quad (2.40)$$

Por último, ω_r se aproxima como:

$$\omega_r = 1/t_b = k_1 N^* D^{2/3} (1+\xi) / [(x^{2/3} + y^{2/3}) (1+2\xi)] \quad (2.41)$$

MODELO DE COALESCENCIA

La frecuencia de coalescencia entre las gotas de una dispersión liq.-liq. en un campo turbulento, la podemos expresar como :

$$C(x,y) = \mathcal{H}(x,y) N f(x) N f(y) \quad (2.42)$$

siendo

$C(x,y)$ = número de eventos de coalescencia entre gotas de volumen $x \pm dx$, $y \pm dy$ por unidad de volumen v_c y por unidad de tiempo.

$\mathcal{H}(x,y)$ = constante de coalescencia.

En este trabajo proponemos una funcionalidad para $\mathcal{H}(x,y)$ de la forma siguiente :

$$= h(x,y) \lambda(x,y) \quad (2.43)$$

donde

$h(x,y)$ = frecuencia de colisión entre dos gotas de tamaño $x^{1/3}$ y $y^{1/3}$, por unidad de volumen de fase continua.

$\lambda(x,y)$ = eficiencia de coalescencia.

La razón de proponer dicha funcionalidad para la constante de coalescencia radica en el hecho de que no todas las colisiones entre las gotas llevan a la realización del evento de coalescencia.

La frecuencia de colisión entre partículas de tamaño $x^{1/3}$ y $y^{1/3}$ en un campo turbulento isotrópico, siendo las densidades de la fase dispersa y continua semejantes, esta dada por (1,16):

$$h(x^{1/3}, y^{1/3}) = K_6 (x^{2/3} + y^{2/3}) (x^{2/3} + y^{2/3})^{1/2} \frac{1}{D} N \left(\frac{1}{16} \right) \quad (2.44)$$

En (2.44) se ha corregido por la fracción de fase dispersa, por medio de la expresión (2.22).

Al colisionar dos gotas de la dispersión la coalescencia se producirá solamente si la energía de colisión es superior a la necesaria para vencer los esfuerzos superficiales y de cedencia y cuando además el tiempo de contacto promedio es superior al tiempo necesario para que las gotas se deformen y al mismo tiempo

expulsen la película de líquido que queda atrapada entre ellas. En este trabajo la eficiencia energética se considera exclusivamente en términos de la energía asociada al esfuerzo de cedencia, τ_0 . Esto es, es estrictamente válido para fluidos no-newtonianos cuya energía de cedencia sea mucho mayor que la energía viscosa y superficial. La adaptación del modelo de coalescencia para el caso de que las tres energías sean del mismo orden de magnitud es inmediato dado que la expresión resultante será similar a la correspondiente al proceso de ruptura. Desde esta perspectiva la eficiencia de coalescencia la podemos vislumbrar como :

$$\lambda(x,y) = \lambda_e(x,y) \lambda_t(x,y) \quad (2.45)$$

donde $\lambda_e(x,y)$ representa la fracción de colisiones con energías superiores a la necesaria para vencer τ_0 y $\lambda_t(x,y)$ es la fracción de colisiones cuyo tiempo de contacto promedio (t_c) es superior al tiempo característico necesario para deformar las gotas (t_v) o drenar la película (t_d). De acuerdo a esto, el tiempo promedio de coalescencia lo podemos definir como el tiempo controlante del proceso, esto es :

$$\tau = \begin{cases} t_d & \text{si } t_d \geq t_v \\ t_v & \text{si } t_d \leq t_v \end{cases} \quad (2.46)$$

t_c se aproxima como el tiempo de vida media de los remolinos de tamaño $(x^{1/3} + y^{1/3})$, como sugiere Levich (42.1) y C y T (16). Así:

$$t_c \propto (x^{1/3} + y^{1/3})^{2/3} / \bar{E}^{1/3} \quad (2.47) \text{ Por}$$

otra parte el tiempo de drenado se aproxima de una manera similar a la propuesta por Coualaloglou y Tavlarides (16) :

$$t_d \propto \mu_c \{ \bar{E}^{2/3} (x^{1/3} + y^{1/3}) x^{1/3} y^{1/3} \} \quad (2.48)$$

En lo que respecta al tiempo característico de flujo viscoso, éste se estima de una manera similar al tiempo de flujo viscoso para el caso del rompimiento. Los detalles para el calculo de t_v se dan en el apéndice 2

$$t_v = \frac{2\eta}{\bar{E}} \left(\frac{1}{\bar{E}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \left(\frac{2\eta_0}{\bar{E}^{1/n} (x^{n/3} + y^{n/3})^{1/3}} \right)^{1/n} \left(\frac{[x^{n/3} y^{n/3}]}{x^{n/3} + y^{n/3}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (2.49)$$

Así, siendo $\bar{\tau}$ y $\bar{t}_c$ dos tiempos característicos de fenómenos supuestos independientes, tenemos :

$$\lambda_t = \exp(-\bar{\tau} / \bar{t}_c)$$

lo que de acuerdo a (2.46) nos da :

$$\lambda_t = \begin{cases} \lambda_s & \text{si } t \geq t_v \\ \lambda_v & \text{si } t < t_v \end{cases} \quad (2.50)$$

donde

$$\lambda_s = \exp(t_s/\bar{t}_c) = \exp \left\{ -K_1 \left(\frac{1+\beta}{1+2\beta} \right)^3 \frac{4\epsilon \ell_c N^2 D^2}{\sigma^2} \left(\frac{x^{1/3} y^{1/3}}{x^{1/3} + y^{1/3}} \right)^4 \right\} \quad (2.51)$$

$$\lambda_v = \exp(t_v/\bar{t}_c) = \exp \left\{ -K_2 \left(\frac{1+\beta}{1+2\beta} \right)^{\frac{n-2}{2n}} \frac{3\eta \ell_c}{n} \left[\frac{2(\ell_c/\ell_c)^{1/n}}{Re_d} \right] \frac{(x^{1/3} y^{1/3})^{\frac{2n}{2n-1}} D^{\frac{2(n-1)}{2n-1}}}{(x^{1/3} + y^{1/3})^{\frac{2(n-1)}{2n-1}}} \right\} \quad (2.52)$$

finalmente el factor de eficiencia λ_e lo podemos estimar como sigue :

Sea E_0 la energía necesaria para iniciar la deformación de las gotas $E_0 = E_c + (x + y) \tau_0$

$$\text{y} \quad \lambda_e = \exp(-E_0/E_{c01}) \quad (2.53)$$

donde E_{c01} es la energía de colisión de dos gotas de la dispersión; dicha energía depende de la masa reducida m_r y de la velocidad relativa de las gotas. Para dos gotas con densidades similares y tomando la velocidad relativa entre ellas como la velocidad relativa entre los dos extremos de un remolino de tamaño $(x^{1/3} + y^{1/3})$ tenemos (43.1):

$$m_r = \ell_c (x^{1/3} + y^{1/3}) / (x^{1/3} y^{1/3})$$

$$E_{c01} = \pi (xy) \bar{u}^2 (x^{1/3} + y^{1/3}) \left\{ \sigma / (12\pi (x + y)) \right\} \quad (2.54)$$

sust. $\bar{u}^2$ con los resultados de la teoría de isotropía local, obtenemos la expresión para :

$$\lambda_e = \exp \left\{ -K_3 \left(\frac{1+\beta}{1+2\beta} \right)^2 \frac{D^{2/3}}{Re_o (x^{1/3} + y^{1/3})^{2/3}} \right\} \quad (2.55)$$

Así sustituyendo (2.50) y (2.55) en (2.45) se obtiene la eficiencia de coalescencia de las gotas y la sustitución de (2.44) y (2.45) en (2.42) nos proporciona la tasa de coalescencia.

II.4 MODELADO DEL PROCESO

Como señalábamos en (2.1) el proceso de PS lo dividimos en dos partes principales : i) cinética de reacción y ii) dispersión líquido-líquido. La razón de ello es que visto desde la perspectiva de que son dos procesos simultáneos que ocurren en el tanque que de alguna manera interrelacionan, debe haber al menos una manera de conectarlos. La interrelación entre ambas partes, contra lo que se pudiera pensar no es biunívoca, sino que es en una sola dirección. Esta última aseveración se basa en que la PS por sus características propias es conocido y aceptado considerar el sistema como una distribución de pequeños tanques por lotes operando a las mismas condiciones, siempre y cuando la temperatura del sistema sea la misma en todas partes y la dispersión sea "homogénea", entendiendo por homogeneidad el hecho de que las propiedades del sistema sean independientes de la posición y de que la DTP en el tanque sea esencialmente la misma en todas partes. Si suponemos que cada gota posee la misma concentración del iniciador podemos aseverar que cada pequeño reactor operará a las mismas condiciones y por tanto la velocidad de reacción será independiente del tamaño de gota. Dado el tamaño de las gotas (.01-1mm), el supuesto de isotermicidad, incluso en el efecto gel, no ha de estar muy alejado de la realidad puesto que la generación de calor individual no será mucha y fácilmente podrá ser retirado por la fase continua, dado que el tanque opera a $N_{Re} > 10^4$.

Por otra parte si analizamos la dispersión, hemos visto que la DTP es un reflejo del equilibrio dinámico de la ruptura y coalescencia de gotas y como éstas cambian sus propiedades reológicas a medida que la reacción avanza, con la consecuente variación en las frecuencias de C y R, es claro que la DTP se moverá hacia el nuevo equilibrio dinámico alcanzado por la dispersión. Queda claro entonces el porqué la información viaja en un solo sentido, la cinética de reacción no se ve influenciada por la DTP, mientras que la DTP es función del grado de conversión. Así pues bajo esta perspectiva es claro que necesitamos ecuaciones para describir la cinética de polimerización y ecs. para la obtención de la DTP. Las ecuaciones de la cinética fueron desarrolladas en (2.2) mientras que las correspondientes a la DTP en (II.3.5). El conjunto de ecuaciones que conforman el modelo global del proceso está constituido por :

Balance de población : A 2.1.3

Modelos de coalescencia y ruptura :

2.23, 2.24, 2.36, 2.40, 2.41, 2.42, 2.44, 2.51, 2.52, 2.55

Cinética de reacción : 2.1 a 2.8, 2.11, 2.16

III. SOLUCION DE ECUACIONES INTEGRODIFERENCIALES USANDO COLOCACION GENERALIZADA.

En el capítulo anterior se destacó el hecho de que para poder conocer la evolución de la DTP en la simulación de una PS es necesario resolver un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias (cinética) y una ecuación integrodiferencial (ID) que emana del balance de población.

Así mismo, se mencionó que una de las restricciones fuertes, por la cuál el estudio de diversos problemas en ingeniería química no se realiza dentro del marco de los balances de población, es la falta de herramientas matemáticas accesibles para resolver las ecs. ID a que dan lugar.

En éste capítulo describiremos, de una manera concisa, la metodología utilizada para resolver la ec. ID para una dispersión líquido-líquido. Dicha metodología basa en la técnica de colocación ortogonal C. O. (67,68)), la cuál desde su implementación en 1967, ha llegado a ser una técnica estándar para la resolución de ecs. diferenciales ordinarias y parciales, que se presentan en ingeniería química.

El método presentado aquí busca tomar ventaja de la fácil implementación numérica de dicha técnica de colocación y de ampliar el espectro de funciones solución susceptibles de ser aproximadas mediante la generalización de las funciones de ponderación utilizadas para la generación de la familia de polinomios ortogonales utilizadas en C.O.

La idea es generalizar la elección de la función de ponderación, w , para la generación de la familia de polinomios ortogonales, de tal suerte que, en base a la resolución de una versión simplificada de la ec. original a resolver, uno pueda elegir una función de ponderación que sea, en algún sentido, parecida a dicha solución de la versión simplificada. De ésta manera la elección particular de la base aproximante es tal que la capacidad de aproximar la solución de la ecuación original se incrementa. Así pues, a ésta metodología le denominamos colocación ortogonal generalizada (C.O.G.) ó colocación global w -ortogonal. La metodología, aparte de permitir una elección adecuada para la aproximación de la solución busca sacar la mayor ventaja de éste hecho mediante una constante relocalización de la malla de colocación, de tal suerte que la malla de colocación siempre esté situada en el dominio de importancia de la solución. En otras palabras, la convergencia del método hacia la solución es gradual y en cada aproximación se corrige la función de ponderación hasta que alguna propiedad topológica, elegida con anterioridad, permanezca aproximadamente constante.

Es oportuno mencionar que ésta técnica, al igual que la de C. O.

es adecuada cuando la función solución a aproximar es susceptible de ser aproximada globalmente por polinomios. De no ser éste el caso se recomienda utilizar algún método que aproxime por tramos, como son el método en diferencias finitas ó el método de elemento finito.

En éste trabajo de tesis el énfasis en el método lo haremos en su implementación numérica y en su aplicación a algunos problemas de interés en ingeniería química.

El lector interesado en más detalles acerca de la sustentación del método puede consultar la referencia (2), en donde se presenta el método con un nivel de detalle y rigurosidad mayor.

En los resultados presentados en la sección 3.4, los perfiles de la DTP mostrados fueron "suavizados" durante la interpolación, para efectos de la presentación de las gráficas. La suavización se realizó utilizando una corrección, en las fórmulas de interpolación de Lagrange, y fué de la forma :

$$l_j(x) = l_j(x) \frac{W(x)}{W(r_j)}$$

donde

$$l_j(x) = \prod_{i \neq j} \frac{(x - x_i)}{(x_j - x_i)}$$

Cabe mencionar que dicha "suavización" puede realizarse también utilizando splines (23) para interpolar la curva completa a partir de la solución en los puntos de colocación.

III.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Consideremos un modelo representado por la ecuación ID

$$L u(x) = f(x), \quad x \in D \quad (3.1)$$

donde u pudiera satisfacer condiciones de frontera (CF)

$$L u(x) = f(x), \quad x \in D$$

siendo u y f funciones definidas en el dominio D y L un operador integro-diferencial. El dominio D puede ser finito, semi-infinito e infinito. A manera de ejemplo diremos que la ec. (A2.1.1) cumple con (3.1), siendo en éste caso el dominio D semi-infinito. Así, el problema es resolver para u dado f.

Una rigurosa resolución del problema daría como resultado un conjunto infinito de ecuaciones algebraicas. Ahora bien el objetivo de los métodos de aproximación es el construir una adecuada

representación de la solución usando un conjunto de funciones aproximantes cuya dimensión sea lo más pequeña posible. En el caso específico de la técnica de colocación esto significa el utilizar el menor número posible de puntos de colocación.

III.2 EL METODO DE COLOCACION GENERALIZADA.

080776

El método de C. O. es hoy día una herramienta estándar en ingeniería química. Se basa principalmente en la aproximación de la función solución de una ecuación tal como 3.1 ó algún caso especial, es decir una ec. diferencial ó integral, por medio de una base polinomial aproximante. Dicha base aproximante, es por lo general una familia de polinomios interpolantes de Lagrange (68).

No obstante que el método tradicional de C. O. ha mostrado su versatilidad en numerosos problemas en ing. química, también es cierto que ha habido diversos intentos en los cuáles dicho método no funciona adecuadamente (58,59). En éste trabajo se propone un método para resolver ecs. ID, el cual está basado en la técnica de C. O. y que busca aprovechar las ventajas que posee C. O., tanto en su conceptualización, como en su implementación numerica, pero mejorando en lo posible la capacidad de aproximación y la diversidad de problemas en los cuales pueda ser utilizado.

Las contribuciones principales realizadas en éste trabajo, en lo que respecta al método numérico son las siguientes :

i) se generaliza la utilización de la función de ponderación y con ello la generación de familias de polinomios ortogonales arbitrarias. Aunado a ello, las subrutinas creadas (COEFF y PECUAD) permiten la estimación de las raíces y pesos de cuadratura de dichos polinomios.

ii) se resuelve simultáneamente la malla de colocación y la aproximación a la solución de una manera iterativa, relocalizando la malla de colocación en cada pasada.

III.3. IMPLEMENTACION NUMERICA

En este apartado se describirán los aspectos numéricos involucrados en la implementación de la estrategia de colocación global w-ortogonal para funciones.

En particular se hará énfasis en las subrutinas COEFF, PECUAD y MATRICES creadas para la generación de polinomios w-ortogonales, polinomios de interpolación de Lagrange (y sus derivadas), pesos de cuadratura y las matrices de discretización.

III.3.1 GENERACION DE POLINOMIOS ORTOGONALES

Los polinomios ortogonales satisfacen la siguiente fórmula recursiva de tres términos (14)

$$P_{N+1}^w(x) = a_N (x - b_N) P_N^w(x) - c_N P_{N-1}^w(x)$$

donde $a_N = \alpha_{N+1}/\alpha_N$, $N = 0, 1, \dots, N_I - 1$

$$b_N = \langle v_N(x), t_N(x) \rangle / \langle t_N(x), t_N(x) \rangle, N = 1, 2, \dots, N_I - 1$$

arbitrario, $N = 0$

$$c_N = a_N \langle t_N(x), t_N(x) \rangle / a_{N-1} \langle t_{N-1}(x), t_{N-1}(x) \rangle, \\ N = 1, 2, \dots, N_I - 1$$

$$v_N = \int_D x P_N^w(x) dx, \quad t_N = \int_D P_N^w(x) dx$$

donde N_I denota el número de puntos de colocación interiores. Por lo general los coeficientes α_N son elegidos igual a la unidad con signos alternados. La recursión es inicializada con $P_{-1}^w = 0$, $P_0^w = 1$, $c_0 = 0$. Una vez que la función de ponderación es asignada, los coeficientes de recursión $\{a_i, b_i, c_i; i = 1, \dots, N_I - 1\}$ se pueden calcular y almacenar. Las integrales correspondientes a los productos internos se realizaron con un esquema compuesto de Simpson por tramos, en donde por cada tramo se incluían 7 puntos. La elección del tamaño de integración se hizo bajo el criterio de obtener una exactitud dada en la obtención de la malla de colocación. Así, para el caso de dominios finitos, el dominio D se dividió en n_I subintervalos siendo n_I tal que la raíces del polinomio w-ortogonal no variara hasta en la cuarta cifra decimal. La exactitud de éstos cálculos se determinó mediante comparación con la literatura (23). En lo que respecta a dominios semi-infinitos se siguió el mismo procedimiento con la salvedad de que la integración se detenía al no haber una variación mayor del

uno por ciento en el área bajo la curva, es decir que se elegía el tamaño del subintervalo y se comenzaba la integración a partir del origen sumándose las áreas, se continuaba adicionando intervalos hasta que el área bajo la curva en el $k+1$ intervalo era menor que el uno por ciento del área total de los k intervalos. Si las raíces calculadas con dicho tamaño de intervalo satisfacía el criterio de exactitud deseado, se aceptaba tal tamaño como adecuado, de lo contrario se disminuía y se realizaba de nuevo la integración.

Para el caso de familias de polinomios w -ortogonales no reportados en la literatura la manera de elegir el tamaño del subintervalo fué de que al disminuir dicho tamaño a la mitad las raíces calculadas no cambiarán en la cuarta cifra decimal.

Las N_1 raíces interiores de $p_N(x)$ se obtuvieron mediante un método de newton con deflación reportado en (68) basado en las fórmulas de recursión. Esto es

$$r_{i,k+1} = r_{i,k} - \{ (p_N(x) / p'_N(x)) / [1 - (p_N/p'_N) \sum 1/(x-x_j)] \}$$

$$x = r_i, i=1, \dots, N_1$$

$$r^0_1 = r_{1-1}, r^0_0 = 0$$

El criterio para determinar si se ha encontrado la i -ésima raíz fué que $|r_{i,k+1} - r_{i,k}| < 1 \cdot 10^{-4}$. Cuando se incluían una o dos condiciones de frontera, se forzaba a que éstas fueran también raíces de colocación. Los polinomios interpolantes de Lagrange fueron calculados mediante la siguiente fórmula (68)

$$l_i(x;r) = p_N(x) / [(x-r_i) p'_N(r_i)]$$

donde

$$p_N(x) = p_N(x) (x)^N (1-x)^N, N = N_1 + N_0 + N_2$$

Las derivadas de los $l_i(x)$ se calcularon mediante las fórmulas (68): $1/(k+1) [p_N^{(k)}(x;r)/p'_N(x;r)], x=r_i$

$$l_i^{(k)}(x;r) = \frac{1}{(x-r_i) [p_N^{(k)}(x;r)/p'_N(x;r) - k l_i^{(k-1)}(x)]}, x = r_i \quad x \in D$$

Los w -pesos de cuadratura fueron obtenidos mediante

$$\omega_i = \int_D w(x) l_i(x;r) dx \quad i=1, \dots, N$$

donde las integrales fueron aproximadas mediante el mismo esquema de integración usado para la determinación de la malla de colocación. Si $N_0=N_1=0$ se tiene una fórmula de cuadratura w-gaussiana la cual es exacta para integrandos cuyo grado sea menor o igual $2N_1-1$. Si $N_0=0$ y $N_1=1$ ó $N_0=1$ y $N_1=0$ se tiene una w-cuadratura de Radau exacta hasta un grado de $2N_1$. Si $N_0=1$ y $N_1=1$ se tiene entonces una w-cuadratura de Lobatto la cual es exacta hasta integrandos con un grado de $2N+1$.

La discretización de (3.1) mediante colocación w-ortogonal conduce a un sistema de ecuaciones algebraicas lineales ó no-lineales dependiendo de la forma de (3.1). Las matrices de discretización, similares a la matrices reportadas en (68), se calcularon mediante la utilización de la subrutina MATRICES. En dicha subrutina, en caso de requerirse derivadas se utilizó un procedimiento análogo al usado en (68), mientras que en caso de requerirse integrales (ejemplo 4.2,4.3,4.4), éstas se aproximaron mediante cuadratura gaussiana ó bien por el método de Simpson. La resolución de dichos sistemas algebraicos se utilizó la subrutina Hybrid (48) de la biblioteca del IIMAS-UNAM. Este código utiliza un método de linealización tipo cuasi-Newton, con actualización tipo Broyden y búsqueda de paso tipo Fowdell (48). Las tolerancias asignadas en éste método fueron del orden de $1.E-6$ - $1.E-8$, mientras que los cálculos se realizaron en una mini-computadora HP-3000 usándose precisión sencilla.

III.4 APLICACIONES

En ésta sección se aplicará la metodología planteada en las secciones anteriores a diversos ejemplos ilustrativos con el fin de poder validar su utilidad. Los ejemplos escogidos fueron tales que permitieran barrer una amplia gama de aplicaciones en ingeniería química, a la vez que nos permitiera también probar varias estructuras de ecuaciones, esto es tener ecuaciones lineales y no-lineales, operadores diferenciales, integrales e integro-diferenciales.

Así los ejemplos escogidos fueron

- (1) Difusión y reacción en una pastilla catalítica isotérmica .
- (2) Distribución de cargas de un electrolito alrededor de un electrodo. (Teoría de la Doble Capa).
- (3) Distribución de tamaños de partículas en una dispersión líquido-líquido.
- (4) Distribución de tamaños de partículas en un cristalizador

III.4.1 DIFUSION Y REACCION EN UNA PASTILLA CATALITICA

El modelo correspondiente a una reacción de primer orden que se efectúa en una pastilla catalítica, en estado estacionario, bajo condiciones isotérmicas es descrito por las ecuaciones

$$\begin{aligned} 1/x^2 \nabla^2 u(x) - \xi^2 u(x) &= 0 & 0 < x < 1 \\ u'(x) &= 0 & \text{en } x=0 \\ u(x) &= 1 & \text{en } x=1 \end{aligned} \quad (3.2)$$

siendo $\nabla^2 = 1/x^2 \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{d}{dx} \right)$ ($x = \frac{d\mu(x)}{dx}$)

donde x es la distancia a lo largo del radio, $u(x)$ es una concentración adimensional del reactante y ξ es el módulo de Thiele. Dicho módulo es la razón de la velocidad de reacción sobre la velocidad de difusión. La ecuación (4.1) es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden, mientras que el modelo es un problema con valores a la frontera con una condición frontera no homogénea en $x=1$.

La ecuación (3.2) ha sido objeto de diversos estudios para la validación de técnicas numéricas (23,68) puesto que posee una solución analítica. La solución de (3.2) es

$$u(x) = \text{SINH}(\xi x) / [x \text{SINH}(\xi)] \quad (3.3)$$

Por propósitos de aproximación podemos reescribir (1) en términos de la coordenada cuadrática $z=x^2$, así obtenemos

$$4 \frac{d^2 u(z)}{dz^2} + 6 \frac{du(z)}{dz} - \xi^2 u(z) = 0 \quad 0 < z < 1 \quad (3.4)$$

$$u(z) = 1 \quad \text{en } z=1$$

La ecuación (3.3) satisface automáticamente la condición de frontera $du/dx = 0$ en $x=0$ puesto que u es solamente función de $z=x^2$.

Para valores pequeños de ξ la velocidad de difusión es grande comparada con la velocidad de reacción, de aquí que el perfil (3.3) sea suave. Por otra parte, cuando ξ es grande, es decir la velocidad de reacción es mucho mayor que la velocidad de difusión, es de esperarse un perfil abrupto cerca de la frontera externa ($z=1$) y un perfil suave (prácticamente una línea horizontal) en el resto del dominio.

La topología de (3.3) sugiere utilizar una función exponencial con decaimiento centrada alrededor de 1. Aún más con el decaimiento de la función de ponderación flexible de tal forma que se pueda dar más importancia a la zona cercana a $z=1$ (zona de

reacción). Para lograr esto se construye un esquema iterativo.

Así la función de ponderación escogida fue

$$w(z) = \exp [-\lambda(1-z)] \quad 0 \leq z \leq 1 \quad (3.5)$$

El centro de gravedad de (3.4) está dado por

$$\bar{x} = \int_0^1 z e^{-\lambda(1-z)} dz / \left[\int_0^1 e^{-\lambda(1-z)} dz \right]$$

de donde podemos obtener una relación entre $\bar{x}$ y la media del perfil aproximado $u^0(z)$

$$h(\lambda) = (1 - e^{-\lambda})(\bar{x} + 1/\lambda) - 1 \quad (3.6)$$

donde

$$\bar{x} = \int_0^1 z u^0(z) dz / \left[\int_0^1 u^0(z) dz \right] \quad (3.7)$$

así, dado una $\bar{x}$, resolviendo (3.6) con un esquema de Newton-Raphson se obtiene λ y por tanto la función de ponderación (3.5) queda determinada.

El algoritmo utilizado en el proceso iterativo fue el siguiente

- 1) dar un estimado de $\bar{x}$
- 2) resolver para λ en (3.6) con un Newton-Raphson
- 3) resolver para $u(x)$ en (3.1)
- 4) estimar $\bar{x}_n$ con (3.7) aproximando las integrales con cuadraturas w-gaussianas.
- 5) calcular δ , siendo $\delta = \bar{x} - \bar{x}_n / \bar{x}_n$
- 6) si δ
 - $\left\{ \begin{array}{l} < .05 \text{ parar} \\ > .05 \text{ hacer } \bar{x}_0 = \bar{x}_n \text{ y regresar a (2), iniciando el Newton-Raphson con el último valor de } \lambda (\lambda_0) \end{array} \right.$

Examinemos ahora la aproximación que resulta cuando $\bar{x}=20$, cuando se utilizaron cuatro puntos de colocación internos y un punto en la frontera. El proceso iterativo se arrancó con $\lambda=0$. En la figura 3.1 se muestra el proceso completo que siguió el método hasta llegar a la aproximación de la solución. En la misma figura se detallan: el perfil inicial (iter0), así como su evolución - (iter1); la evolución de la función de ponderación y de la malla de colocación. La actualización de la malla de colocación se detiene cuando $\bar{x}$ no cambia más de un 5% de acuerdo al algoritmo mencionado en el párrafo anterior.

En este caso particular el algoritmo converge en una iteración. En general, para una gran variedad de funciones de ponderación

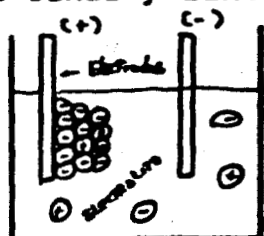
iniciales el algoritmo converge después de una a tres iteraciones.

En la figura 3.2 se muestran los resultados, para $\xi=5$ y $\xi=50$ de los perfiles obtenidos a partir de: i) solución analítica, ii) colocación Jacobi-ortogonal y iii) colocación w-ortogonal. Para el caso de $\xi=5$, tres puntos interiores y una frontera fueron utilizados. Como puede verse, ambos procedimientos (Jacobi y w) resultan en una aproximación satisfactoria. Para cuando $\xi=50$, se usaron cuatro puntos interiores. Puede observarse que mientras que el esquema de colocación de Jacobi ($\alpha=2, \beta=0$) presenta problemas (los cuales se manifiestan como oscilaciones), el esquema de colocación w-ortogonal nos produce de nuevo una aproximación satisfactoria en todo el dominio. Este último esquema requiere de una iteración para converger.

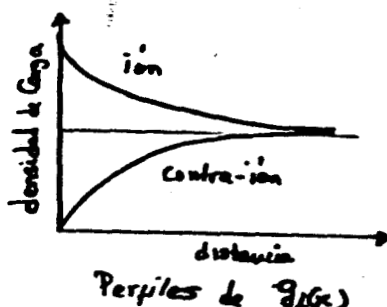
Es oportuno hacer mención de la flexibilidad de la función de ponderación (3.5). Cuando $\lambda=0$ ($w(x)=1$), se obtiene una base aproximante de polinomios de Legendre (Jacobi(0,0)). De hecho esta base fue elegida como aproximación inicial para resolver (3.4). Cuando $\lambda=\infty$, la base aproximante no es otra que una familia de polinomios interpolantes de Laguerre centrados alrededor de $z=1$. Esta situación es equivalente a traspasar el problema de un dominio finito a uno de dominio semi-infinito y ajustando el decaimiento de la función de ponderación de tal manera que la amplitud de la base interpolante coincida con la de la pequeña zona de reacción cercana a la superficie de la esfera.

III.4.2 DISTRIBUCION DE CARGAS ELECTRICAS ALREDEDOR DE UN ELECTRODO.

Este tipo de problemas electroquímicos surgen cuando es de interés conocer ó estimar la distribución de cargas (iones) que se forma en los alrededores de un electrodo cuya densidad de carga es distinta de cero. La conceptualización del problema lo podemos visualizar mejor a través del siguiente esquema, en donde se muestra una cuba electrolítica con un electrodo plano sumergido, al igual que una gráfica típica exhibiendo los perfiles respectivos de los iones y contra-iones.



cuba electrolítica



El modelo que representa a este sistema está basado en la teoría de la doble capa eléctrica. En nuestro caso consideraremos el modelo particular que resulta cuando se realiza la aproximación HCN/MSA reportada por Lozada et al. (43) para una sal que posee una disociación 1-1. El electrolito es considerado como un fluido que posee esferas rígidas cargadas (iones) en un medio dieléctrico continuo.

El electrodo es considerado como placa plana sólida con cierta densidad de carga eléctrica.

Las ecuaciones que gobiernan este modelo son

$$\begin{aligned} \ln [u_i(x)+1] &= \beta z_i e V + 2\pi \rho A(x) + 2\pi \epsilon \int_{\sigma/2}^{\infty} K(x,y) u_j(y) dy \\ &+ 2\pi \beta z_i e^2 \epsilon \int_{\sigma/2}^{\infty} L(x,y) u_j(y) dy \quad \sigma/2 < x < \infty \\ u_i(x) &= -1, \quad 0 < x < \sigma/2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde $g_i(x) = u_i(x) + 1$ es la densidad reducida de carga para el i -ésimo ión; $i=1,2$. En el apéndice 3.1, al final de este capítulo se listan los parámetros completos y las respectivas expresiones de los núcleos de las integrales.

El modelo (3.8) es un conjunto de dos ecuaciones integrales simultáneas no lineales, cuyas integrales son del tipo de Fredholm. Dichas ecuaciones fueron resueltas (Lozada, et al, 1982) por medio de una técnica iterativa de Picard. Dichos autores, a través de dicho procedimiento, obtuvieron soluciones muy exactas. De sus resultados se puede concluir que a bajas concentraciones de los iones los perfiles que resultan son susceptibles de ser aproximados globalmente por medio de una base polinomial.

Los valores utilizados para los parámetros en (3.7) fueron los siguientes : $\sigma=4.25 \text{ \AA}$, $\rho = 0.001 \text{ M}$ y $V=25 \text{ mV}$.

La resolución de (3.7) mediante el esquema de colocación w-ortogonal fué realizada con cuatro puntos interiores y un punto en la frontera $x=\sigma/2$. La función de ponderación que caracterizó a la base polinomial de Lagrange aproximante fué una función exponencial con decaimiento centrada alrededor del origen. Esto es

$$w(x) = \exp [- \lambda x], \quad \sigma/2 < x < \infty, \quad \lambda > 0 \quad (3.9)$$

La relación entre λ y la media de la curva aproximada $u^0(x)$ esta dada por

$$\lambda = 1/\bar{x}, \quad \bar{x} = \int_{\sigma/2}^{\infty} x u^0(x) dx / \int_{\sigma/2}^{\infty} u^0(x) dx \quad (3.10)$$

El proceso iterativo fué arrancado con $\bar{X}=40$ ($\lambda = 0.025$) y convergió después de una iteración. Al igual que en la subsección 3.4.1 se consideró como criterio de convergencia el que la media $\bar{X}$ no variara más de un 5%. En la figura 3.4 se muestran las evoluciones de los perfiles de iones y contraiones, de la función de ponderación y de la malla de colocación. La bondad de la aproximación se corroboró al incrementar a cinco los puntos interiores de colocación. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.4. En éste caso el algoritmo se arrancó con la media $\bar{X}$ obtenida al utilizar cuatro puntos internos.

III.4.3 DISPERSION LIQUIDO - LIQUIDO

En éste ejemplo nos ocuparemos de obtener la DTP en una dispersión liq.-liq. en un tanque agitado continuo en estado estacionario. Supongamos que tenemos un tanque continuo agitado con mezclado perfecto al cuál alimentamos una corriente de dos líquidos inmiscibles. La corriente de alimentación tiene una cierta población conocida de gotas distribuidas con respecto a su masa x

Sea N_0 el número total de gotas en la corriente de alimentación y $u_0(x)$, $0 < x < \infty$, su distribución normalizada. Como se había mencionado con anterioridad debido a la condiciones de operación, agitación, las gotas están sujetas a sufrir eventos de ruptura y coalescencia, de ahí que la distribución de tamaños de partículas a la salida, $u(x)$ dependerá del equilibrio dinámico que se haya alcanzado en el tanque, el cuál a su vez está influenciado por las condiciones a la entrada, a la salida y los fenómenos de coalescencia y ruptura.

Valentas et al (64,65) utilizaron balances de población (34) para modelar este tipo de sistemas dispersos. Dichos autores propusieron dependencias matemáticas para la ruptura y coalescencia de las gotas. Logrando así calcular las distribuciones de tamaños y simular algunas condiciones en el reactor. Los fenómenos de coalescencia y ruptura los caracterizaron por medio de las siguientes funciones: $g(x)$, frecuencia de rompimiento; $h(m)$, frecuencia de coalescencia; $\beta(y,x)$, función de probabilidad de la distribución de gotas hijas; $\bar{Y}(x)$, número promedio de gotas hijas después de un evento de ruptura; $\lambda(x,y)$, eficiencia del evento de coalescencia. Para un reactor operando isotérmicamente y en estado estacionario las ecuaciones que describen al sistema son

$$0 = N_0 u_0 / N - u(x) f(x) - g(x) u(x) + \int_0^\infty Y(y) g(y) \beta(x,y) dy -$$

(4.10)

$$N \int_0^{x/2} \lambda(x-y, y) h(x-y) h(y) u(x-y) u(y) dy + N \int_0^{\infty} \lambda(x, y) h(x) h(y) u(x) u(y) dy$$

$$N = V_d f_0 / \left[\int_0^{\infty} x u(x) dx \right]$$

donde N es el número total de partículas en el tanque. Las expresiones usadas para las funciones de coalescencia y rompimiento se detallan en el apéndice 3.2

A partir de resultados experimentales y numéricos (Coualaloglou y Tavlarides, (16); Valentas y Amundson, (65), podemos concluir que, en la mayor parte de los casos, las distribuciones de tamaños de partículas pueden ser aproximadas globalmente por polinomios. En la mayoría de los casos las distribuciones resultantes exhiben un máximo, mientras que en algunos presentan un comportamiento tipo exponencial con decaimiento. En base a ello parece razonable creer que se necesita una base aproximante más versátil que la discutidas en las secciones anteriores. Es por ello que para esta clase de problemas se utilizó como función de ponderación para el esquema de colocación w-ortogonal una función de distribución normalizada tipo gamma, la cuál tiene la forma

$$w(x) = x^{\alpha} \exp[-x/\beta] / [\Gamma(\alpha + 1) \beta^{\alpha+1}], \quad 0 < x < \infty, \quad \alpha > -1, \quad \beta > 0 \quad (3.12)$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma. Los parámetros de la función de ponderación pueden relacionarse con la media y la varianza de la función a ser aproximada de la manera siguiente:

$$\alpha = \bar{X}^2 / \sigma^2 - 1 \quad ; \quad \beta = \sigma^2 / \bar{X}$$

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} x u^0(x) dx / \left[\int_0^{\infty} u^0(x) dx \right] \quad ; \quad \sigma^2 = \int_0^{\infty} (x - \bar{X})^2 u^0(x) dx$$

En la figura 3.5 se puede observar como se va modificando el perfil a ser aproximado a lo largo de las iteraciones, así como también la evolución de la función de ponderación y la actualización de la malla de colocación para los valores de los parámetros dados en 3.2. De nuevo se recurrió al criterio de detener el proceso iterativo al no variar la media de la distribución mas de un 5% con la salvedad de que el algoritmo verificara de que el área bajo el perfil aproximado $u^0(x)$ estuviera en el rango de $1 \pm .05$, para poder estar seguros de que se cumplía con la restricción de que $u(x)$ es en realidad una distribución normalizada.

El proceso iterativo se arrancó con los valores $\alpha=3$ y $\beta=.5$ ($\bar{X}=2$)

y $\sigma^2 = 1$) en (3.12). Las ecuaciones (3.11) se resolvieron con el esquema de colocación w-ortogonal con una malla de siete puntos, seis internos y uno fijo en la frontera $x=0$.

La figura 3.6 muestra como la aproximación a $u(x)$, $u^0(x)$ va cambiando al ir incrementando el número de puntos de colocación. De dicha gráfica se puede observar que un esquema con seis puntos produce una muy buena aproximación.

Incluso con cuatro ó cinco puntos se obtiene una razonable aproximación, especialmente si el interés primario se centra en los principales momentos de la distribución.

080776

III.4.4 DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULAS EN UN CRISTALIZADOR.

Un cristalizador continuo, con suspensión y remoción de productos perfectamente mezclados consiste de un reactor tanque agitado perfectamente mezclado al cual le es alimentado una corriente conteniendo una concentración de constante del soluto y libre de sólidos, mientras que simultáneamente se extrae la suspensión de cristales formados al mismo ritmo. Para lograr la nucleación se requiere sobresaturar la solución que ingresa al reactor y esto se puede conseguir al enfriar el tanque.

Bajo estas condiciones, ciertamente los eventos de ruptura y crecimiento de cristales se darán, de ahí que la distribución de tamaños de cristales a la salida será función del equilibrio dinámico entre dichos eventos, así como del tiempo de residencia en el tanque.

Randolph (50) mediante el uso del balance de poblaciones obtuvo el modelo que describe éste sistema. Así para un cristalizador operando en régimen estacionario el modelo es de la forma

$$\frac{dv}{dl} - [r v] = v/\theta + (B - D) \quad (3.13)$$

donde r es la tasa de crecimiento de los cristales (asumida constante), θ es el tiempo de residencia en el reactor, v es la función de densidad, en número, de cristales. D es la función de extinción, relacionada con la desaparición de cristales de tamaño l por rompimiento y se asume que es de la forma

$$D(l) = k v(l) l^m$$

donde k y m son constantes. B representa la función de nacimiento, la cual esta relacionada con los cristales de tamaño l que se

producen al romperse un cristal de tamaño mayor que 1. Para el caso de rompimiento binario, es decir, que cada cristal se rompe en dos, la función de nacimiento adopta la forma

$$B(1) = \int_0^1 P(E) [D(1/E) + D(1/(1-E))] dE$$

siendo $P(E)dE$ la probabilidad de que un cristal de tamaño E - $(E+dE)$ se forme al romperse un cristal de tamaño 1. En este caso, rompimiento binario, $P(E)$ es simétrico alrededor de $1/2$.

Si definimos las variables adimensionales

$$x = 1/[\theta r] ; u = v(1)/v(0) ; \beta = k\theta(r\theta)^m$$

entonces la versión adimensional de la ecuación (3.13) es

$$\frac{du}{dx} + (1 + \beta x^m) u - \beta I_m = 0 \quad (3.14)$$

$$u(0) = 1$$

$$I_m = \int_0^1 P(E) [(x/E)^m u(x/E) + (x/(1-E))^m y(x/(1-E))] dE$$

Para poder resolver (3.14) que especificar $P(E)$. Si $P(E)$ es igual a uno, tenemos el caso particular de rompimiento binario uniforme. Así pues la ecuación a resolver es (3.14) con $P(E)=1$.

Dicha ecuación es una ec. ID cuya parte diferencial es ordinaria de primer orden y cuya parte integral es del tipo de Fredholm en dominio finito. La parte integral de (3.14) es impropia, por lo que se requiere de un tratamiento especial para su cálculo numérico. Definiendo $y=(1-E)/E$ para el primer integrando y $y=E/(1-E)$ para el segundo y sustituyendo en (3.14) se obtiene :

$$0 = -\frac{du}{dx} + u(x) + Q x^m u(x) - 2Q \int_0^1 [x(y+1)]^m u[x(y+1)]/(y+1)^2 dy,$$

$$0 < x < \infty; u(0) = 1.$$

La función de ponderación usada en la resolución de () fue similar a la utilizada en (3.4.2)). El modelo fue resuelto para los siguientes valores de los parámetros : $Q=0.5$ y $m=4$. Cabe hacer notar que este modelo fue también resuelto por Singh y Ramkrishna (58) con el método de residuos ponderados (). En la figura 3.7 se muestra el proceso iterativo seguido por el método en lo que se refiere a : la función de ponderación, la malla de colocación y el perfil aproximado. En este caso se usaron 4 puntos internos de colocación y una frontera. En la figura 3.8 se muestra la

convergencia hacia la solución del perfil aproximado al incrementarse los puntos de colocación. Así mismo se muestra la aproximación obtenida por Singh y Ramkrishna mediante un esquema de 6 puntos.

En este capítulo se ha descrito una técnica numérica basada en aproximaciones globales que permite resolver ecuaciones ID cuya solución sea susceptible de ser aproximado globalmente por polinomios. El método ha sido probado con cuatro ejemplos, destacando entre ellos por su estrecha relación con la PS el de la dispersión liq.-liq.

IV. SIMULACION DE LA PS.

En esta sección se describirá la estrategia utilizada en la resolución de las ecuaciones que describen el proceso de PS (2.1-2.18; A2.1.4). Así mismo se ilustrarán los principales resultados obtenidos mediante su resolución numérica, utilizando la metodología descrita en el capítulo III para la resolución de la ecuación ID resultante del balance de población y la utilización de un método estándar de integración (Euler de paso variable) para las ecuaciones de la cinética de polimerización. Las variables del proceso analizadas fueron : fracción de fase dispersa (ϕ), concentración de agente estabilizante (C_a), nivel de agitación (N^*) y la concentración del iniciador (I_0) en la polimerización.

Cabe mencionar que la validación del modelo propuesto se realizó con la ayuda de información experimental reportada en (37). La estrategia para determinar el conjunto de constantes que aparecen en los modelos de coalescencia y ruptura de gotas se realizó por ensayos de prueba y error. Sin embargo la búsqueda de dichas constantes se empezó luego de un análisis dimensional, para así tener una idea del orden de magnitud de dichas constantes. También se tomaron en cuenta los órdenes de magnitud de algunas constantes reportadas en la literatura (16).

En esta etapa se observó que cuando se contaba con un conjunto de valores que describían bien las primeras etapas de la reacción fallaban a conversiones altas y viceversa. Así mismo se vio que el variar las constantes para ajustar cierta etapa de la reacción, en las otras se perdía el ajuste. El conjunto de constantes presentado en este trabajo se eligió después de numerosos intentos para lograr ajustar todo el proceso de polimerización.

IV.1 ESTRATEGIA DE SIMULACION

Hemos visto que el modelado del proceso de PS operando en régimen isotérmico da lugar a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (cinética) acoplado a una ecuación ID (DTP). Así mismo se han apuntado brevemente, en el capítulo 2, algunas características inherentes a la PS, las cuales nos proporcionan la pauta para el diseño de la estrategia de resolución de las ecuaciones ya mencionadas.

Así, aprovechando el hecho de que en una PS la cinética de

reacción es similar a la de un proceso en masa a las mismas condiciones de procesamiento, podemos considerar a cada gota de la dispersión como un pequeño reactor por lotes, de tal suerte que la evolución tanto de la conversión, como de la DPM es independiente del tamaño de la gota y por ende independiente de la DTP. Esto, en principio, nos permite desacoplar la cinética de reacción del balance de población. Por otra parte la DTP, al ser un reflejo del equilibrio dinámico que se establece entre los procesos de coalescencia y ruptura de gotas, es fuertemente dependiente de la evolución de los perfiles de conversión y DPM a través de las propiedades reológicas de las gotas.

En conclusión podemos establecer que la información viaja en un solo sentido, esto es, la cinética afecta a la DTP, mientras que la DTP no afecta el mecanismo de polimerización y de ahí la factibilidad de desacoplar ambos procesos simultáneos.

Por otra parte señalaremos que el tiempo característico de estabilización de las dispersiones líquido-líquido son del orden de 5-15 minutos (28,41.1), esto es, para alcanzar un equilibrio dinámico en el tanque. Así pues podemos hablar de la DTP en estado estacionario que existe en el tanque, no obstante de la naturaleza del reactor por lotes. Este orden de magnitud del intervalo de estabilización de la dispersión ha sido confirmado plenamente, tanto a nivel experimental (28) , como por diversas simulaciones dinámicas (41.1,41.2).

Ahora bien, las reacciones de polimerización industriales que se realizan por PS requieren tiempos de reacción del orden de horas, por ejemplo la polimerización de estireno y cloruro de vinilo a las mismas condiciones de reacción requieren de 6 y 5 horas para alcanzar conversiones aceptables (10,24). Tomando en cuenta este hecho, podemos aproximar la ec. ID, en estado no estacionario, por una ec. correspondiente a un estado cuasi-estacionario, es decir que considerando que la dinámica de estabilización de la dispersión es más rápida que la de la polimerización, entonces podemos resolver la ec. (A2.1.1) en estado estacionario a diversos tiempos de reacción, tomando en cuenta los valores correspondientes a w y η , en su resolución. En base a estas consideraciones, la estrategia de resolución — utilizada en este trabajo fué como sigue:

- 1.- Resolver las ecuaciones de la cinética de reacción.
- 2.- Ajustar la ec. (2.16) contra datos experimentales, para así obtener
- 3.- Resolver la ec. (A2.1.1) en su versión estática mediante

- colocación generalizada a distintos tiempos de reacción, usando los valores correspondientes de w y
- 4.- Almacenar la DTP obtenida para ser utilizada como perfil inicial al tiempo $t + \Delta t$.
 - 5.- Detener el proceso cuando la DTP no cambia al variar

IV.2 DESCRIPCION DEL SIMULADOR

La metodología presentada en el capítulo 3 para la resolución de ecs. ID mediante la utilización de colocación global generalizada, adaptada para la resolución del balance de población en una PS, la denominaremos de aquí en adelante el simulador para PS o simplemente el simulador. El diagrama de flujo del simulador se presenta en el apéndice 4.1, junto con una guía y algunas recomendaciones para su utilización. Como se vió en el capítulo III, el simulador resuelve simultáneamente la aproximación a la solución y la malla de colocación. Para la generación de la familia de polinomios ortogonales se utilizan distribuciones gama (de dos parámetros, α y β) como funciones de ponderación. Para arrancar, el simulador requiere que se alimente toda la información referente al sistema a simular. Dicha información se pasa a través de un archivo de datos cuyo formato es estándar. Así se requiere de: volumen del tanque, diámetro del impulsor, nivel de agitación, concentración del agente de suspensión, fracción de fase dispersa, densidades de fase continua y dispersa, viscosidad de fase continua, valores del grupo de parámetros de los modelos de ruptura y coalescencia, etc.

De una manera interna, se genera el d_{32} teórico mediante la utilización de la teoría del número de Weber, de tal forma que conociendo éste valor se tenga una idea razonable de la región en donde se localiza la solución. La correlación utilizada en éste trabajo para estimar el d_{32} fue tomada del trabajo de Delichastios y Probstein (18). El conocer el d_{32} teórico es de gran importancia ya que nos permite dar una variable de escalamiento adecuada, de tal forma que el la zona de trabajo del método quede dentro de lo razonable, en lo que a tiempo de cómputo se refiere. (2,2.1). El valor de la media y la varianza de la primera aproximación (iteración 0) se eligen en base al calculo del d_{32} . La certeza en cuanto a la media es bastante buena, mientras que para la dispersión se puede empezar con una relación de la forma:

$$\sigma^2 = c \bar{x} \quad ; c = 1., 1.5, 2.0, 3.0$$

El método podría no converger, tanto internamente como externamente. Internamente se refiere a la resolución del sistema

no lineal de ecuaciones algebraicas. En este caso se recomienda intentar arrancar desde otro vector inicial. El caso de divergencia externa se refiere al caso cuando se logra convergencia en la búsqueda de la solución pero no converge en cuanto a la restricción de cambio en la media de la distribución solución. En éste caso se recomienda analizar los perfiles aproximados y en caso de que estos oscilen de una manera regular, es decir converja a una media x_0 o x_1 , alternadamente se puede detener el método y si x_0 no es muy distinta de x_1 , tomarla como una aproximación de la solución. De otro modo conviene arrancar el método desde otro vector inicial.

Las ecuaciones de la cinética de reacción se resolvieron utilizando el método de Euler explícito con paso de integración variable (.1 - 10 min) esto con el objeto de tomar en cuenta el disparo en el efecto gel.

La ecuación integral se resolvió utilizando el método de colocación generalizada, usando la subrutina estandar HYBRID () para la resolución del sistema no lineal de ecuaciones algebraicas simultáneas. La forma de dichas ecuaciones, que surgen de la aplicación del método se muestran en el apéndice 2.1. En dicha resolución se utilizaron de 4 a 5 puntos internos de colocación los cuales fueron suficientes para una adecuada aproximación de la función solución, mientras que la magnitud de los residuales se fijó en $1.E-6$ - $1.E-8$.

IV.3 RESULTADOS

En base a la revisión bibliográfica realizada se determinó utilizar la información referente a la homopolimerización de estireno a 70 °C reportada por Konno, M., et al (37) para efectos de validación del modelo propuesto.

Las características y condiciones de operación del proceso se muestran en la tabla IV.3.1

Dado que en el trabajo de Konno, et al. no se reportan los valores de las constantes cinéticas para dicho sistema de polimerización se procedió como sigue :

i) para efectos de validación del modelo se utilizaron los perfiles reportados en (37) para w y η , para poder confrontar contra sus datos experimentales.

ii) se resolvieron las ecuaciones de la cinética utilizando la información cinética reportada por Jaisinghani y Ray (35) con miras a evaluar variables del proceso tales como I_0 .

no lineal de ecuaciones algebraicas. En este caso se recomienda intentar arrancar desde otro vector inicial. El caso de divergencia externa se refiere al caso cuando se logra convergencia en la búsqueda de la solución pero no converge en cuanto a la restricción de cambio en la media de la distribución solución. En éste caso se recomienda analizar los perfiles aproximados y en caso de que estos oscilen de una manera regular, es decir converja a una media x_0 o x_1 , alternadamente se puede detener el metodo y si x_0 nom es muy distinta de x_1 , tomarla como una aproximación de la solución. De otro modo conviene arrancar el método desde otro vector inicial.

Las ecuaciones de la cinética de reacción se resolvieron utilizando el método de Euler explícito con paso de integración variable (.1 - 10 min) esto con el objeto de tomar en cuenta el disparo en el efecto gel.

La ecuación integral se resolvió utilizando el método de colocación generalizada, usando la subrutina estandar HYBRID () para la resolución del sistema no lineal de ecuaciones algebraicas simultáneas. La forma de dichas ecuaciones, que surgen de la aplicación del método se muestran en el apéndice 2.1. En dicha resolución se utilizaron de 4 a 5 puntos internos de colocación los cuales fueron suficientes para una adecuada aproximación de la función solución, mientras que la magnitud de los residuales se fijó en $1.E-6$ - $1.E-8$.

IV.3 RESULTADOS

En base a la revisión bibliográfica realizada se determinó utilizar la información referente a la homopolimerización de estireno a 70 °C reportada por Konno, M., et al (37) para efectos de validación del modelo propuesto.

Las características y condiciones de operación del proceso se muestran en la tabla IV.3.1

Dado que en el trabajo de Konno ,et al. no se reportan los valores de las constantes cinéticas para dicho sistema de polimerización se procedió como sigue :

i) para efectos de validación del modelo se utilizaron los perfiles reportados en (37) para w y η_p para poder confrontar contra sus datos experimentales.

ii) se resolvieron las ecuaciones de la cinética utilizando la información cinética reportada por Jaisinghani y Ray (35) con miras a evaluar variables del proceso tales como I_0 .

En la tabla IV.3.2 se muestran el conjunto de constantes cinéticas utilizadas en éste trabajo y el grupo de constantes ajustados al modelo de viscosidad.

En la resolución del balance de población se utilizaron los modelos de ruptura y coalescencia de gotas descrito en II.3.6. El conjunto de constantes ajustadas para el sistema estudiado se muestra en la tabla IV.3.3 junto con los valores de las propiedades reológicas de la fase dispersa .

En la tabla IV.3.4 se muestran algunos valores relacionados con la hidrodinámica del sistema estudiado. De dichos valores se puede ver que la teoría descrita en el capítulo 2 puede ser usada sin mucha dificultad.

El diámetro promedio Sauter (d_{32}) fue estimado como :

$$d_{32} = \frac{(\pi/6)^{1/3} \int_0^{\infty} x^3 f(x) dx}{\int_0^{\infty} x^2 f(x) dx}$$

La influencia de la concentración del agente de suspensión (C_s) en la DTP se estimó mediante la expresión

$$\sigma\left(\frac{d_{\text{ina}}}{C_s}\right) = 2.06 - 2.257 C_s / (1 + 0.225 C_s)$$

Dicha expresión se obtuvo considerando que la presencia del agente en la dispersión era semejante a un proceso de adsorción, de ahí que se ajustaron los datos reportados en (37) con una expresión similar a una isoterma de Langmuir.

IV.3.1 COMPARACION CONTRA DATOS EXPERIMENTALES

La validación del modelo propuesto contra datos experimentales reportados en (37) se realizó utilizando los perfiles de conversión y viscosidad contra tiempo, reportado por dichos autores. La razón de ello fue que los datos cinéticos reportados en la literatura, para la homopolimerización de estireno, presentaron una marcada diferencia con los experimentales a conversiones moderadas ($w \geq 0.55$). Ciertamente es, que dichas constantes cinéticas fueron estimadas de un modelo que no toma en cuenta la contracción del monómero durante su transformación a polímero, pero la discrepancia es tal que lo más probable es que los datos experimentales presentados fueron obtenidos con la presencia de probablemente un agente de transferencia, lo cual por

cuestiones de secrecía industrial no fué revelado. La comparación entre dichos perfiles, el experimental y el simulado se muestran en la figura 4.1

Después de la validación del modelo con la información experimental antes mencionada se ajustaron los parámetros del modelo de viscosidad señalado en II.3.2 . Esto fué hecho con el objeto de poder evaluar la influencia de la tasa de polimerización en la DTP.

IV.3.1.1 EFECTO DE LA FRACCION DE LA FASE DISPERSA.

En la figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la fracción de fase dispersa (ϕ) en la polimerización en suspensión. En dicha figura se presentan los resultados experimentales correspondientes a $\phi=0.1$ y 0.2 , mientras que los resultados numéricos se presentan incluyendo valores para $\phi=0.3$ y 0.4 . Debemos hacer notar que los resultados experimentales no obstante que presentan una cierta regularidad en cuanto a la forma de las curvas de d_{32} v.s. t , es decir tienen una forma sigmoidal la cual se aplan a valores de $t > 350$ min., poseen una apreciable desviación a tiempos cercanos a 360 en donde ambas trayectorias empiezan a empalmarse, lo cual no es del todo claro. Por su parte las curvas correspondientes a las simulaciones presentan una tendencia bien definida, tanto cualitativamente como cuantitativa. En las primeras etapas de la reacción la predicción teórica concuerda satisfactoriamente con la experimental y es a medida que la conversión aumenta hasta que las gotas llegan a un estado gomoso ($t=275$ min., $w=0.52$) que es cuando el modelo se despeg a apreciablemente de los datos experimentales. Dicho comportamiento se repite en los distintos valores de ϕ . Puede observarse en dicha figura que a un cierto grado de conversión se localiza el punto de indentificación de partícula (PIP) el cuál es un indicativo de cuando la consistencia física de las partículas es tal que la DTP se congela, es decir no cambia con el tiempo no obstante se modifiquen las condiciones del proceso. Cabe mencionar que la existencia del PIP ha sido señalada por algunos autores (45), para diversos procesos de PS. La figura 4.3 y 4.4 nos permiten apreciar como evoluciona la DTP conforme transcurre la reacción para dos valores de ϕ . Las tendencias que siguen las formas de las curvas concuerdan satisfactoriamente con la información experimental reportada (37). Es decir a medida que la viscosidad de la gotas va en aumento la media de la distribución se va corriendo hacia la derecha, es decir hacia tamaños más grandes de partículas mientras que la varianza va tambien aumentando. En 4.3 se presentan los datos experimentales de Konno M., et al (37) y puede apreciarse perfectamente que la tendencia

es la adecuada. Arai, et al (4), y Calabrese et al (8) han reportado que a medida que la viscosidad de las gotas se va haciendo mas grande la DTP se va ensanchando y corriendo a la derecha, como asi lo indica el crecimiento del d_{32} . Asi mismo, la comparación de los perfiles a conversión cero, es decir a bajas viscosidades para ambos valores de ϕ concuerdan con la información reportada en la literatura, es decir a mayores valores de ϕ mayores tamaños de partículas y DTP con varianzas mayores. Por último cabe hacer mención que fué con los datos correspondientes a $\phi=0.1$ que se ajustaron las constantes de los modelos de coalescencia y rompimiento.

IV.3.1.2 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL AGENTE DE SUSPENSION.

En la figura 4.5 se muestran los resultados correspondientes a variaciones en la concentración del agente estabilizante. Como puede verse a valores menores de C_s el valor de d_{32} aumenta, mientras que a valores mayores disminuye. De nuevo puede observarse que la predicción es razonablemente buena durante las primeras etapas de la reacción y difiere a conversiones moderadas, zona en donde presumiblemente las gotas están en un estado gomoso. La alta desviación que presentan los datos experimentales en esta zona aunados a los descritos en el análisis del efecto de ϕ nos conducen a pensar que el incremento del d_{32} en esta etapa de la reacción más bien puede deberse a una aglomeración de las partículas que un aumento en la frecuencia de coalescencia.

Las DTP correspondientes a $C_s=0.5$ y $C_s=1.5$ como funcion del grado de polimerización se se muestran en las figs. 4.6, y 4.7. La topologia de dichas figuras concuerdan satisfactoriamente con la información experimental presentada en la literatura. Asi Lagner, et al (41) reporta que a valores de C_s mayores el d_{32} disminuye y la distribución es mas estrecha. Por su parte Konno ,et al (37) reporta también dicho comportamiento. Asi pues podemos decir que cualitativamente hablando, el modelo propuesto predice correctamente las tendencias reportadas en la literatura.

IV.3.1.3 INFLUENCIA DEL INICIADOR (I_0)

En la figura 4.8 se analiza el efecto de la concentración del iniciador I_0 . Se puede observar que los perfiles correspondientes correspondientes a los distintos valores de I_0 se cortan. Este comportamiento podemos explicarlo en base al comportamiento de los perfiles de w y η , v.s. t . Es bien sabido que a valores mayores de I_0 la polimerización es más rápida y el efecto gel más violento lo cual intuitivamente nos lleva a pensar en valores de d_{32} mayores desde el principio de la reacción. Al observar los

resultados en la figura 4.3 vemos que a $I_0 = .1$ la curva empieza por debajo de las otras y después las rebasa. Este comportamiento se debe a que la cantidad de radicales libres es mayor al principio de la reacción, con el consecuente aumento en el número de cadenas cortas y por ende una menor magnitud en la viscosidad. Posteriormente la viscosidad se incrementa sustancialmente al progresar la reacción lo cual hace que se alcance el PIF a tiempos cortos. Siguiendo éste mismo razonamiento, la forma de las curvas a $I_0 = .05$, $.025$ puede ser explicado satisfactoriamente, mientras menor es el valor de I_0 mayor la viscosidad desde el principio de la reacción y un d_{32} mayor, incrementándose a su vez el tiempo necesario para alcanzar el PIF, a la vez que se obtienen valores de d_{32} menores al finalizar la reacción.

La evolución de la DTP con la conversión para tres distintas concentraciones de iniciador I_0 se muestran en las figs. 4.9-4.11. De dichas figuras se puede observar que conversiones bajas, $w \leq$ las distribuciones son más amplias conforme I_0 aumenta. Por tanto ello explica el porqué el d_{32} aumenta con I_0 a bajas conversiones. En base a los razonamientos expuestos en el párrafo anterior se puede explicar el porqué a un cierto grado de reacción las DTP invierten su comportamiento, esto es su dependencia con I_0 es contraria a la encontrada en las primeras etapas de la reacción. A éste respecto, Lagner (41), reporta que a tasas de polimerización más rápidas el diametro promedio es menor que a tasas mas bajas. En lo que respecta a la varianza o amplitud de la distribución ésta decrece con I_0 , esto sugiere que a valores de I_0 mayores se deben obtener distribuciones más uniformes pero con tamaños más pequeños. El modelo predice efectivamente distribuciones más uniformes pero con tamaños promedio mayores. Esta discrepancia no está, por el momento, bien entendida y bien puede deberse cuestiones dinámicas, ya que a altas tasas de polimerización el efecto gel es muy violento y la suposición de estado cuasi-estacionario puede ser no tan adecuado como en el caso de tasas de polimerización más bajas.

IV.3.1.4 SUMARIO

En ésta primera parte de resultados de la simulación cabe hacer algunas reflexiones. Por principio de cuentas debemos mencionar que los resultados obtenidos con el modelo propuesto son lo bastante satisfactorios como para justificar la segunda parte de este apartado. Es decir, dado que la capacidad de predicción del modelo es, al menos en tendencias, satisfactorio nos proporciona bases para ahondar un poco en condiciones de operación mas acordes con la realidad, esto es presentaremos a continuación los

resultados obtenidos cuando se procesa a condiciones similares a las industriales.

En esta etapa nos avocaremos pues a estudiar el efecto del cambio de algunas variables, tanto en las curvas del d_{32} v.s. t , como la evolución de la DTP.

IV.3.2 PREDICCIÓN A CONDICIONES DE OPERACIÓN INDUSTRIALES

IV.3.2.1 EFECTO DEL NIVEL DE AGITACIÓN

El efecto del nivel de agitación en la PS se presenta en la figura 4.12, en la cual se destacan dos facetas interesantes :

i) a tiempos de reacción cortos un incremento en el nivel de agitación redonda en una disminución del d_{32} , lo cual concuerda con la información experimental reportada en la literatura para dispersiones líquido-líquido a bajas viscosidades (15,16,47,52).

ii) a tiempos largos (grados de conversión apreciables) un incremento en el nivel de agitación conduce al sistema a un nuevo equilibrio dinámico en el cual el tamaño promedio de las partículas ha aumentado, es decir, a mayor valor de N^* el d_{32} aumenta siendo este comportamiento contrario al observado a conversiones bajas.

Este comportamiento se repite a valores de N^* menores, a bajas conversiones el tamaño promedio aumenta y a conversiones apreciables el d_{32} disminuye.

Estos resultados pueden ser explicados en base a lo siguiente : a medida que la reacción avanza la viscosidad también se incrementa y al afectar ésta de una manera distinta a los fenómenos de coalescencia y ruptura de gotas podemos pensar que existe una zona de transición en la cual el mecanismo dominante va cambiando. Así pues los resultados obtenidos sugieren que a bajas viscosidades el mecanismo dominante es el de rompimiento de gotas, de ahí que un incremento en el nivel de agitación significa una inyección mayor de energía al sistema y con ello la fracción de remolinos con energía suficiente para romper las gotas aumenta dando como resultado un aumento en la frecuencia de rompimiento mayor que el posible incremento en la frecuencia de coalescencia. A tiempos mayores a 250 min. ($w \geq 4.5$) el mecanismo dominante a cambiado hacia el de coalescencia, esto es, un mayor nivel en la agitación aumenta en un mayor grado la frecuencia de coalescencia al incrementar la frecuencia de colisiones entre las gotas que el incremento en la frecuencia de rompimiento, de tal forma que incrementar N^* en esta etapa de la reacción nos conduce a un

incremento en el tamaño promedio de las partículas y un decremento a tamaños menores. La evolución de la DTP con la reacción se muestra en 4.13 y 4.14 para dos valores del nivel de agitación $N^*=4.0 \text{ seg}^{-1}$ y $N^*=5.0 \text{ seg}^{-1}$. Un análisis comparativo de estas dos figuras nos permiten detectar claramente las aseveraciones hechas en el parrafo anterior. Así para el caso de bajos grados de conversión se (bajas viscosidades) se puede ver que la DTP es mas uniforme y con tamaños promedio menores a niveles de agitación mas elevados. Esto concuerda satisfactoriamente con lo reportado en la literatura, es decir menores medias y varianzas de la DTP a mayores niveles de agitación. En otras palabras el mecanismo dominante en el tanque es el de rompimiento de las gotas. Por otra parte, a conversiones moderadas ($w > 0.6$) se puede detectar ya un cambio apreciable en el mecanismo dominante en el tanque. Baste mencionar para ello el hecho de que la DTP a $N^*=5.0$ es mas amplia y desplazada a la derecha que la DTP correspondiente a $N^*=4.0$. Esto es indicativo que a una mayor velocidad de agitación la frecuencia de coalescencia es mayor que la frecuencia de rompimiento, de ahí que el mecanismo dominante sea el de coalescencia de las gotas. Este hecho es bien importante ya que en estas etapas de la reacción un incremento en la agitación nos lleva a DTP más amplias y con medias también mayores e incluso un exceso de agitación podría llevarnos a un disparo en la DTP.

IV.3.2.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL AGENTE DE SUSPENSION

En la figura 4.15 se presenta el efecto de C_a en la α a través PS a valores de $\emptyset$ utilizados en los procesos industriales. Los resultados son los esperados, se requiere de cantidades minimas del agente estabilizante para mantener la dispersión bajo control o estabilizada. Un aumento en C_a nos lleva a valores de d_{32} menores y a dispersiones mucho más estables, mientras que a valores de C_a menores el tamaño promedio de las partículas se incrementa y la estabilidad de la dispersión se ve disminuida. Al igual que para valores de $\emptyset$ mas bajos en la fig. 4.5, se puede observar claramente que la concentración de agente estabilizante no es tan crítica a bajas viscosidades como a viscosidades altas. Este último comportamiento concuerda razonablemente con la — información experimental disponible (37,41).

La evolución de la DTP con la conversión, para dos valores de C_a se muestran en las figs. 4.16 y 4.17. En la primera de ellas se puede observar que la evolución de la DTP es gradual hacia valores, en la media de la distribución, mayores. Así mismo se puede observar que la varianza de dichas distribuciones no se

incrementa mucho de un grado de reacción a otro. Esto significa que a valores altos de C_0 el proceso que aparentemente influye más en la DTP es el mecanismo de ruptura, dando como resultado suspensiones más uniformes.

En lo que respecta a la fig. 4.17, en donde la C_0 presenta un valor menor, lo que intuitivamente nos hace pensar en un incremento en la tasa de coalescencia, se puede observar que el comportamiento de la DTP con el tiempo no es sistemático como en los casos presentados con anterioridad. Puede observarse en dicha figura que a bajas conversiones los perfiles se van desplazando hacia la derecha y ensanchándose, es decir aumentan tanto la media como la varianza de la distribución. Este hecho está de acuerdo a los datos experimentales reportados en (37). Sin embargo puede verse que a una conversión mayor al .595 la media de la distribución sigue aumentando gradualmente, mientras que la varianza de la DTP empieza a disminuir. Físicamente esto significa que la dispersión está coalesciendo sin control y que de proseguir la polimerización a estas condiciones podría perderse el lote al separarse la fase dispersa. Esta última aseveración de que el proceso de coalescencia está fuera de control y que nos llevaría a una aglomeración de la fase dispersa no pudo ser comprobada mediante simulación, ya que el tipo de perfil que se va generando a medida que se incrementa la conversión es cada vez más cerrado y en el límite sería una delta de Dirac la cual no es susceptible de ser aproximada globalmente por polinomios. De hecho, se hicieron más intentos para tratar de obtener otros perfiles a conversiones mayores que la mostradas en 4.17, con el objeto de ver si realmente el proceso se encontraba en el umbral de un disparo en la DTP, sin embargo los intentos resultaron infructuosos, ya que no se logro hacer converger el método.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A raíz de los resultados obtenidos, en el modelado de una PS, se puede decir que la conceptualización global del proceso propuesta en éste trabajo es adecuada. Diversas cosas interesantes e importantes se pueden enumerar como consecuencia del trabajo de tesis. Entre ellas podemos mencionar el hecho de aquilatar la real valía del ejercicio de modelar, con la revisión bibliografía y el dominio y entendimiento gradual del proceso que se requiere para llevar a efecto y conformar esa abstracción matemática de las cosas reales y tangibles que es un modelo matemático. Así mismo podemos mencionar el aprendizaje que se va realizando, durante el transcurso del trabajo, en las actitudes para encarar los problemas que se van presentando.

En lo que respecta al trabajo desarrollado en sí, podemos mencionar, a manera de conclusión, las contribuciones que surgieron de él :

- 1.- Conceptualización y modelado global del proceso de polimerización en suspensión.
- 2.- Generación de modelos fenomenológicos para la descripción de los procesos de ruptura y coalescencia en una dispersión liq.-liq. que reconocen la importancia de los tiempos de deformación y flujo de las gotas en la factibilidad del evento. Así mismo reconocen los requerimientos energéticos debidos a la viscosidad de las gotas.
- 3.- Desarrollo de una herramienta numérica, fácil de implementar y basada en una técnica de aproximación global, para la resolución de ecuaciones integro-diferenciales. La metodología ha mostrado ser confiable y contribuye a llenar, en parte, la carencia de métodos numéricos para resolver dicho tipo de ecuaciones.

En lo que respecta a los resultados obtenidos en la simulación de una PS podemos concluir que :

- 1) El modelo permite predecir de una manera adecuada la evolución, tanto del diámetro promedio de las gotas de la dispersión, como la DTP.
- 2) Los resultados obtenidos al evaluar la influencia de los distintos parámetros de diseño, fracción de fase dispersa, concentración de agente estabilizante, nivel de agitación, etc. , muestran que el modelo es capaz de predecir correctamente, al menos cualitativamente, las tendencias

experimentales reportadas.

3) A través del modelo se pueden detectar comportamientos reales de una PS reportados en la literatura, como son:

- i) El punto de identificación de partículas (PIF).
- ii) El cambio de efecto, en la DTF, del nivel de agitación durante distintas etapas de la reacción.
- iii) Se corroboró el hecho de que es necesaria una concentración mínima de agente estabilizante para poder mantener estabilizada la dispersión durante toda la polimerización.
- iv) La utilización de una concentración de agente menor a la mínima puede llevar a un disparo en la DTF.

Aunque en éste trabajo no se comprobó plenamente este resultado, por limitaciones inherentes al método numérico empleado, la evidencia parece apuntar a que el modelo es capaz de identificar cuando se acerca el proceso a dicho punto de disparo.

- 4) La metodología presentada aquí para el modelado de la PS puede ser utilizada como una herramienta para el diseño o re-diseño de un proceso industrial de PS.

RECOMENDACIONES A TRABAJOS FUTUROS.

Los resultados obtenidos en este trabajo han dejado en claro líneas de investigación para el estudio de una PS. Podemos mencionar que se requiere un estudio mas profundo en la manera que actúa el agente de suspensión. El modelo reológico utilizado aquí es muy sencillo y es necesario plantear modelos mas rigurosos que permitan evaluar propiedades como viscoelasticidad, esfuerzos normales, etc. y ver su influencia, tanto en la tasa, como en el mecanismo de ocurrencia de los fenómenos de coalescencia y ruptura de gotas.

Aunque el sistema de polimerización estudiado fue uno en el cual no existe separación de fases monomero-polimero, la metodología puede ser usada en sistemas en donde si se da dicha separación de fases, tal es el caso de la homopolimerización de cloruro de vinilo. En tal caso se requiere modificar la cinética de reacción y habilitar el término de generación de gotas en el balance de población.

BIBLIOGRAFIA

1. Abrahamson J., C.E.S., 30, 1371 (1975)
2. Alvarez J., Valadez A., Alvarez R. J.J., enviado a revisión, C.E.S., Oct. 1987
3. Alvarez J., Valadez A., Soria A. y Alvarez R. J.J., en preparación a ser enviado al J. Appl. Polymer Sci.
4. Arai K., Konno M., Matunaga Y., Saito S., J. Chem., Eng. Japan 10, 4, 325 (1977)
5. Barnette D.T. y Schurk J., Chem. Eng. Progress, June, 25 (1987).
- 5.1 Batchelor G.K., Proc. Cambridge Phil. Soc., 48, 435 (1982).
6. Bayens C.A. y Laurence R.L., I.E.C. Fundam., 8, 1, 71 (1969)
7. Bird R.B., Armstrong R.C., Hasager O., DYNAMICS OF POLYMERIC FLUID, Vol. I, Wiley & Sons Co., 1977.
8. Calabrese R.V., Chang T.P., AIChE J., 32, 4, 657 (1986)
9. Chang Dae H., RHEOLOGY IN POLYMER PROCESSING, Academic Press, INC., New York, 1976
10. Chappelle D.C. & Simon R.H., Chapter 7 in POLYMER REACTION ENGINEERING, 1975, Course notes, McMaster University, Hamilton Ontario.
11. Chen H.T. & Middleman S., AIChE J., 13, 989 (1967).
12. Chiu W.Y., Carrat G.M. y Soong D.S., Macromol., 16, 345 (1983)
13. Church J.M. y Shinnar R., I.E.C., 53, 6, 479 (1961).
14. Conte S.D. y De Boor C., ELEMENTARY NUMERICAL ANALYSIS. An Algorithmic Approach., McGraw Hill Co., 1980.
15. Coulaloglou C.A. y Tavlarides L.L., AIChE J., 22, 4, 657 (1976).
16. C.E.S., 32, 1289 (1977).
17. Das P.K., Kumar R. y Ramkrishna D., C.E.S., 42, 2, 213 (1987).
18. Delichatsios M.A., y Probstein R.F., I.E.C. Fundam., 15, 2, 134 (1976)
19. Doulah M.S., I.E.C., Fundam., 14, 2, 137, (1975).
20. Hartland S., Trans. Inst. Chem. Eng., 46, T275, 1968.
21. Hodgson T.D. & Lee J.C., J. Colloid Interface Sci., 30, 94 (1969).
22. Farber E., SUSPENSION POLIMERIZATION, 553-571, Polymer Technology Enciclopedia, 1970, Ed. Wiley & sons, New York.
23. Finlayson B. A., THE METHOD OF WEIGHTED RESIDUALS AND VARIATIONAL PRINCIPLES, 1972, Academic Press. N Y.
24. Friis N. & Hamilec A.E., J. Appl. Polym. Sci., 29, 97 (1975).
25. Gonzalez V. M. & Rodriguez B.E., AIChE Annual Meeting, 1986.
26. Henderson A.A., Chem. Eng. Progress,

27. Hodgson T.D. & Woods D.R., J. Colloid Interface Sci., 30,429(1969).
28. Hong P.O., Lee J.M., I.E.C. Chem. Process Des. Dev., 24,868(1985).
29. Hsu G. C. & Kintner R.C., J. Chem. Eng. Data, 14,67(1969)
30. Hinze J.O., AICHE J., 1,3,289(1955)
31. TURBULENCE, Mc graw Hill Co., 2d. Edition, 1975.
32. Hughmark G.A., AICHE J., 17,4,1000(1971).
33. Howart W.J., C.E.S., 19,33(1964).
34. Hulburt H.M. y Katz S., C.E.S., 19,555(1964)
35. Jaisinghani R. & Ray W.H., C.E.S., 33,735(1978).
36. Konno M., Matsunaga Y., Arai K. Y Saito S., J. Chem. Eng. Japan, 13,1,67(1980)
37. 15,2,131(1982)
38. Konno M., Arai K., Saito S., J. Chem. Eng. Japan, 10,6,474(1976).
- 38.1 Kowasawa I., Kuboi R. & Otake T., C.E.S., 29, 641(1974)
39. Laats M.K. & Frishman F.A., Fluid Dynamics, B. 304(1974)
40. Lagisetty J.S., Das P.K., Kumar R. & Gandhi K.S., C.E.S., 41,1,65(1986).
41. Langner F., Moritz H., Reichert K., C.E.S., 35,519(1980).
- 41.1 Laso M., Steiner L. & Hartland S., C.E.S. , 42. 10, 2429(1987)
- 41.2 " " " " 42,10,2437(1987)
42. Lee J.M., & Soong Yee, I.E.C. Process Des. Dev., 24,118(1985).
- 42.1 Levich V.G., PHYSICOCHEMICAL HYDRODYNAMICS., 1962, Prentice Hall, Englewood Cliffs , New Jersey.
43. Lozada C. M. & Saavedra R. B., J. Chem. Phys., 77(10), 5150(1982)
44. Mier y Terán L. & Del-Río F., J. Chem. Phys., 72, 1044(1980)
45. Munzer M. & Trommsdorf E., Chapter 5 in POLYMER PROCESSES, 1977, Ed. Schildknecht, J. Wiley & Sons., New York.
46. Odian G., PRINCIPLES OF POLYMERIZATION, 2d. Edition, J. Wiley & Sons, 1981.
47. Park J.Y. & Blair L.M., C.E.S., 30,1057(1975).
48. Powell M. J. D., A Hybrid method for non-linear equations, in NUMERICAL METHOD FOR NON-LINEAR ALGEBRAIC EQ., Gordon & Breach, London.
49. Ramkrishna D., C.E.S.,
50. Randolph A.D., I. E. C. fundam., B, 58(1969)
51. Rodríguez F., PRINCIPLES OF POLYMER SYSTEMS, 2d. edition, Mc graw Hill Co., 1985
52. Ross S.L., Verhoff F.H., Curl R.L., I.E.C. Fundam. 17,2,101(1978).

53. Rudin A., THE ELEMENTS OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Academic Press, New York, 1982.
54. Rushton J.H. & Sachs J.P., Chem. Eng. Progress, 50, 597(1950), 52,515(1956).
55. Shinnar R. & Church J.M., I.E.C., 52,3,253(1960).
56. Shinnar R., J. Fluid Mech., 10,259(1961).
57. Schwartz A.M. & Perry J.N., SURFACE ACTIVE AGENTS. Their Chemistry and Technology., Interscience Pub. Inc., New York, 1949.
58. Singh P.N. & Ramkrishna D., Comp. & Eng. Chem., 1,23(1977)
59. Subramanian G. & Ramkrishna D., Math. Biosci.,10,1(1977)
60. Tanaka M., Izumi T.J., J. Chem. Eng. Japan, 18,4,354(1985)
61. Taylor G. I., Proc. Roy. Soc. of London, A146,501(1934)
62. Tomotika S., Proc. Roy. Soc. of London, A153,302(1936)
63. Tulig T.S. & Tirrel M., Macromol., 15,459(1982).
64. Valentas K.J., Bilous O., Amundson N.R., I.E.C. fundam, 5,2,271(1966).
65. Valentas K.j. & Amundson N.R., I.E.C. fundam., 5,4,533(1966).
66. Verhoff F.H., Ross S.L., Curl R.L., I.E.C. fundam, 16,3,371(1977).
67. Villadsen J. & Stewart M.L., C.E.S., 22, 1843(1967)
68. Villadsen J. & Michelsen M.L., SOLUTION OF DIFFERENTIAL EQUATION MODEL BY POLINOMIAL APPROXIMATION., 1978, Prentice Hall, New Jersey.
69. Winslow F.H. & Matreyek W., I.E.C., 43,1108(1951).
70. Wang C.Y. & Calabrese R.V., AIChE J., 32,4,667(1986).

APENDICE 2.1

BALANCE DE POBLACION PARA UNA DISPERSION LIQUIDO-LIQUIDO EN UN TANQUE AGITADO POR LOTES.

En este apartado presentaremos el balance general de población para un reactor tanque agitado por lotes operando en régimen isotérmico, describiendo brevemente el significado de cada término en dicho balance. Los detalles relativos a la deducción del balance general de población para sistemas dispersos en general se puede consultar en (). Consideremos un tanque agitado por lotes perfectamente mezclado y en régimen isotérmico como el mostrado en la fig. A.1 :

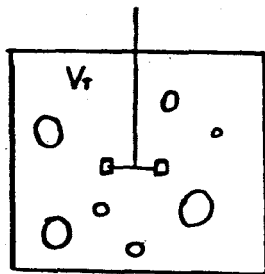


Fig. A1

en el cual se mantiene la dispersión liq.-liq. por medio de agitación. Si consideramos que la única propiedad inherente a la población de gotas que nos interesa es su tamaño (masa, diámetro, volumen), entonces el balance de población para las gotas con tamaño entre $x \pm dx$ (siendo x el volumen de las gotas) es de la forma :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\underset{1}{v(t) N(t) f(x,t)} \right] = - \frac{\partial}{\partial x} \left[\underset{2}{v(t) r(x) N(t) f(x,t)} \right] + \quad (A2.1.1)$$

$$\int_x^\infty \underset{3}{v(t) g(y) V(y) \beta(y,x) N(t) f(y,t) dy} - \underset{4}{v(t) g(x) N(t) f(x,t)} +$$

rompimiento

$$\int_0^{x/2} \underset{5}{v(t) \mathcal{H}(x-y,y) N^2(t) f(x-y,t) f(y,t) dy} - \int_0^\infty \underset{6}{v(t) \mathcal{H}(x,y) N^2(t) f(x,t) f(y,t) dy}$$

coalescencia

$$+ \underset{7}{v(t) K(x)}$$

generación

en donde cada término significa lo siguiente:

- 1) término de acumulación de gotas.
- 2) término de hinchamiento ó contracción.
- 3) ganancia por rompimiento de gotas con volúmenes $> x$
- 4) pérdida por rompimiento de gotas de volumen x .
- 5) ganancia por coalescencia de gotas.
- 6) pérdida por coalescencia de gotas.
- 7) ganancia por generación de gotas (precipitación).

El significado de las expresiones que aparecen en (A2.1.1) es:

$$f(x,t) = F(x) / \left[\int_0^\infty F(x) dx \right] = F(x) / N$$

x : volumen de gota. [=] cm^3

$F(x)$: función de distribución de gotas en volumen, por unidad de volumen de fase continua. [=] $\#/\text{cm}^3$

$f(x,t)$: función de densidad de la distribución de gotas en volumen
[=] $1/\text{cm}^3$

N : número total de gotas en el tanque por unidad de volumen de fase continua. [=] $\#/\text{cm}^3$.

V_c, V_d : volumen de la fase continua y dispersa respectivamente. [=] cm^3

$g(x)$: constante de rompimiento. seg.^{-1}

(x,y) : constante de coalescencia de gotas. $\text{cm}^3/\text{seg.}$

$r(x)$: tasa de crecimiento de una gota de volumen x . [=] $\text{cm}^3/\text{seg.}$

$K(x) = N_0(x) k(x,t)$: tasa de generación de gotas de volumen x .
[=] $1/\text{cm}^3 \cdot \text{seg.}$

$N_0(x)$: total de gotas generadas por unidad de V_c y tiempo [=] $\#/\text{seg}$

$k(x)$: función de densidad de la distribución de gotas generadas. [=] $1/\text{cm}^3$

$\beta(x,y)$: función de densidad de la distribución de gotas hijas formadas por el rompimiento de una gota madre de volumen x . [=] $1/\text{cm}^3$

(x) : número de gotas hijas formadas por el rompimiento de una gota madre de volumen x . [=] -

El número total de gotas en el tanque por unidad de volumen de fase

continúa puede calcularse de la siguiente forma:

sea x = tamaño promedio de gota en la población.

$$x = \int_0^{\infty} x f(x,t) dx$$

$$Vd = N^{\circ} x \quad N^{\circ} = Vd / x, \quad N^{\circ} = \# \text{ total de gotas en el tanque.}$$

por tanto :

$$N = \bar{\xi} / \left[\int_0^{\infty} x f(x,t) dx \right] \quad (A2.1.2)$$

siendo $\bar{\xi}$ = fracción de fase dispersa en el tanque (acumulado), en términos de V_c , y $\bar{\xi} = Vd/V_c$. La relación entre $\bar{\xi}$ y $\bar{\phi}$ es como sigue :

$$\bar{\xi} = \bar{\phi} / (1 - \bar{\phi})$$

Las dinámicas entre la tasa de coalescencia y ruptura de gotas, con respecto a la tasa de polimerización son bien distintas, esto es, la rapidez a la que se rompen o coalescen las gotas son del orden de segundos (), mientras que el tiempo para que cambie apreciablemente la conversión es del orden de minutos (para el caso de la homopolimerización de estireno a 70 C, es del orden de 15-30 min. durante una buena parte de la reacción.).

Así mismo, en la polimerización de estireno no existe una separación de fases entre el polímero y el monómero, dado que son miscibles ambos compuestos, de ahí que no existe una generación o aparición de gotas, aparte de las debidas a coalescencia y ruptura. Tomando esto en consideración, los términos correspondientes a la generación y a contracción se pueden eliminar de la expresión (A2.1.1). Así, para un reactor batch, en estado estacionario, el balance de población se reduce a :

$$0 = N v \left[\int_x^{\infty} g(y) (y) \beta(y,x) f(y) dy - g(x) f(x) \right] + \quad (A2.1.3)$$

$$N^2 v \left[\int_0^{x/2} (x-y,y) f(x-y) f(y) dy - \int_0^{\infty} (x,y) f(x) f(y) dy \right]$$

$$N = \bar{\xi} / \left[\int_0^{\infty} x f(x) dx \right]$$

La ecuación (A2.1.3) fué utilizada para la simulación de la PS.

Es oportuno mencionar que, a conversiones altas si se tiene una contracción apreciable y por tanto en este trabajo este hecho se considero corrigiendo el volumen actual de la fase dispersa mediante una expresión de la forma :

$$v_d = v_{d_0} (1 - \epsilon w).$$

donde :

ϵ = término de contracción.

w = conversión.

v_{d_0} = volumen inicial de fase dispersa.

APLICACION DEL METODO DE COLOCACION GLOBAL AL BALANCE DE POBLACION.

Para efectos de la aplicación del método de C O G, la ec. (A2.1.3) la pondremos en términos adimensionales :

sea : a = constante de adimensionalización o escalamiento.

$$u(z) = f(x) * a. \quad \text{Función de densidad adimensional}$$

$$z = x/a \quad ; \quad \tau = y/a - z \quad ; \quad \epsilon = y/a$$

$$K_1 [\tau, z] = g[a(\tau+z)] \quad V[a(\tau+z)] \quad B[a(\tau+z), az]$$

$$K_2 [z-s, s] = \mathcal{H} [a(z-s), as]$$

$$K_3 [z, s] = \mathcal{H} [az, as]$$

Así la ecuación (A2.1.3) queda de la forma :

$$a \int_0^\infty K_1[\tau, z] u(\tau+z) d\tau - g(az) u(z) + \quad (A2.1.4)$$

$$N \int_0^{z/2} K_2[z-s, s] u(z-s) u(s) ds - N \int_0^\infty K_3[z, s] u(z) u(s) ds = 0.$$

$$N = \xi / a \int_0^\infty z u(z) dz$$

La resolución de (A2.1.4) nos permitirá conocer $u(z)$.
Desafortunadamente A2.1.4 es una ecuación integral tipo Volterra no

lineal, la cual no tiene solución analítica. Debido a ello se procedió a resolverla numéricamente usando el método de C.O.G. desarrollado en III.

Así, aproximaremos $u(z)$ como :

$$\bar{u}(z) \sim \sum_{j=1}^{NT} l_j(z) u(z_j) \quad (A2.1.5)$$

donde l_j = polinomios interpolantes de Lagrange ().

z_j = raíces del polinomio w-ortogonal de grado N.

$u(z_j)$ = conjunto de valores aproximados de $u(z)$ en los z_j .
 $N_e = N + 1$

Sustituyendo A2.1.5 en A2.1.4 obtenemos el residual :

$$\begin{aligned} & a \int_0^{\infty} K_1[\tau+z, z] \sum_j^{NT} l_j(\tau+z) u(\tau, z_j) d\tau - g(az) \sum_j^{NT} l_j(z) u(z_j) + \\ & N \int_0^{z/2} K_2[z-s, s] \sum_j^{NT} l_j(z-s) u(z, -s_j) \sum_k^{NT} l_k(s) u(s_k) ds - \\ & N \int_0^{\infty} K_3[z, s] \sum_j^{NT} l_j(z) u(z_j) \sum_k^{NT} l_k(s) u(s_k) ds = R \end{aligned}$$

haciendo $u(z_j) = u_j$, intercambiando los operadores $\int$ y $\sum$ y haciendo que el residual tienda a cero en los z_i puntos de colocación, obtenemos :

$$\begin{aligned} & a \sum_j^{NT} \left[\int_0^{\infty} K_1[\tau, z_i] l_j(\tau+z_i) d\tau \right] u_j - g(z_i a) u_i + N \sum_j^{NT} \sum_k^{NT} \left[\int_0^{z_i/2} K_2[z_i-s, s] l_j(z_i-s) \right. \\ & \left. + l_k(s) ds \right] u_j u_k - N u_i \sum_j^{NT} \left[\int_0^{\infty} K_3[z_i, s] l_j(s) ds \right] u_j = R \end{aligned}$$

A2.1.6 es un sistema algebraico de NT ecuaciones con $\{u_j\}_{j=1}^{NT}$ incógnitas. Ahora bien, por consideraciones físicas, $u_i(0)=0$, es decir no pueden existir partículas de tamaño cero. Además, las expresiones entre corchetes dependen exclusivamente de los z_i y no de los u_i , por lo que podemos definir :

$$\begin{aligned} B_{i..j} &= \int_0^{\infty} K_1(\tau, z_i) l_j(\tau+z_i) d\tau \\ C_{i..j} &= \int_0^{z_i/2} K_2[(z_i-s), s] l_j(z_i-s) l_k(s) ds \\ D_{i..j} &= \int_0^{\infty} K_3[z_i, s] l_j(s) ds \end{aligned}$$

Por lo que el sistema A2.1.6 se puede expresar como :

$$a \sum_j^{NT} B_{ij} \mu_j - g(z;a) \mu_i + N \sum_j^{NT} \sum_k^{NT} C_{ijk} \mu_j \mu_k - N \mu_i \sum_j^{NT} D_{ij} \mu_j = 0$$

$$i = 2, 3, \dots, NT.$$

$$\mu_1(0) = 0$$

El sistema de ecuaciones algebraicas, no lineales, A2.1.7 se resuelven numéricamente con alguna subrutina estándar para obtener la solución aproximada $\{u_j\}_{j=1}^{NT}$.

El perfil completo de la DTF se obtiene mediante interpolación con polinomios de Lagrange, usando los u_j obtenidos.

La manera con que se resolvió la ec. A2.1.4 fue similar a la utilizada en III.4

$$V(x) = 2.0$$

$$B(x,z) = \frac{2.4}{x} \exp \left\{ -4.5 \frac{(z-x)^2}{x^2} \right\}$$

APENDICE 2.2

En éste apartado se describirá la manera por la cual se estimó el tiempo de relajación ó flujo viscoso t_v , tanto para el caso del rompimiento de una gota, como de la coalescencia de dos de ellas. La premisa básica es que se visualizan ambos procesos de una manera similar, pero ocurriendo en sentidos opuestos.

Esquemáticamente los procesos los consideraremos que ocurren de la manera siguiente :

i) rompimiento



ii) coalescencia



El campo de esfuerzos generados en las gotas e inducidos por la hidrodinámica turbulenta del medio que rodea a las gotas es complejo. Aunado a ello la naturaleza no newtoniana de las gotas, cuando se han alcanzado conversiones mayores a .3 hacen que las gotas experimenten complejas formas de romperse y coalescer. Dicho en otras palabras, las presiones dinámicas inducidas en las gotas crean campos de esfuerzos viscosos complejos.

En nuestro caso, como una primera aproximación, consideraremos que las gotas sufren desplazamientos graduales los cuales se asemejan al perfil de velocidades de un fluido no newtoniano, en estado estacionario, a través de un conducto circular recto.

Visto de ésta manera, la expresión para la velocidad promedio de desplazamiento de la gota está dada por (8) :

$$\langle V_g \rangle = R \left[(P_o - P_i) R / 2K \right]^{1/n} / (1/n + 3)$$

siendo :

$$K = \eta_o / (\dot{\gamma}_o)^{n-1}, \text{ para un fluido que sigue la ley de potencias truncada de Spriggs (7).}$$

R = radio del cilindro

L = longitud del cilindro

$P_o - P_L$ es la fuerza impulsora del proceso y, en nuestro caso está asociada al campo turbulento, quien provee la energía para deformar la gota o hacerla fluir al colisionar los remolinos disipativos con las gotas:

Así, aproximaremos $P_o - P_L$ como :

$$P_o - P_L \propto \rho_c \bar{u}^2(x)$$

El tiempo característico de flujo será la razón de una distancia característica de flujo, entre $\langle V_z \rangle$.

$$t_v \propto L / \langle V_z \rangle \quad (A2.2.2)$$

Para el caso de ruptura consideraremos que el evento se da si la gota se elonga una distancia igual a su diametro original, de tal suerte que :

$$L = R \text{ y } L/R=1$$

y la ec. (A2.2.2) queda :

$$t_v \propto [(3n+1)/n] \left(\frac{1}{\dot{\gamma}_o} \right)^{\frac{n-1}{n}} \left(\frac{2\eta_o}{\rho_c \bar{u}^2(x^{1/3})} \right) \quad (A2.2.3)$$

Para el caso de coalescencia, consideraremos que la longitud característica de flujo para que el evento se de es de la forma:

$$L/R = (x^{1/3} y^{1/3})^{1/2} / (x^{1/3} + y^{1/3}) \quad (A2.2.4)$$

Además, las fuerzas de compresión que actúen sobre la gota serán los asociados a los remolinos de tamaño $x^{1/3} + y^{1/3}$. Así la fuerza impulsora será :

$$P_o - P_L = \rho_c \bar{u}^2(x^{1/3} + y^{1/3}).$$

Sust. estas expresiones en (A2.2.2), obtenemos :

$$t_v = \frac{3n+1}{n} \left(\frac{1}{\dot{\gamma}_o} \right)^{\frac{n-1}{n}} \left(\frac{2\eta_o}{\rho_c \bar{u}^2(x^{1/3} + y^{1/3})} \right) \left(\frac{(x^{1/3} y^{1/3})^{1/2}}{x^{1/3} + y^{1/3}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (A2.2.5)$$

Mencionaremos también en este apartado la manera en que se aproximó para el modelo de Spriggs. Ya hemos hablado de la naturaleza y fuente de los esfuerzos inducidos en las gotas.

El esfuerzo cortante, $\dot{\gamma}$, lo podemos aproximar como:

$$\dot{\gamma} \propto v^{\infty} / x^{1/3}$$

siendo v^* una velocidad característica del flujo inducido en la gota y $x^{1/3}$ es una longitud característica, la cual asociamos al diámetro de la gota. Hinze (30) propone que la magnitud de v^* es del orden de :

$$v^* \propto (\tau/\rho)^{1/2}$$

por tanto :

$$\dot{\gamma} \propto (\tau/\rho)^{1/2} / x^{1/3}$$

$$\text{y } \tau \propto \rho u^2 (x^{1/3})$$

por lo tanto :

$$\dot{\gamma} = C' \left(\frac{k}{\rho} \right)^{1/2} E^{-1/3} / x^{2/9} \quad (A2.2.6)$$

APENDICE 3.1

Los parámetros utilizados en el modelo de la doble capa eléctrica están definidos de la siguiente manera:

e : carga del electrón = $4.18 \text{ E-}10 \text{ e.s.u}$
 k : constante de Boltzman = $1.38 \text{ E-}16 \text{ erg/molécula- K}$
 T : temperatura en K.
 V : diferencia de potencial a través de la doble capa mV.
 Z_i : valencia del i -ésimo ión.
 E : constante dieléctrica del medio continuo.
 σ : diámetro del ión. Å.
 f_j : concentración de los iones de la especie j .

Las expresiones asociadas a las funciones y núcleos utilizados en la ec. (3.8) son de la forma :

$$V = 4\pi e/E * \sum z_j \int_{-\sigma/2}^{\sigma/2} t h_j(t) dt$$

$$A(x) = \begin{cases} -(c_1/2 + c_2/3 + c_3/5) (3\sigma/2 - x) \sigma^2 - c_1/6 [(x - \sigma/2)^3 - \sigma^3] - & x < 3\sigma/2 \\ c_2/(12\sigma) [(x - \sigma/2)^4 - \sigma^4] - c_3/(30\sigma^3) [(x - \sigma/2)^5 - \sigma^5] & \\ 0. & x > 3\sigma/2 \end{cases}$$

$$K(x, t) = \begin{cases} [c_1/2(\sigma^2 - |x-t|^2) + c_2/(3\sigma)(\sigma^3 - |x-t|^3) + c_3/(5\sigma^3)(\sigma^5 - |x-t|^5)] & \text{para } x - \sigma < t < x + \sigma \\ 0. & \text{para } t \leq x - \sigma \text{ o } t \geq x + \sigma \end{cases}$$

$$L(x, t) = -2t \quad \text{para } t < x - \sigma$$

$$L(x, t) = \sigma - x - t - \Gamma/(1 + \Gamma\sigma) [\sigma^2 - (x-t)^2] + (1/3) (\Gamma/(1 + \Gamma\sigma)) [\sigma^3 - |x-t|^3] \\ \text{para } x - \sigma < t < x + \sigma$$

$$L(x, t) = -2x \quad \text{para } x + \sigma < t$$

y

$$\eta = \pi \sigma^3 / 6, \quad \Gamma = [J(1+2\sigma) - 1] / (2\sigma)$$

$$= 4\pi\beta z^2 e^2 / \epsilon, \quad \beta = 1/(kT), \quad z = |z_+|$$

$$c_1 = (1+2\eta)^2 / (1-\eta)^4; \quad c_2 = 6(1+\eta/2)^2 / (1-\eta)^4; \quad c_3 = \eta c_1 / 2.$$

APENDICE 3.2

Para el modelo de la dispersión liq.-liq. se usaron los siguientes definiciones (64,65) :

N : número de totalde gotas en el tanque.

N_0 : tasa de alimentación de gotas al tanque. (# gotas/seg)

$g(x)$:frècuencia de rompimiento. (seg^{-1}).

$h(x)$:frecuencia de colisión. (seg^{-1}).

$\beta(x,y)$:función de densidad de la distribución de gotas hijas al romperse una gota madre de tamaño x

$\lambda(x,y)$:eficiencia de coalescencia.

$V(x)$: número de gotas hijas después del rompimiento de una gota madre de volumen x .

Las expresione usadas en éste ejemplo fueron :

$$g(x)=0.18(x/a)^{2/3}/\theta_g ; \theta_g=300 \text{ sec.}$$

$$h(x) = 1/\theta_H ; \theta_H=500 \text{ sec.}$$

siendo θ_H, θ_g los tiempos característicos de coalescencia y ruptura de gotas respectivamente.

$$\beta(x,y)=(2.4/y)\text{Exp}[(-18(2x-y)^2/(y^2))]$$

$$\lambda(x,y)= 1.E-4$$

$$f(x)= 1/\theta_F ; \theta_F= 450 \text{ sec}$$

$$V(x) = 2$$

$$N_0 = 29411 \text{ sec}^{-1}$$

$$u_0(x)= [1.0044/(x\sigma\sqrt{2\pi})] \text{Exp}[-(\ln x - \ln \xi)^2 / (2\sigma^2)]$$

$$\xi=m_0 \text{Exp}[-\sigma^2/2] ; m_0=1.7E-5 \text{ gr.} ; \sigma^2=.25$$

APENDICE 4.1

DIAGRAMA DE FLUJO DEL SIMULADOR.

El simulador utilizado consta de un programa codificado en fortran IV utilizando precisión sencilla. Dicho programa consta de diversas subrutinas que cumplen funciones específicas.

Un diagrama esquemático del simulador se muestra en la figura A4.1. La descripción de las subrutinas que aparecen en dicha figura es como sigue :

El programa principal se denomina PS y en él están integradas las subrutinas mostradas en A4.1. En PS se ingresa la información relativa al proceso a simular. Es en esta parte donde se ingresan las condiciones de operación y propiedades físicas del sistema particular estudiado. Entre éstos podemos mencionar tiempo de reacción (t), grado de avance de reacción (w), viscosidad de fase dispersa, , velocidad de agitación N^* , las constantes de rompimiento y coalescencia, etc.

Así mismo se ingresan los valores iniciales estimados de la DTP, esto es, x_0 y σ_0^2 , con el objeto de calcular en base estos la malla de colocación inicial usando la subrutina COEFF. A continuación se calculan las matrices de discretización (apend. 2.1) utilizando la subrutina MATRICES. La resolución del sistema de ecuaciones resultante se realiza con la subrutina HYBRID.

Al obtener la solución en los puntos de colocación, mediante la utilización de una subrutina estándar de interpolación se calcula el perfil completo de la distribución y la nueva x y σ^2 .

Una breve descripción de las subrutinas empleadas es como sigue:

SUB. COEFF.- En esta subrutina se calculan los coeficientes de recursión del polinomio w -ortogonal de grado N y se obtienen sus raíces mediante un Newton-Raphson con deflación (68). A diferencia de las subrutinas estándares usadas en colocación ortogonal, en nuestro caso la elección de la función de ponderación $W(x)$ es libre y esto se consigue modificando la función $WF(x)$.

SUB. MATRICES.- Las matrices de discretización que resultan de la aplicación del método de colocación ortogonal se calculan en esta subrutina. Las integrales se aproximan mediante un esquema de Simpson similar al descrito en el capítulo III.

SUB. INTRP.- Esta es una subrutina estándar de interpolación tipo Lagrange y fue tomada de la referencia (68).

SUB. HYBRID.- Esta es una subrutina estándar para resolver sistemas de ecuaciones no lineales mediante la utilización de un cuasi-newton con paso de búsqueda tipo Powell y se utilizó sin modificación alguna. Una información más detallada de esta subrutina puede verse en (48).

TABLA 4.3.1

Sistema Estudiado: Polimerización en Suspensión de Estireno.			
Propiedades Físicas:	$C_p(\frac{g}{L})$	$A_L(kr)$	$\tau(\frac{hr}{L})$
fase: continua: Agua destilada + agente de suspensión (PVA con grado de polimerización aproximado de 2000).	0.3	0.4	20
	0.5	0.41	19.5
	1.0	0.43	18.5
Fase dispersa: Estireno + O-xileno + iniciador (AIBN). % Pese O-xileno: 0.05 $I_0 = 0.05 \text{ mol/Lt.}$ Viscosidad Estireno: 0.44 c.p. densidad fase continua: 1.0 gr/cm^3 .	10	0.82	15
Condiciones de operación $T = 70^\circ\text{C}$ $N^* = 4.0 \text{ R.P.S.}$ Diámetro Tanque: $= 15 \text{ cm.}$ Altura Líquido: $= 15 \text{ cm.}$ Diámetro Impulsor: $D = 7.5 \text{ cm.}$			

TABLA 4.3.2

Constantes Cinéticas utilizadas (35):	
$K_d = 2.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $K_{t_0} = 6.39 \times 10^3 \frac{L}{\text{gr} \cdot \text{min}}$ $K_p = 3.75 \times 10^4$	CONSTANTES para la dependencia de K_t con la conversión: $D_1 = -30.48$ $D_2 = 62.34$ $D_3 = -38.48$ $D_4 = 6.61$ $D_5 = 6.61 \times 10^{-3}$ $D_6 = -35 \times 10^{-3}$ $D_7 = 8.94 \times 10^{-3}$ $D_8 = 14.3 \times 10^{-3}$
Constantes Ajustadas al modelo de viscosidad: $C_1 = 9 \times 10^3$ $C_2 = -0.015$ $d_1 = 8.75 \times 10^{-6}$ $d_2 = 1.75$ $d_3 = 25$	

TABLA 4.3.3

Constantes de Rompimiento & Coalescencia.

$$K_1 = 0.035$$

$$K_2 = 0.0685$$

$$K_3 = 9 \times 10^{-5}$$

$$K_4 = 0.098$$

$$K_5 = 0.099$$

$$K_6 = 6.5 \times 10^{-5}$$

$$K_7 = 1 \times 10^{-8}$$

$$K_8 = 0.015$$

$$K_9 = 1 \times 10^{-8}$$

TABLA 4.3.4

Valores de parámetros del sistema estudiado

$$\eta = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\bar{E} = 1465.2 \text{ cm}^2/\text{seg}^2$$

$$N_{Re} = 2.25 \times 10^4$$

$$\alpha = 34.6 \text{ gr/cm-seg}^2$$

$$n = \begin{cases} 1 \rightarrow w=0 \\ 0.32 \rightarrow w=1 \end{cases}$$

$$V = 4.94 \times 10^{-4}$$

$$\dot{\gamma}_0 = 5 \text{ seg}^{-1}$$

$$\dot{\gamma} = 290 \text{ seg}^{-1}$$

$$N^* = 4.0 \text{ seg}^{-1}$$

$$\alpha_0 = 5 \frac{\text{gr}}{\text{cm-seg}^2}$$

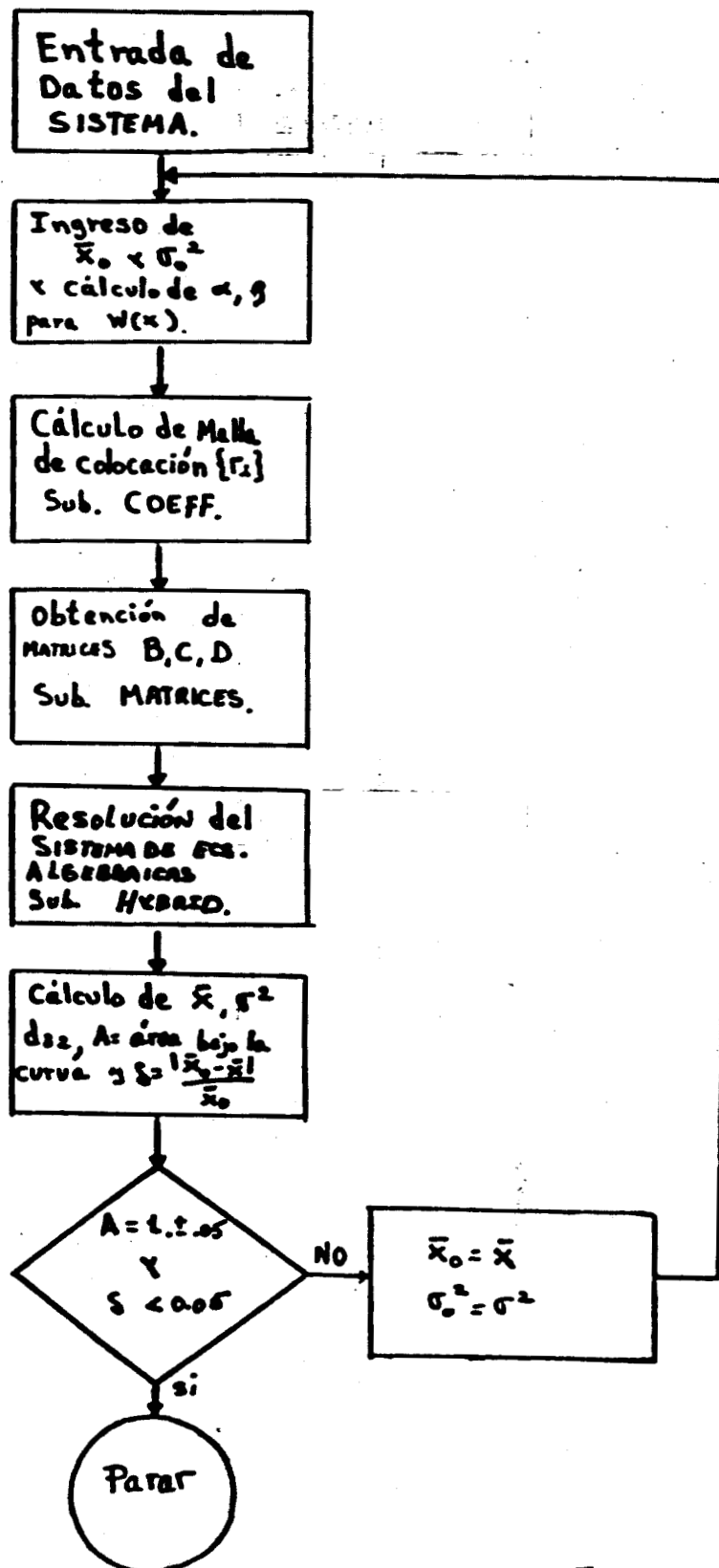


Figura A4.1

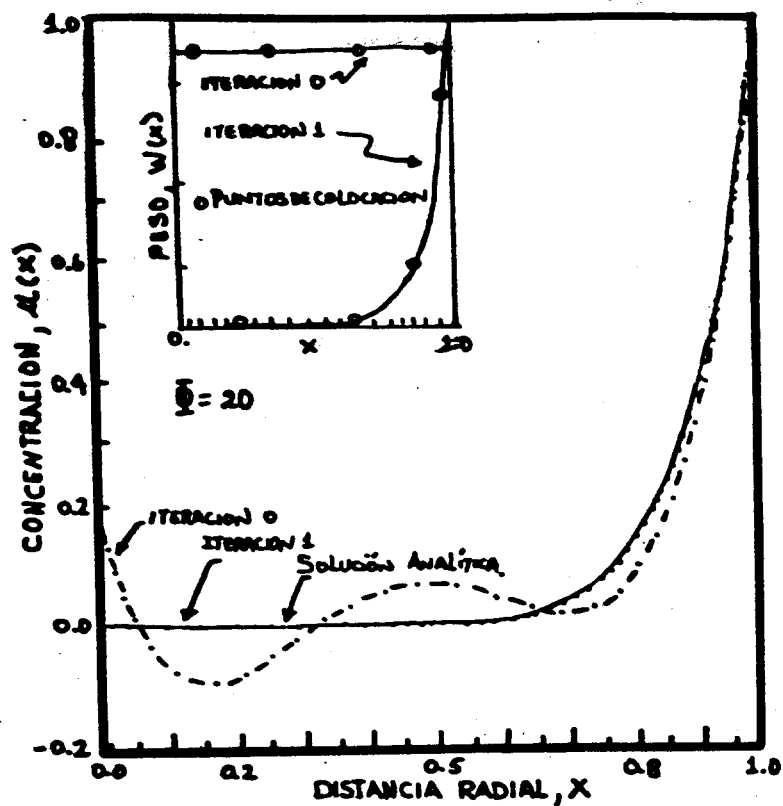


Figura 3.1

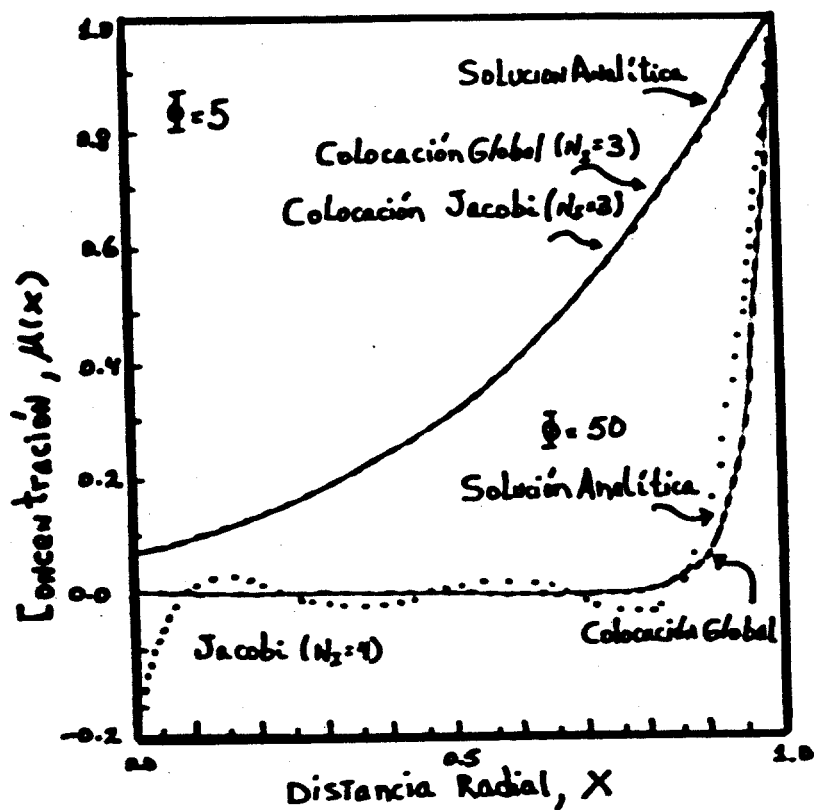


Figura 3.2

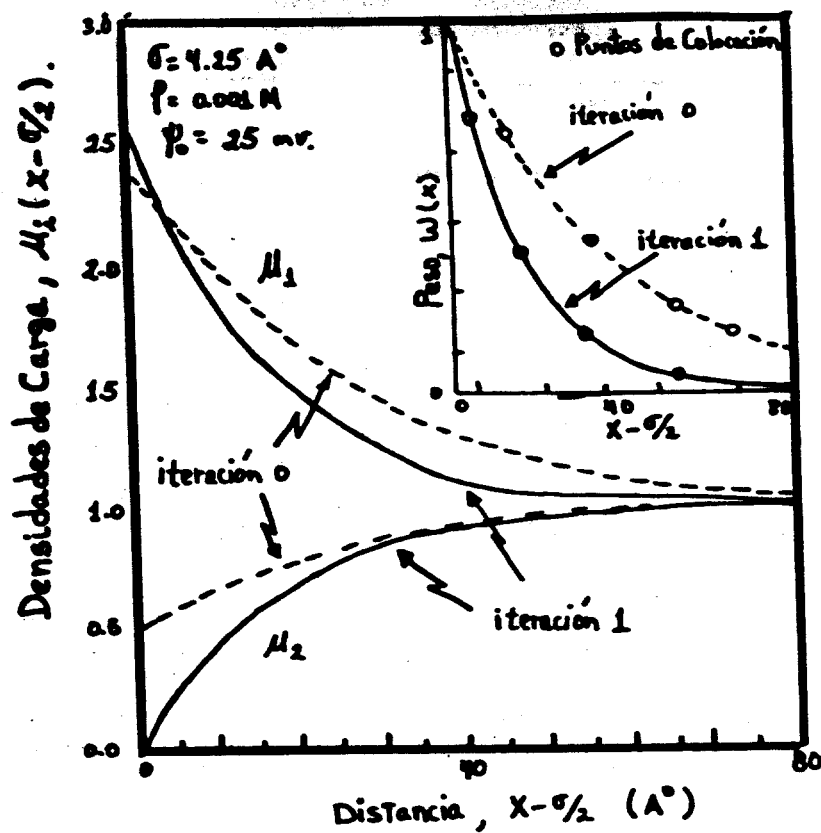


Figura 3.3

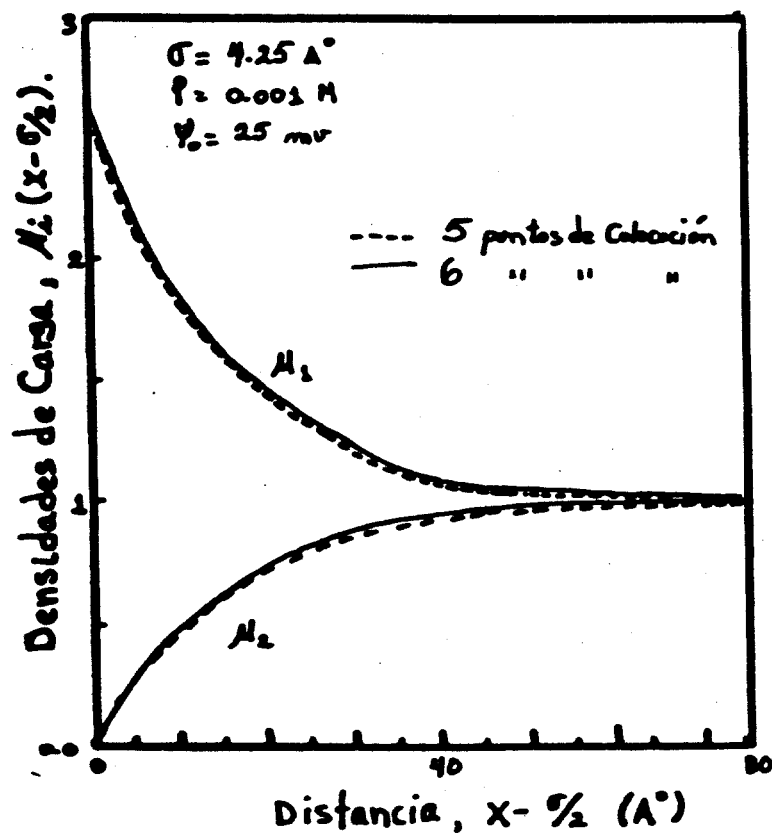
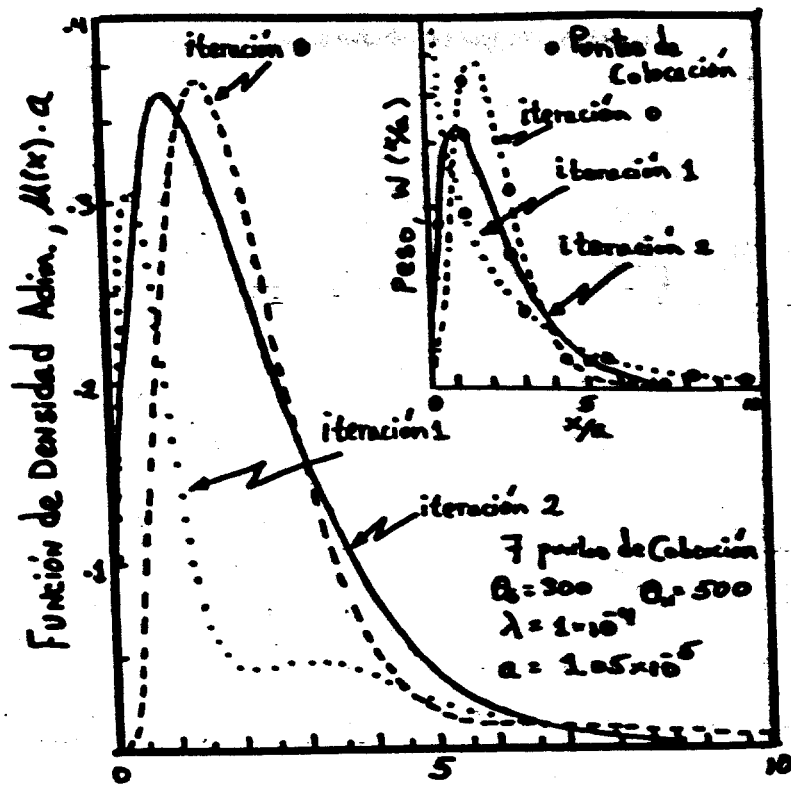
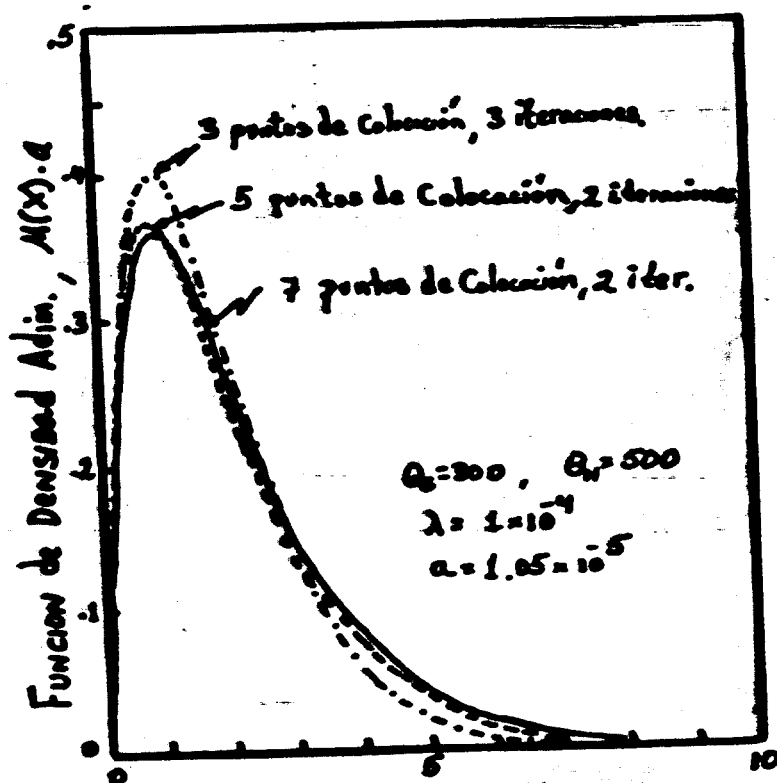


Figura 3.4



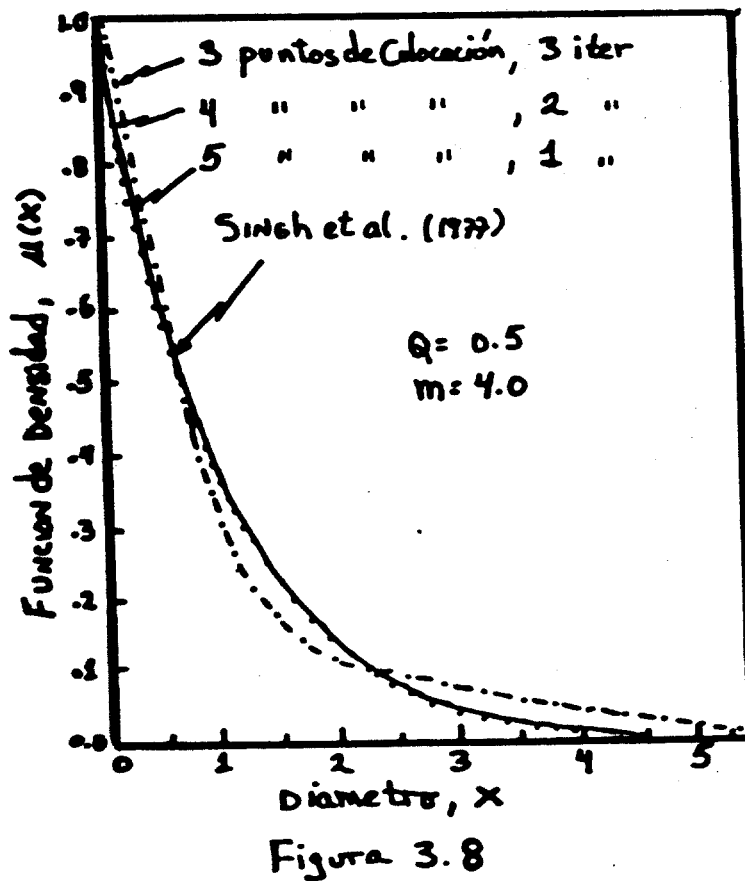
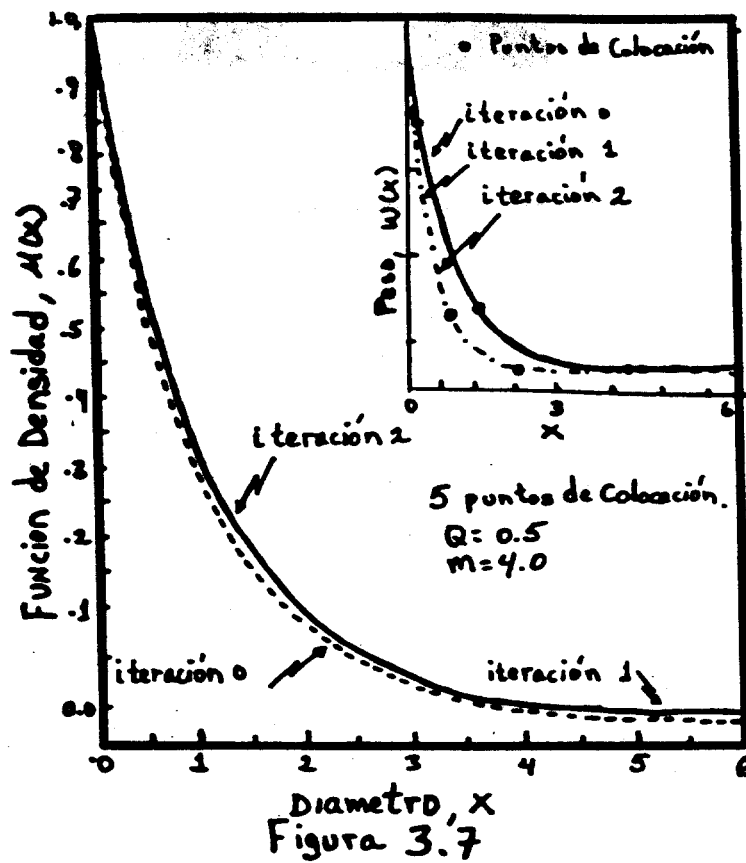
MASA ADIMENSIONAL, x/a

Figura 3.5



MASA ADIMENSIONAL, x/a

Figura 3.6



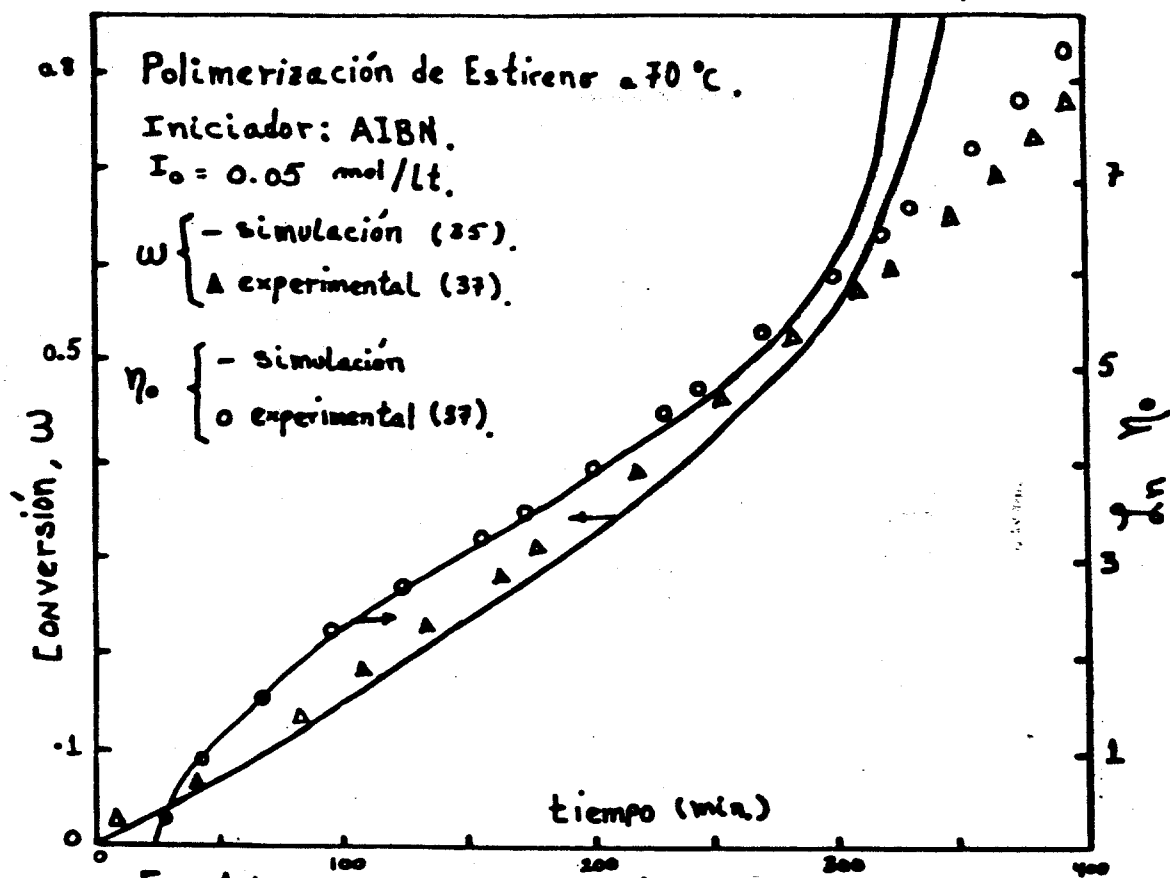


Fig. 4.1.- Perfiles de conversión y viscosidad v.s. tiempo.

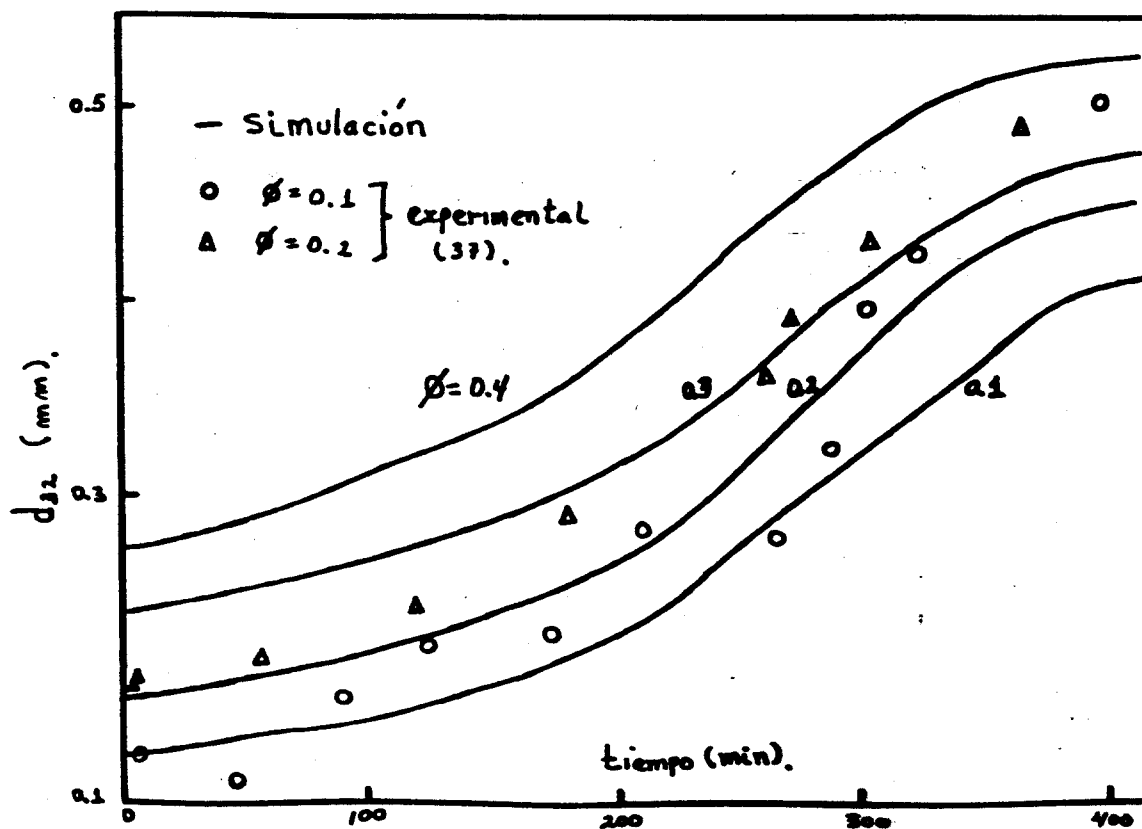


Fig. 4.2.- Efecto de la fracción de fase dispersa en d_{32}

Figura 4.3

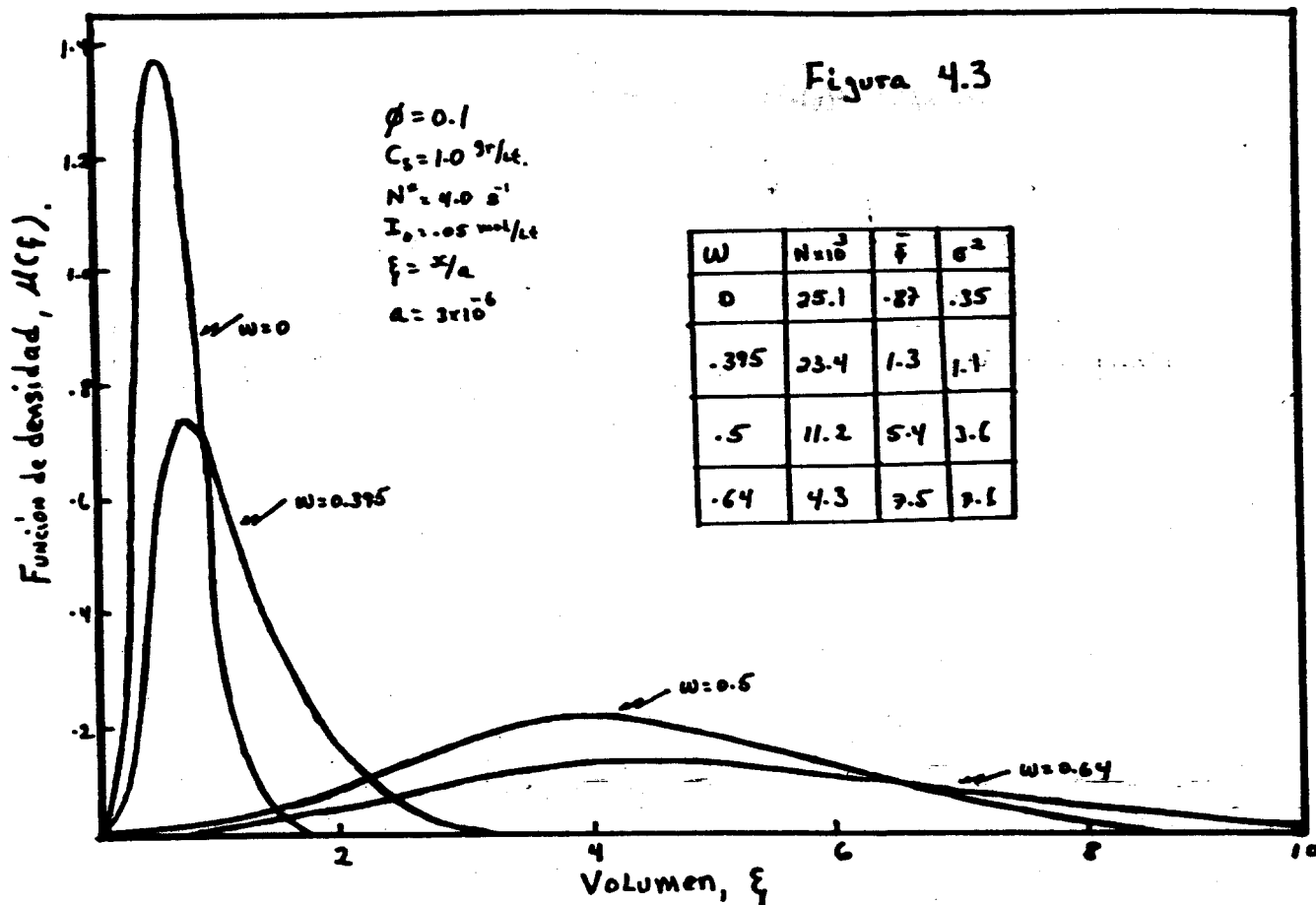
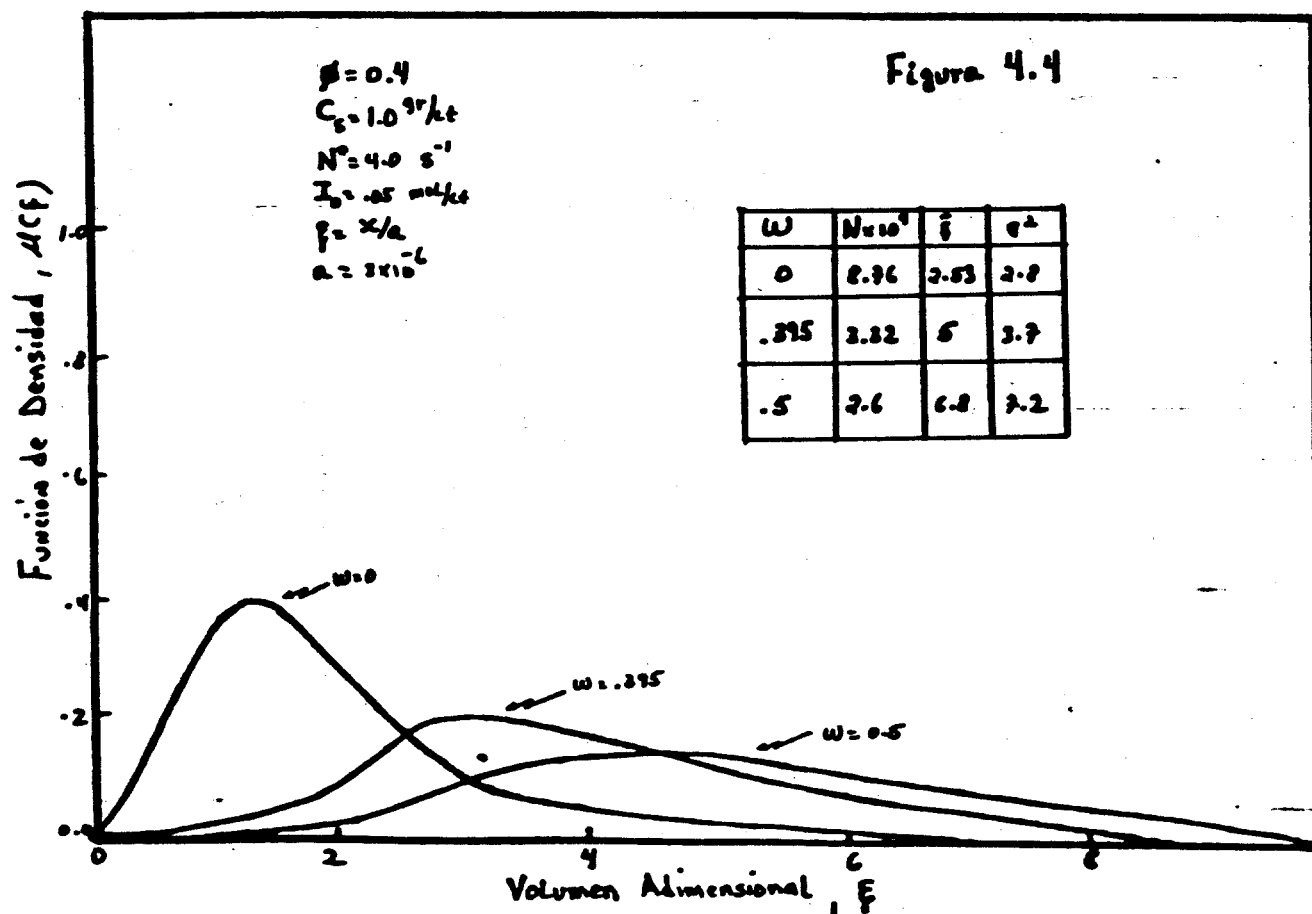
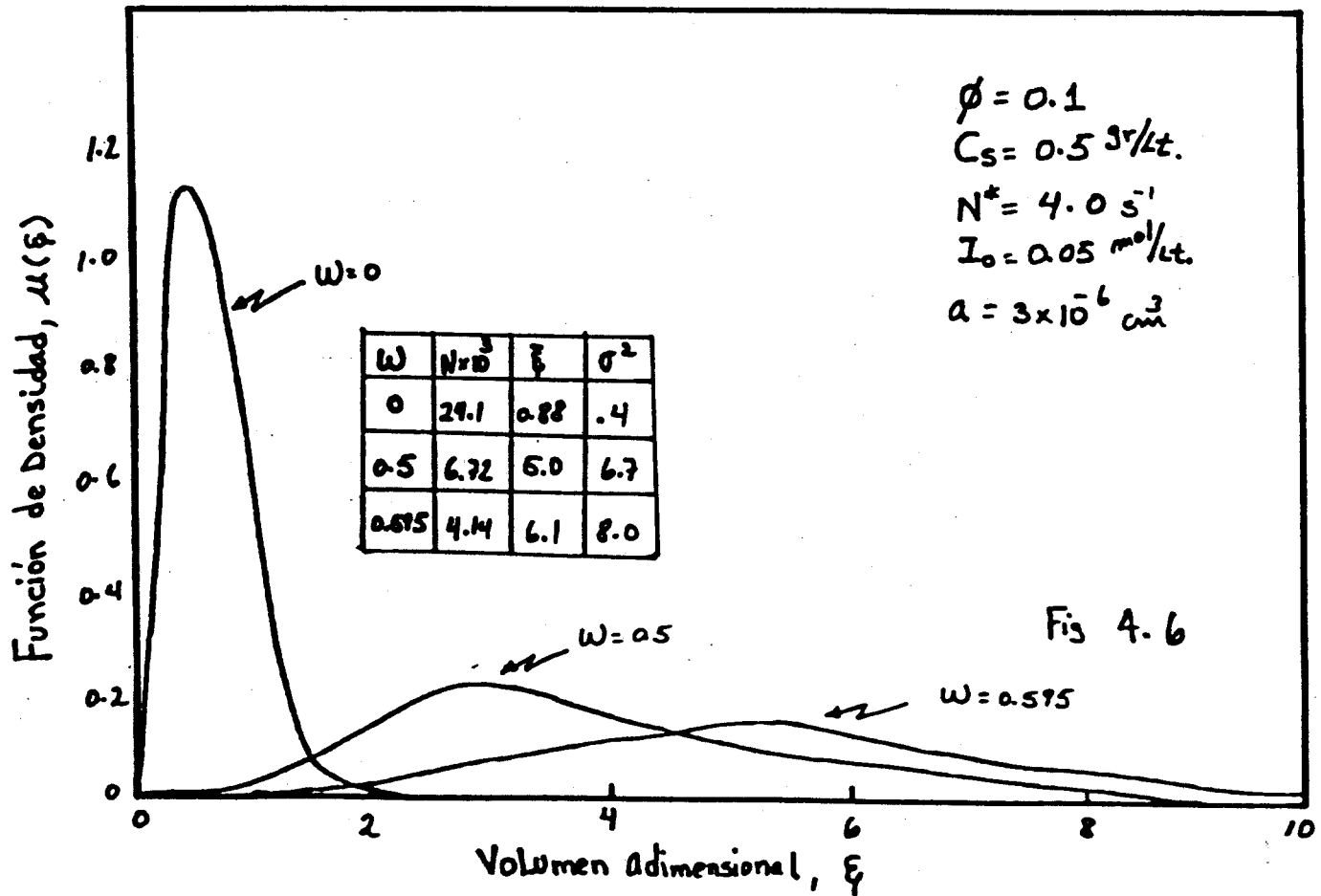
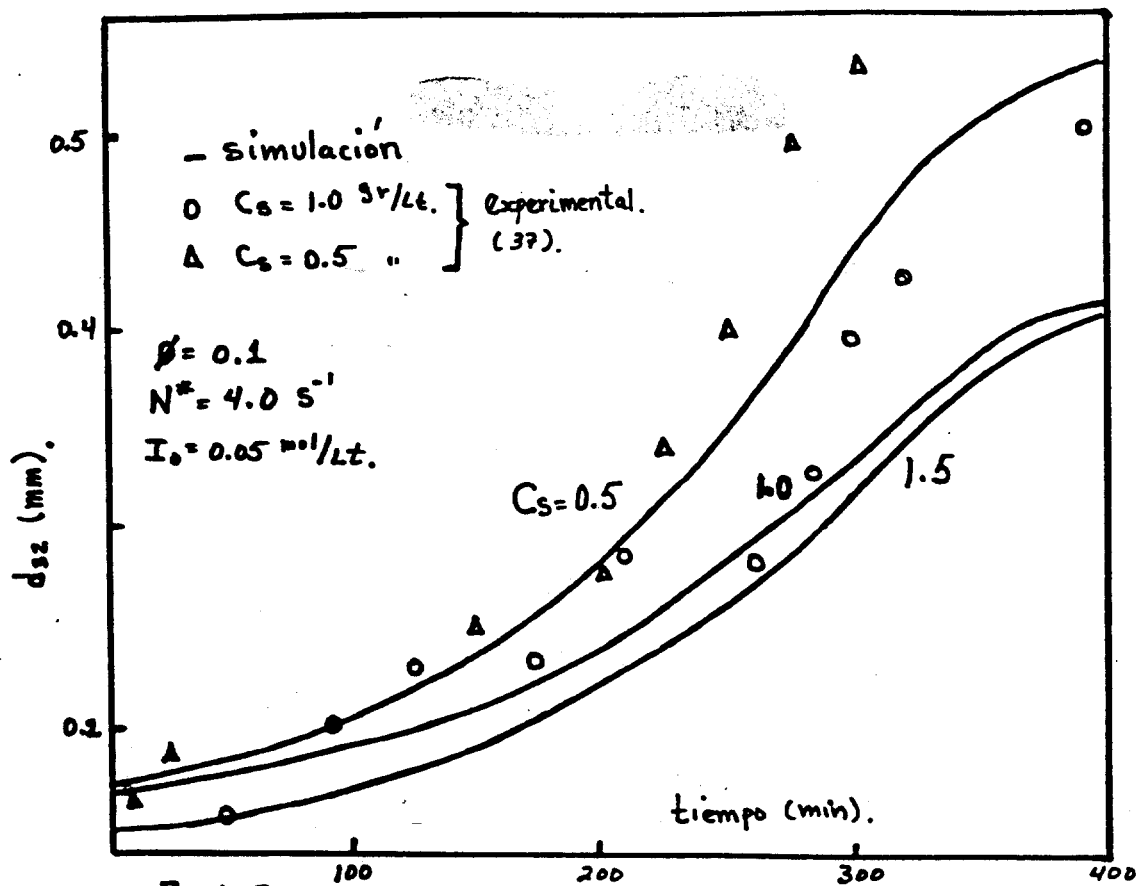
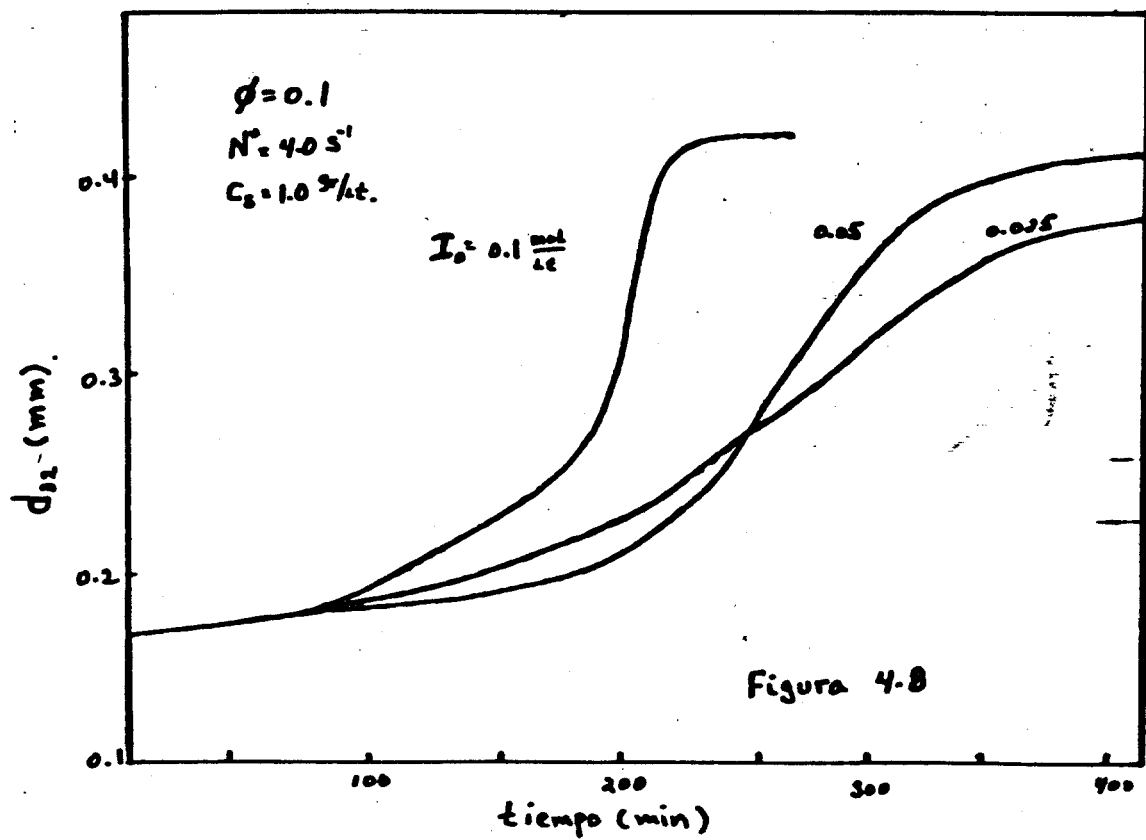
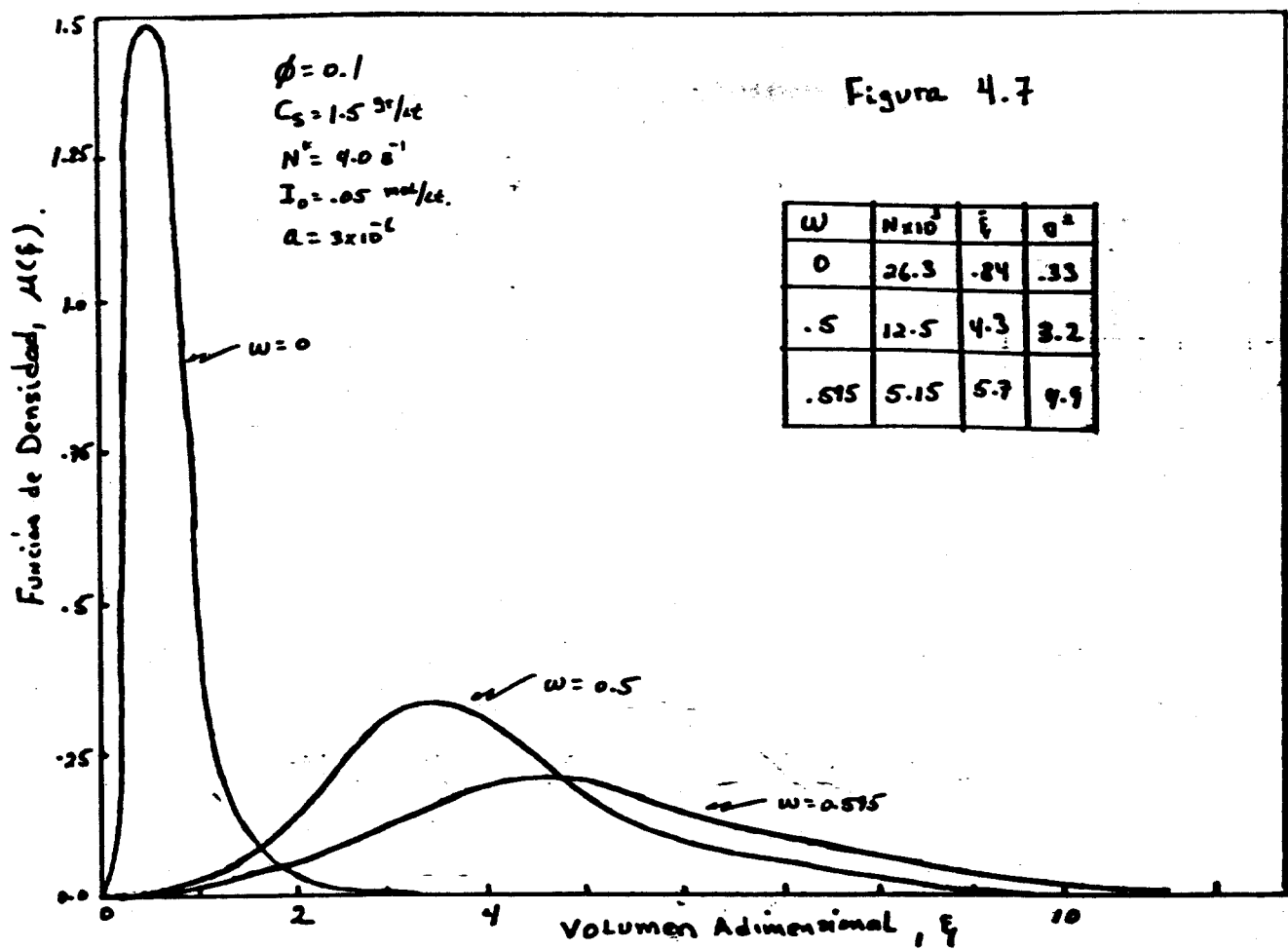
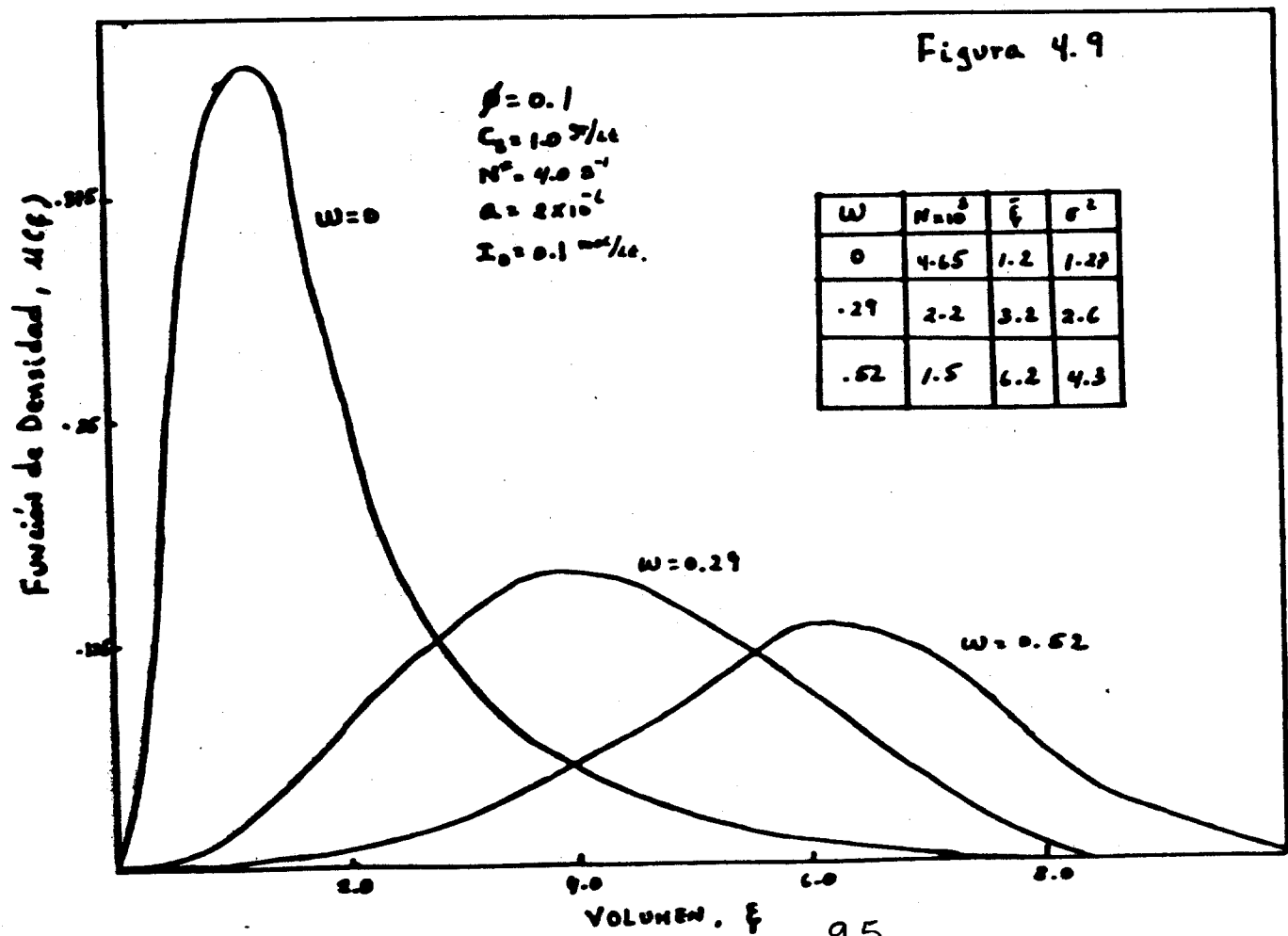
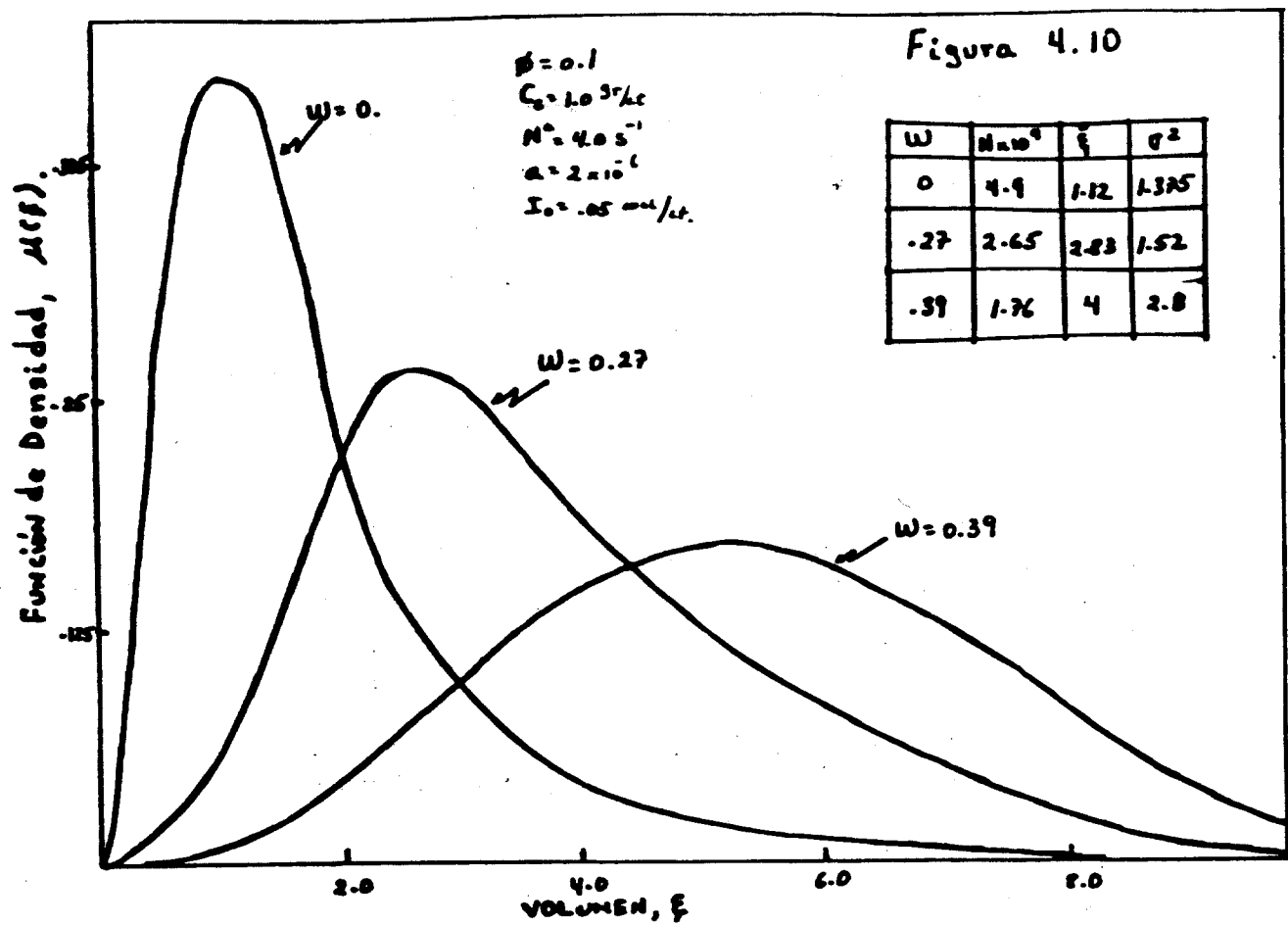


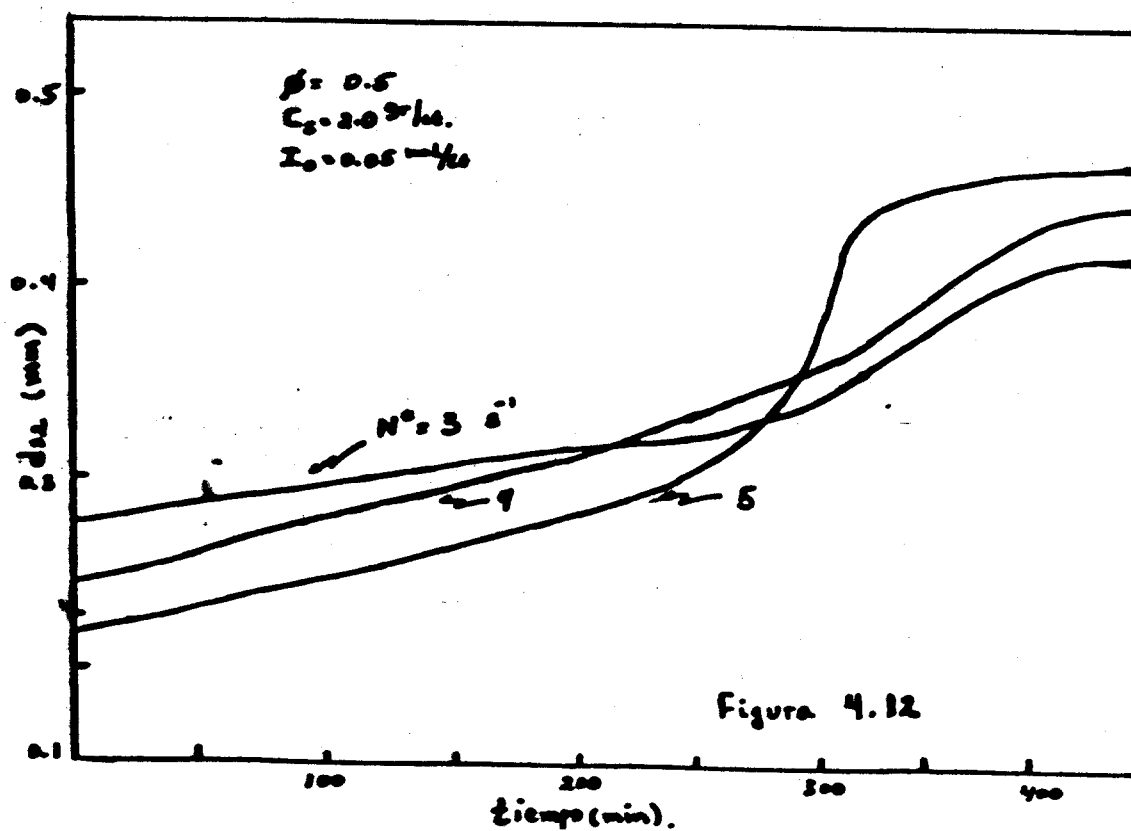
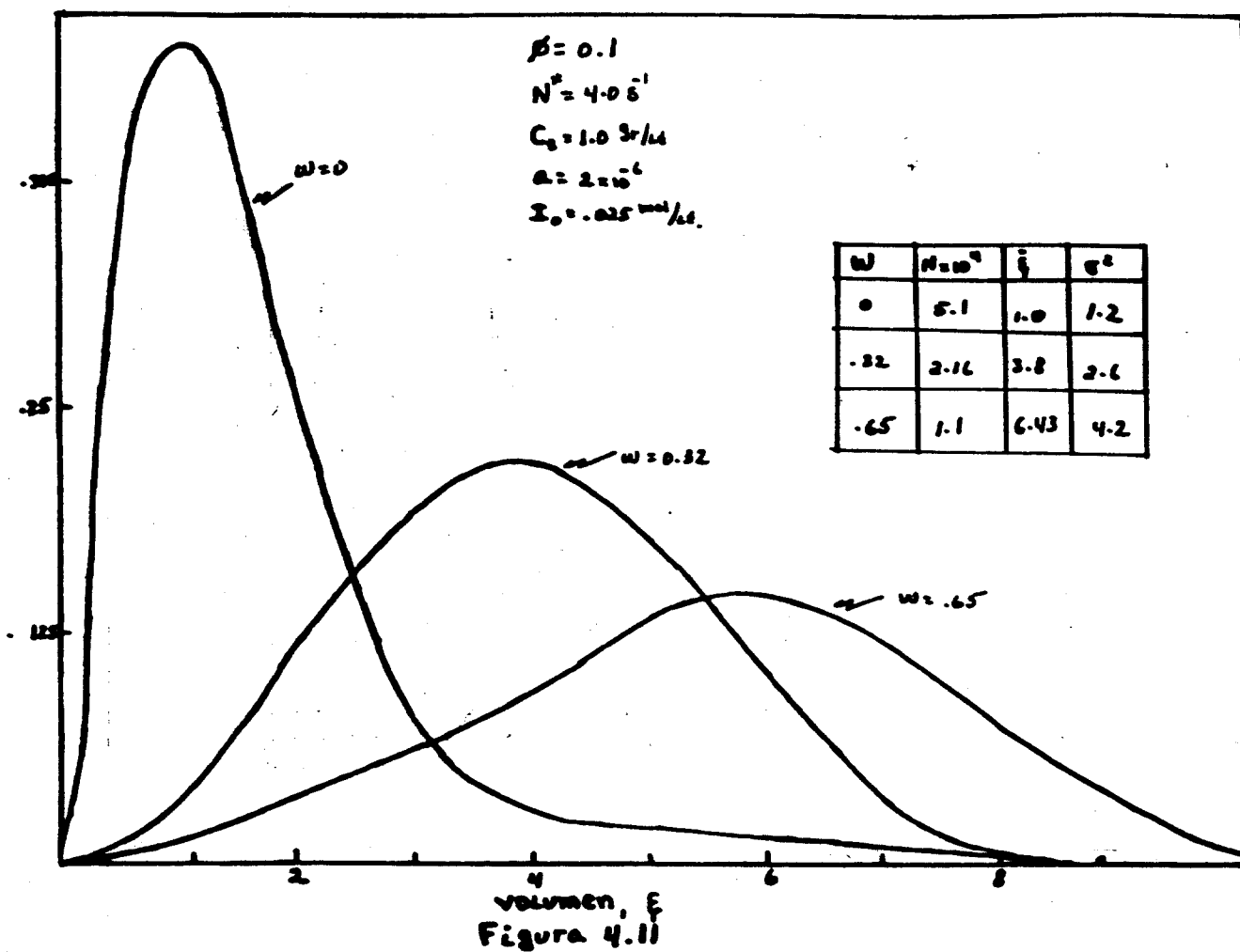
Figura 4.4











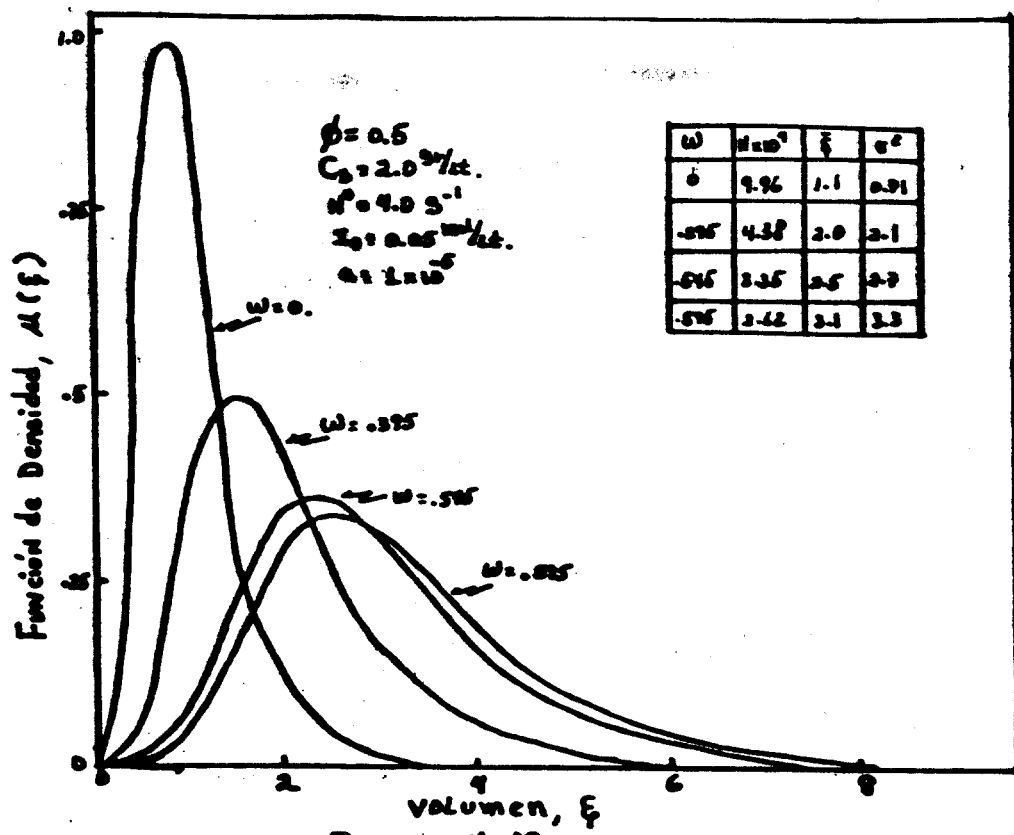


Figura 4.13

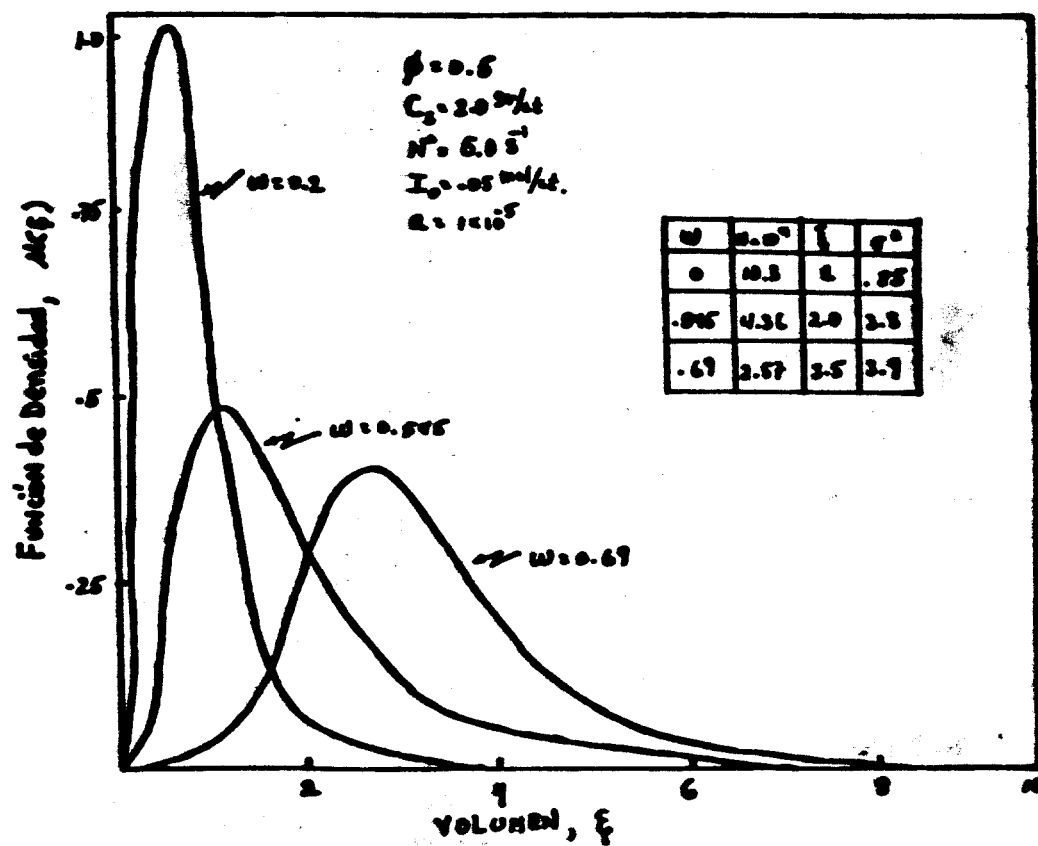
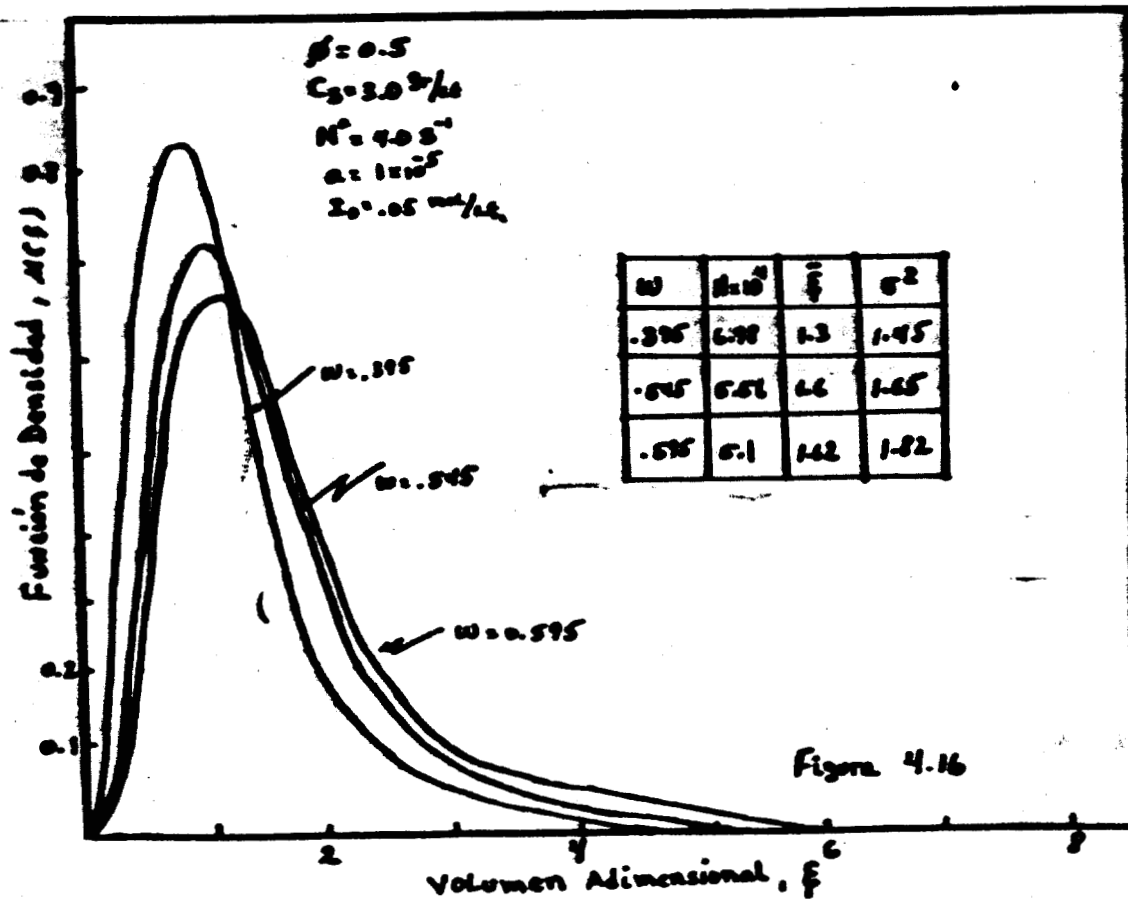
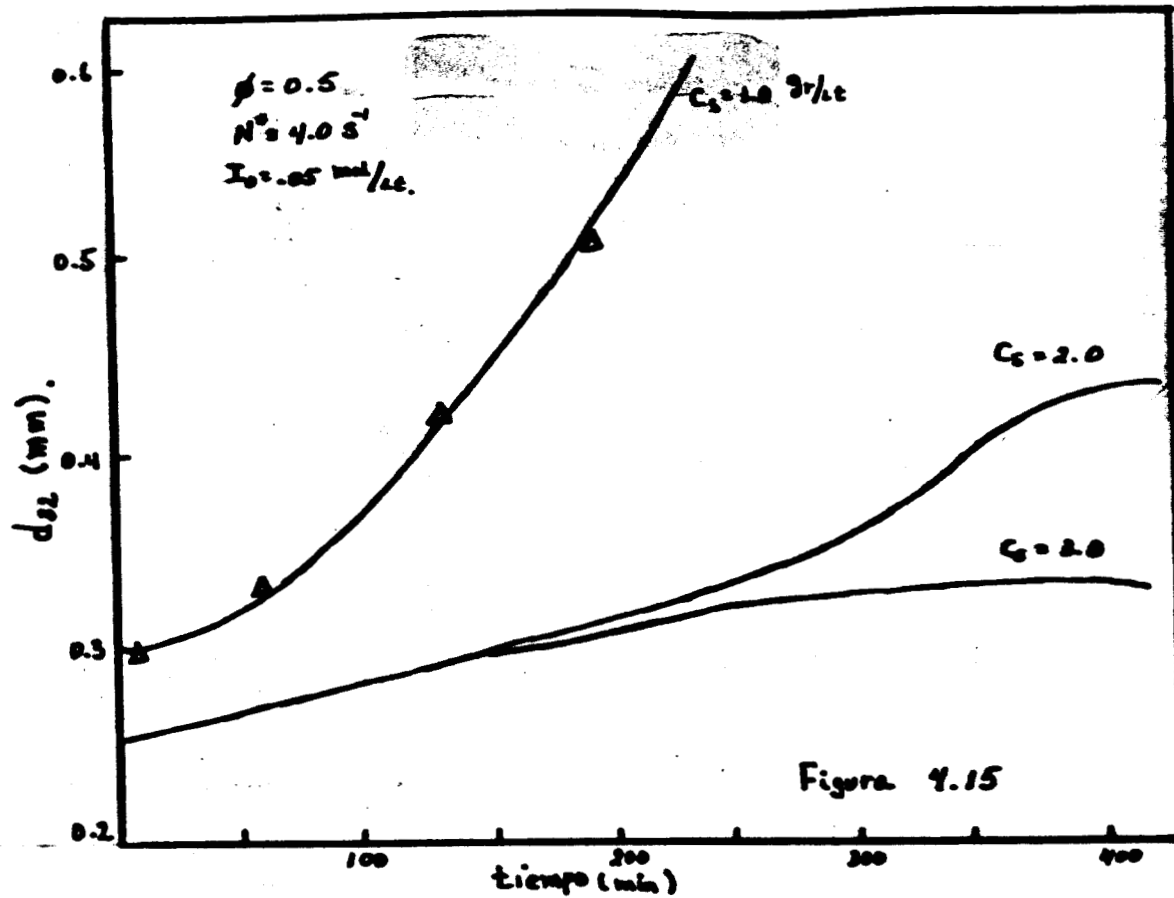


Figura 4.14



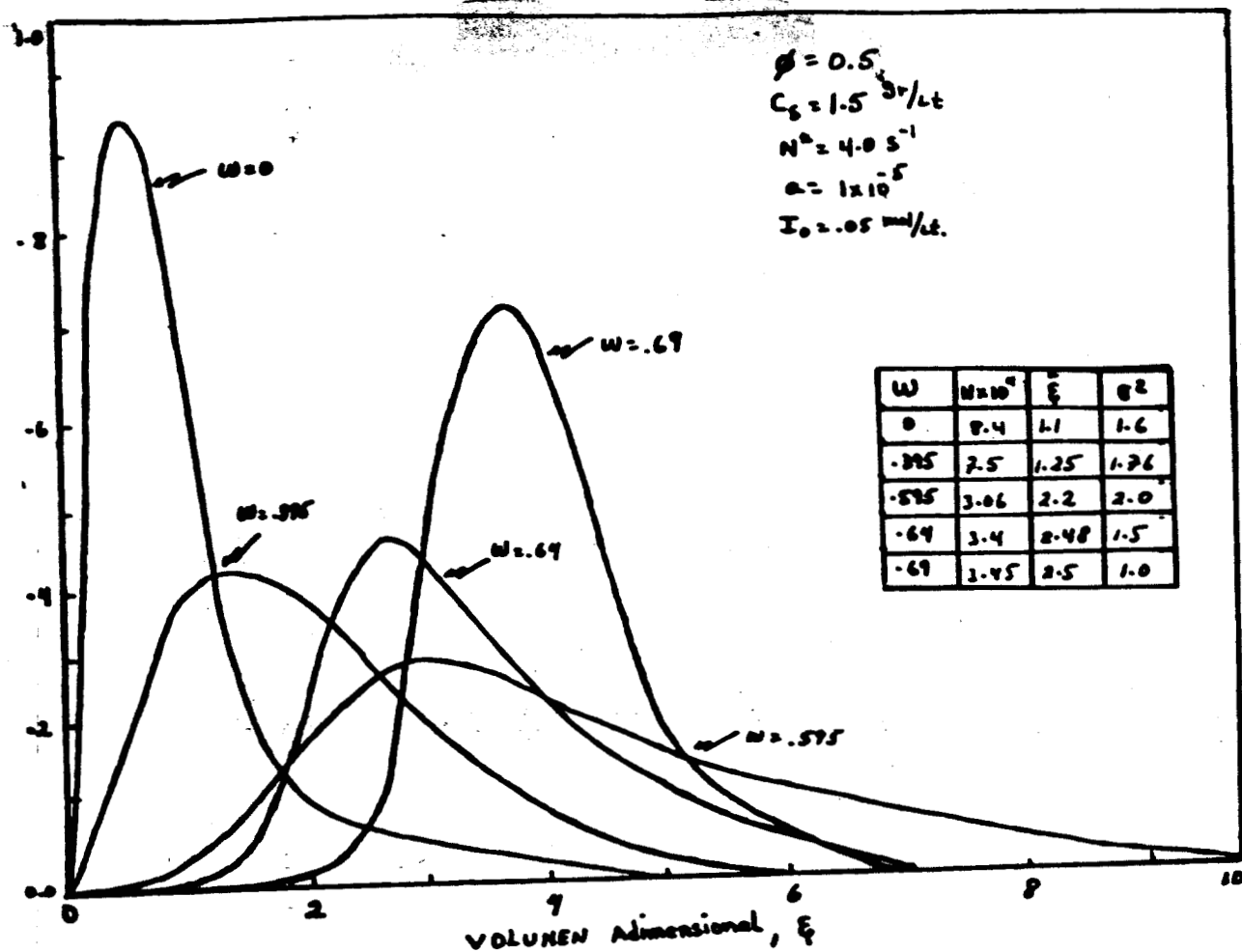


Figura 4.17