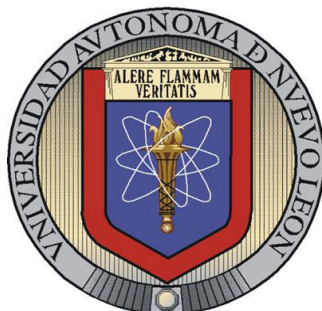


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**TESIS**

**“ECUACIONES DE BALANCE POBLACIONAL APLICADAS  
EN LA CRISTALIZACIÓN DE LA SAL GLAUBER”**

**PRESENTADA POR:**

**CARLOS ENRIQUE DESTENAVE RODRÍGUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN MATEMÁTICAS**

**JULIO 2019**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD

POSGRADO



ECUACIONES DE BALANCE POBLACIONAL  
APLICADAS EN LA CRISTALIZACIÓN DE LA SAL  
GLAUBER

POR

CARLOS ENRIQUE DESTENAVE RODRÍGUEZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN MATEMÁTICAS

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

JULIO 2019

**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Ecuaciones de Balance Poblacional aplicadas en la cristalización de la sal glauber”, realizada por el alumno Carlos Enrique Destenave Rodríguez, con número de matrícula 1931656, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Matemáticas.

El Comité de Tesis

---

Dr. Francisco Javier Almaguer Martínez  
Asesor

---

Dr. Javier Morales Castillo  
Secretario

---

Dr. José Roberto Cantú González  
Vocal

Vo. Bo.

---

Dr. José Fernando Camacho Vallejo  
Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Julio 2019

# DEDICATORIA

---

*Para la persona que mas ha influido en mi educación y en mi formación como ser humano, no es la única, pero si la mejor y mas importante, mi mamá, gracias a ti he podido concretar cada uno de mis objetivos, siempre has sido el motor que me guía entre los lugares y pasajes más difíciles de mi vida, este pequeño logro es todo tuyo madre porque sin tu amor incondicional y apoyo cálido y sincero, nada de esto seria posible.*  
*Gracias por todo mamá, te amo.*

*También dedico a mi hija Sofia este trabajo de tesis, ya que desde que llego a mi vida entendí lo que es amar de manera plena y sin ataduras, eres una gran fuente de inspiración para los retos que vendrán, que por difíciles que parezcan con tu amor y cariño lograré sortear. Espero hija que algún día logres entender el empuje que veniste a dar a mi vida con tu llegada y que con los años por venir encuentres en tu padre un estímulo para prepararte ante los retos que te depare el futuro.*  
*Te amo y siempre te amaré.*

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>VIII</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco Teorico</b>	<b>4</b>
2.0.1. Vector de estado de partículas . . . . .	4
2.0.2. El Vector de la fase continua . . . . .	5
2.0.3. La función de densidad numérica . . . . .	5
2.0.4. La tasa de cambio del vector de estado de partículas . . . . .	6
2.0.5. El espacio continuo de partículas . . . . .	7
2.0.6. El teorema de transporte de Reynolds . . . . .	8
2.1. La Ecuación de Balance Poblacional . . . . .	9
2.1.1. El caso de Una dimensión . . . . .	9
2.1.2. El caso general . . . . .	12
2.1.3. Condiciones de frontera para el caso general . . . . .	13
2.2. Formulación de Modelos de Balance Poblacional . . . . .	15
2.2.1. Cinética de disolución . . . . .	15
2.3. Funciones de Nacimiento y Muerte . . . . .	17
2.3.1. Tasas de nacimiento y muerte en la frontera . . . . .	18

2.3.2. Procesos de rotura . . . . .	19
2.3.3. Las funciones de rotura . . . . .	20
2.3.4. Proceso de rotura: Distribución masiva de partículas. . . . .	22
2.4. Métodos de solución de las Ecuaciones de Balance Poblacional . . . . .	25
2.5. Existencia de la solución . . . . .	26
2.5.1. Existencia para caso 1 y 2 . . . . .	27
2.5.2. Existencia para el caso 3 . . . . .	29
2.6. Soluciones Analíticas . . . . .	30
2.6.1. El método de las transformadas de Laplace . . . . .	30
2.6.2. El método de las aproximaciones sucesivas . . . . .	33
2.6.3. El método de las generaciones sucesivas . . . . .	35
2.7. Métodos numéricos para ecuaciones de balance poblacional . . . . .	36
2.7.1. El método de los momentos . . . . .	37
2.7.2. El método de residuos ponderados . . . . .	38
<b>3. Metodología</b>	<b>40</b>
3.1. Modelo de predicción para la precipitación de sal glauber. . . . .	41
3.2. Balances Poblacionales . . . . .	43
3.2.1. Balance de Masa . . . . .	43
3.2.2. Ecuación de balance . . . . .	44
3.2.3. Conexión entre la ecuación de balance y la ecuación diferencial par- cial de balance poblacional . . . . .	45
3.2.4. Momentos de distribución . . . . .	48
3.3. Cálculo del momento por cuadratura . . . . .	49
3.4. Propuesta de solución y desarrollo. . . . .	51
3.5. Modelo de control experimental para el tamaño de partícula en el proceso de cristalización de la sal glauber . . . . .	52

ÍNDICE GENERAL	VII
4. Resultados	56
5. Conclusiones	58
A. Algoritmo de diferencia de producto (PD)	59
A.1. Introduction . . . . .	59

# AGRADECIMIENTOS

---

*Son muchas personas que directa o indirectamente han contribuido al proceso y conclusión de este trabajo, necesitaria mas de una cuartilla para mencionarlos a todos y agradecerles por su apoyo y consejos. En primer lugar quiero agradecer a Peñoles por confiar en mi y apoyarme para desarrollar nuevas habilidades que pondré al servicio de la empresa para poder lograr los objetivos que me sean trazados, sobre esta misma linea agradezco a mi Jefe el Dr. Jesús Manuel Martínez por su apoyo incondicional y por su capacidad para ponerme a prueba y retarme para seguir contribuyendo de manera significativa a los retos del departamento.*

*Agradezco tambien a mis asesores los Doctores Fco. Javier Almaguer, Javier Morales y Roberto Cantú por guiarme y enseñarme, pero sobre todo por alimentar aun mas en mi el amor por las matemáticas.*

*No menos importante en estos agradecimientos están mis compañeros de departamento, Liliana Flores, Clara Ruelas, Julio Rangel, Carlos Tena, Otoniel Garcia, Georgina Martínez y Maria Lizeth ya que de alguna manera siempre me alentaron con sus comentarios y buenos deseos a seguir trabajando duro, sus aportaciones han sido de gran valor para mi.*

*Seria injusto dejar fuera de este listado de agradecimientos al Ingeniero Manuel Garza que desde que vio en mi la pasión que desperataban las matemáticas me alento a seguir por este camino, que eventualmente me llevaron al pos-grado que estoy por finalizar, es aquí donde debo agradecer a la persona que me dio la oportunidad para comenzar con esta maestría el Ingeniero José Bocanegra.*

*Por último agradezco profundamente el cariño y apoyo de mi hermano Alberto Destenave por su amor incondicional y gran apoyo moral, así como el de mi hermano por elección Cesar Uziel por confiar y siempre alentarme a pesar de las adversidades.*

*A todos ustedes mil Gracias.*



# RESUMEN

---

Las ecuaciones de balance de poblacion (PBE) se utilizan ampliamente como herramientas de modelado para sistemas de partículas que estiman la evolución dinámica de la distribución del tamaño de partículas (DTP) en función de las condiciones de operación del proceso, Falola *et al.* (2013). El balance poblacional es una declaración de continuidad escrita en términos de la DTP y ha recibido atención desde que Smoluchowski (1917) introdujo el formalismo matemático hace casi un siglo. Ramkrishna (1985, 2000) y Ramkrishna y Mahoney (2002) brindaron una descripción general de los problemas matemáticos involucrados, los métodos numéricos disponibles y los posibles desarrollos para el futuro Marchisio *et al.* (2003). Las ecuaciones de balance poblacional según (Mullin, 2001, Mullin2001) pueden expresar la relación entre el tamaño del cristal  $L$  y la densidad poblacional  $n$ , o cualquier otra propiedad intensiva, que en el caso señalado es:

$$\frac{dn}{dL} = -\frac{n}{G\tau} \quad (1)$$

Usamos esta ecuación y la resolvemos mediante la cuadratura de Gauss, con el objetivo de determinar los momentos  $\mu_2$  and  $\mu_3$  para conocer la tasa de crecimiento de los cristales, que a su vez se ven afectados por  $\tau$  (tiempo de residencia), que es un parámetro de proceso que podemos manipular. Por otro lado, debemos determinar el modelo matemático óptimo para predecir la precipitación de la sal de glauber en función de la temperatura de equilibrio del sistema (cristalizadores adiabáticos), ya que con el valor en (g / L) de cristales glauber y la información obtenida en la DTP se puede estimar el peso de los cristales en cada fracción. Con la masa de cristales en cada fracción y esta ecuación.  $M_i = f_v \rho L^3$  podemos determinar la densidad de población, donde  $f_v$  es el factor de forma de las partículas Garrett (2001). Debido a esta situación, necesitamos un modelo matemático cuyo valor predictivo sea significativo, ya que depende de la obtención de la tasa de crecimiento en cada uno de los cristalizadores del proceso. Los enfoques más populares para resolver el PBE es el método de momento, donde las coordenadas internas se integran y las ecuaciones de control se derivan en términos de los momentos deseados. Si la transformada de momento se aplica al PBE, es posible derivar una ecuación de continuidad (es decir, el

momento de orden cero) y ecuaciones de transporte para propiedades medias Marchisio & Fox (2005). Seleccionamos el método de cuadratura gaussiana, ya que selecciona los puntos de evaluación de manera óptima y no de forma equitativa.

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{i=1}^N c_i f(x_i) \quad (2)$$

Esta ecuación contiene  $2n$  parámetros para elegir. Si los coeficientes de un polinomio se consideran parámetros, la clase polinomial de grado máximo  $2n - 1$  también contiene  $2n$  parámetros Burden & Faires (2002). Para  $n = 2$ , en el intervalo  $[1, -1]$  donde existen las raíces de los polinomios de Legendre, el polinomio de grado máximo sería  $2(2) - 1 = 3$ , tal que:

$$\int (a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3) dx = a_0 \int dx + a_1 \int x dx + a_2 \int x^2 dx + a_3 \int x^3 dx \quad (3)$$

Usamos las raíces para  $n = 2$  del polinomio de Legendre, que son  $x_1 = -\sqrt{3}/3$  and  $x_2 = \sqrt{3}/3$ . Los pesos en la cuadratura  $c_i$  se estiman resolviendo el sistema lineal obtenido imponiendo la  $n$  condiciones de precisión, es decir, el sistema lineal:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ x_1 & x_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Con este desarrollo matemático, buscamos establecer qué parámetro del proceso se puede usar, para manipular la tasa de crecimiento, a fin de obtener cristales del tamaño deseado.

Podemos definir en base a esta introducción los aspectos centrales en los que trabajamos en el proyecto.

1. El modelo matemático óptimo se determina para predecir la precipitación de la sal de glauber en función de la temperatura de equilibrio del sistema (cristalizadores adiabáticos), que a su vez determina qué parámetro del proceso afecta directamente la tasa de crecimiento a través de las ecuaciones de balance de la población.
2. Un aspecto en la parte de control de proceso que aborda este trabajo es integrar el modelo matemático que predice la cantidad de glauber precipitado en el sistema de control del proceso de producción, así como establecer el modelo matemático para determinar la tasa de crecimiento de los cristales.

---

## CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

---

Para la producción de sulfato de sodio se cristaliza una salmuera y se generan cristales de sal de glauber mediante este proceso, los datos de fase relacionados con los minerales de sulfato de sodio más comunes son: mirabilita ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ), tenardita ( $Na_2SO_4$ ), glauberita ( $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ ), astrakanita ( $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ). Las unidades comúnmente utilizadas para expresar las fases son moles de sal por 1000 moles de agua. Estas unidades posteriores simplifican la construcción de los diagramas de fase de Janecke de cuatro lados empleados comúnmente. La temperatura de enfriamiento o la velocidad con que se enfría la solución tiene un efecto sobre el tamaño y la pureza, así como la cantidad de cristales producidos. Buscamos establecer, a través de las ecuaciones de balance de poblacional (PBE), qué variables del proceso se pueden modificar para obtener un tamaño de cristal específico, así como validar el modelo matemático que mejor predice la cantidad de cristales precipitados en función de la temperatura. Se prueba el ajuste de mínimos cuadrados, splines cúbicos, ecuaciones de Pitzer y la interpolación de Lagrange. Los resultados experimentales coinciden con las características de los modelos propuestos.

Las PBEs se han utilizado para modelar una amplia gama de procesos químicos y físicos, incluida la polimerización, la cristalización de la solución, la formación de nubes y la dinámica celular, que se describen mejor mediante PBEs. En nuestro uso, la población consiste en partículas o cristales con un cristalizador, o una subsección particular de un cristalizador, y la característica de las partículas más importante es el tamaño de partícula basado en una dimensión lineal particular(Hulburt & Katz (1964)).

Aunque la aplicación de los balances de población ha crecido enormemente en los últimos tiempos (por ejemplo, Hulburt y Katz, 1964; Randolph y Larson, 1964; 1988; Ramkrishna, 2000), por lo general es imposible obtener soluciones a estas ecuaciones para todos, excepto para los más importantes, sistemas industriales simples y realistas (para los cristalizadores de estado estacionario con una suspensión completamente mixta, los cristalizadores de flujo de tapón en ausencia de aglomeración o rotura, etc.).

La principal dificultad no es la capacidad de producir un modelo analítico fundamental de los procesos, sino la capacidad de resolver estos modelos y la dificultad de calcular soluciones excepto por métodos numéricos. Una solución numérica precisa de la PBE puede ser desafiante ya que la densidad de la población puede extender muchos órdenes de magnitud en tiempo y tamaño, y la tasa de cambio en la distribución puede ser muy alta en algunos puntos. Esto ha llevado al desarrollo de muchos algoritmos (Randolph & Larson (1988); Ramkrishna (2000)) para resolver el PBE, tales como variaciones del método de los momentos, el método de las características (Briesen (2006)), el método de los residuos ponderados o el desplazamiento ortogonal (Rawlings *et al.* (1992)), la simulación de Monte Carlo (Smith & Matsoukas (1998)), los métodos espectrales, el método de elementos finitos, el método de volumen finito, el método de clases y así sucesivamente. En años más recientes, Ramkrishna (2000) ha hecho una importante contribución a la unificación necesaria de la teoría y las técnicas computacionales de los modelos de balances de población de sistemas de partículas.

En la aplicación de balances de población, uno está más interesado en la distribución de las poblaciones de partículas y su efecto en el comportamiento del sistema. En este sentido, otros ejemplos de flujos multifásicos en los que una variación sustancial de la fracción de vacío en el dominio de flujo afecta el comportamiento del flujo parece más natural dentro del alcance de nuestro tratamiento. Tales aplicaciones no serán profundizadas. En su lugar, nos esforzaremos por tratar las formulaciones de equilibrio de la población en el contexto de coordenadas de partículas más generales que la ubicación física, como las “internas” de la partícula.

Otra característica distintiva de los sistemas de interés, es que contienen partículas que se están creando y destruyendo continuamente por procesos como la rotura y aglomeración de partículas. El tratamiento fenomenológico de tales procesos de ruptura y agregación es de interés focal en el modelado del equilibrio de la población de tales sistemas.

Las partículas que nos interesan tienen coordenadas internas y externas. Las coordenadas internas de la partícula proporcionan una caracterización cuantitativa de sus rasgos distintivos distintos de su ubicación por ejemplo tales como tamaño, forma, contenido de líquido y gas, porosidad, composición y edad, mientras que las coordenadas externas simplemente denotan la ubicación de las partículas en el espacio físico, coordenadas euclidianas, como la posición en coordenadas rectangulares  $(x, y, z)$ , coordenadas cilíndricas  $(r, \phi, z)$  y coordenadas esféricas  $(r, \phi, \varphi)$  utilizadas para especificar las ubicaciones de (el centroide) partículas que describen el movimiento continuo a través del espacio. Así, una partícula se distingue por sus coordenadas internas y externas.

Nos referiremos al espacio conjunto de coordenadas internas y externas como el espacio de estado de partículas. Una o más de las coordenadas internas y / o externas pueden ser discretas, mientras que las otras pueden ser continuas.

Fundamental para la formulación del equilibrio poblacional es el supuesto de que existe una **densidad numérica** de partículas en cada punto del espacio de estado de partículas. El número de partículas en cualquier región del espacio de estado se obtiene “integrando” la densidad numérica sobre la región deseada. En una región discreta, la integración equivale simplemente a sumar los estados discretos de la región. La ecuación de balance poblacional es una ecuación en la densidad numérica anterior y puede considerarse que representa un balance numérico en partículas de un estado particular. La ecuación a menudo se acopla con ecuaciones de conservación para entidades en la fase ambiental (o continua) de las partículas.

La ecuación de balance poblacional básicamente explica varias formas en que las partículas de un estado específico pueden formarse o desaparecer del sistema. Cuando los estados de partículas son continuos, entonces los procesos, que causan su “suave” variación con el tiempo, deben contribuir a las tasas de formación y desaparición de tipos de partículas específicas. Dichos procesos pueden verse como procesos convectivos, ya que resultan del movimiento convectivo en el espacio de estado de partículas. No causan cambios en el número total de partículas en el sistema, excepto cuando las partículas salen de los límites del sistema. Otras formas en que el número de partículas de un tipo particular puede cambiar es mediante procesos que crean nuevas partículas (procesos de “nacimiento”) y destruyen partículas existentes (procesos de “muerte”). El nacimiento de nuevas partículas puede ocurrir debido a procesos de rotura o división, procesos de agregación, procesos de nucleación, etc. Los procesos de rotura y agregación también contribuyen a los procesos de muerte, ya que un tipo de partícula que se rompe (en otras partículas) o agregados con otra partícula ya no existe como tal después del evento.

---

## CAPÍTULO 2

# MARCO TEORICO

---

### 2.0.1 VECTOR DE ESTADO DE PARTÍCULAS

Estamos interesados en predecir y controlar la distribución del tamaño de los cristales en el producto final (Sal Glauber). Las partículas en esta aplicación son, por supuesto, cristales, y el tamaño del cristal es el estado principal de la partícula. Un cristal en crecimiento cambia su tamaño a una velocidad determinada a menudo solo por el tamaño del cristal (además de la sobresaturación prevaleciente en la fase continua con respecto al soluto de cristalización).

Por lo tanto, solo necesitamos especificar el tamaño del cristal para predecir su tasa de crecimiento. El estado de la partícula es por lo tanto caracterizado en este ejemplo por una cantidad única, a saber, tamaño de cristal.

En general, podemos concluir que la elección del estado de la partícula está determinada por las variables necesarias para especificar (i) la tasa de cambio de aquellos de interés directo para la aplicación, y (ii) los procesos de nacimiento y muerte. El estado de la partícula en general, se puede caracterizar por un vector dimensional finito, aunque en algunos casos puede no ser suficiente. Por lo tanto, es adecuado para la mayoría de las aplicaciones prácticas suponer que el estado de la partícula se puede describir mediante un vector de dimensión finita.

Conviene distinguir entre coordenadas *externas*  $\mathbf{r} \equiv (r_1, r_2, r_3)$  que se puede usar para denotar el vector de posición de la partícula (según lo determinado por el de su centroide), y las coordenadas *internas*  $\mathbf{x} \equiv (x_1, x_2, \dots, x_d)$  representando  $d$  diferentes cantidades asociadas a la partícula. El vector de estado de partículas  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  representa las coordenadas internas y externas. Además, dejaremos que  $\Omega_x$  represente el dominio de coordenadas internas, y  $\Omega_r$  sea el dominio de coordenadas externas, que es el conjunto de puntos en el espacio físico en el que están presentes las partículas. Estos dominios pueden estar limitados o pueden tener límites infinitos.

## 2.0.2 EL VECTOR DE LA FASE CONTINUA

Las variables de fase continua, que afectan el comportamiento de cada partícula, se pueden agrupar en un campo vectorial  $c$ -dimensional finito. Así definimos un vector de fase continua  $\mathbf{Y}(\mathbf{r}, t) \equiv [\mathbf{Y}_1(\mathbf{r}, t), \mathbf{Y}_2(\mathbf{r}, t), \dots, \mathbf{Y}_c(\mathbf{r}, t)]$  que es claramanete una función solo de las coordenadas externas  $\mathbf{r}$  y del tiempo  $t$ . La evolución de este campo en el espacio y el tiempo se rige por las leyes del transporte y la interacción con las partículas. Las ecuaciones de control reales deben incluir la densidad numérica de las partículas en la fase de partículas, que debe identificarse primero.

## 2.0.3 LA FUNCIÓN DE DENSIDAD NUMÉRICA

Existe una función de densidad numérica media definida en el espacio de estado de partículas,

$$E[n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)] \equiv f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad \mathbf{x} \in \Omega_x, \quad \mathbf{r} \in \Omega_r \quad (2.1)$$

El lado izquierdo que denota la expectativa o el promedio de la densidad numérica real  $n(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$  mientras que el lado derecho muestra la densidad numérica promedio  $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ . La definición (2.1) implica que el número promedio de partículas en el volumen infinitesimal  $dV_x dV_r$  (en el espacio de estado de partículas) sobre el estado de partículas  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  es  $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_x dV_r$ .

Se supone que la densidad numérica media  $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$  es suficientemente suave para permitir la diferenciación con respecto a cualquiera de sus argumentos tantas veces como sea necesario. La densidad numérica anterior (promedio) permite calcular el número (promedio) de partículas en cualquier región del espacio de estado de partículas. Por lo tanto, el número total (promedio) de partículas en todo el sistema viene dado por :

$$\int_{\Omega_x} dV_x \int_{\Omega_r} dV_r f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

donde  $dV_x$  y  $dV_r$  son medidas de volumen infinitesimal en los espacios de coordenadas internas y externas respectivamente. La densidad numérica local (promedio) en el espacio físico, es decir, el número total (promedio) de partículas por unidad de volumen de espacio físico, indicada como  $N(\mathbf{r}, t)$ , viene dada por

$$N(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega_x} dV_x f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad (2.3)$$

Si deseamos la densidad numérica espacial de una clase seleccionada de partículas que pertenecen a un subconjunto  $A_x$  del espacio  $\Omega_x$ , entonces la integración anterior debe estar sobre el subconjunto  $A_x$ . Otras densidades, como el volumen o la densidad de masa, también se pueden definir para la población de partículas. Por lo tanto, si  $v(\mathbf{x})$  es el volumen de la partícula del estado interno  $\mathbf{x}$ , entonces la densidad del volumen puede definirse como  $v(\mathbf{x})f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ . La densidad de fracción de volumen,  $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$  de un estado particular se define por

$$\phi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Phi(\mathbf{r}, t)} v(\mathbf{x}) f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), \quad \Phi(\mathbf{r}, t) \equiv \int_{\Omega_x(t)} dV_{\mathbf{x}} v(\mathbf{x}) f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad (2.4)$$

El denominador anterior representa la fracción de volumen total de todas las partículas. Del mismo modo, las fracciones en masa también se pueden definir fácilmente. Para el caso del estado interno escalar, usar solo el tamaño de partícula (volumen) que denota la densidad numérica  $f_1(v, \mathbf{r}, t)$ , la densidad de la fracción volumétrica de las partículas de volumen  $v$  se convierte en

$$\phi(v, \mathbf{r}, t) = \frac{v f_1(v, \mathbf{r}, t)}{\Phi(\mathbf{r}, t)} ; \quad \Phi(\mathbf{r}, t) \equiv \int_0^\infty v f_1(v, \mathbf{r}, t) dv \quad (2.5)$$

Una fracción de volumen acumulativo que representa la fracción de partículas con volumen a lo más  $v$ , denotado  $F(v, \mathbf{r}, t)$  viene dada por

$$F(v, \mathbf{r}, t) = \frac{\int_0^v dv' v' f_1(v', \mathbf{r}, t)}{\Phi(\mathbf{r}, t)} \quad (2.6)$$

En contraste con la densidad numérica, el volumen y las densidades de masa se refieren a la cantidad de material de fase dispersa y, por lo tanto, a menudo son físicamente más relevantes.

## 2.0.4 LA TASA DE CAMBIO DEL VECTOR DE ESTADO DE PARTÍCULAS

El cambio de coordenadas externas se refiere al movimiento a través del espacio físico, el de las coordenadas internas se refiere al movimiento a través de un espacio de propiedad abstracta. Por ejemplo, el crecimiento de un cristal representa un movimiento a lo largo de la coordenada de tamaño, este procesos convectivo es la razón por la cual pueden ser comparados con el movimiento físico. Resultará conveniente definir velocidades,  $\dot{\mathbf{R}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  para coordenadas internas y  $\dot{\mathbf{X}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  para coordenadas externas por separado. Se supone que estas funciones son tan suaves como sea necesario.



Dado que las velocidades a través de los espacios de coordenadas internos y externos se definen, ahora es posible identificar flujos de partículas (número), es decir, el número de partículas que fluyen por unidad de tiempo por unidad de área normal a la dirección de la velocidad. Así  $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)\dot{\mathbf{R}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  representa el flujo de partículas a través del espacio físico y  $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)\dot{\mathbf{X}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  es el flujo de partículas a través del espacio de coordenadas interno. Ambos flujos se evalúan en el tiempo  $t$  y en el punto  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  en el espacio de estado de partículas. De hecho, estos flujos son claramente importantes en la formulación de las ecuaciones de balance de la población.

### 2.0.5 EL ESPACIO CONTINUO DE PARTÍCULAS

En el trabajo del autor Ramkrishna & Amundson (1985) (Ramkrishna, 1985), es conveniente definir un continuo de espacio de partículas que impregne el espacio de coordenadas internas y externas. Consideraremos las partículas que se incrustarán en este continuo. Este continuo puede verse como deformante en el espacio y el tiempo de acuerdo con el campo  $[\dot{\mathbf{X}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t), \dot{\mathbf{R}}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)]$  relativa a las coordenadas fijas. Así, para cualquier punto en el continuo inicialmente en  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0)$  su ubicación en algún momento posterior  $t$  puede ser descrito por coordenadas  $[\dot{\mathbf{X}}(t; \mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0), \dot{\mathbf{R}}(t; \mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0)]$  que debe satisfacer las siguientes ecuaciones diferenciales.

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \dot{\mathbf{X}}(\mathbf{X}, \mathbf{R}, \mathbf{Y}, t), \quad \frac{d\mathbf{R}}{dt} = \dot{\mathbf{R}}(\mathbf{X}, \mathbf{R}, \mathbf{Y}, t)$$

donde debemos considerar el vector  $\mathbf{Y}$  como una función de  $\mathbf{R}$  y  $t$ . El campo de la solución  $(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = [\mathbf{X}(t; \mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0), \mathbf{R}(t; \mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0)]$  representa una transformación dependiente del tiempo de coordenadas  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0)$  a coordenadas  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ . Si una partícula fuera incrustada inicialmente en  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0)$  cambiará su ubicación con el tiempo a lo largo de una trayectoria en el espacio de estado de partícula representada paramétricamente por el campo vectorial  $[\mathbf{X}(t; \mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0), \mathbf{R}(t; \mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0)]$ . Nos referiremos a esto como la trayectoria de partículas que se origina en  $(\mathbf{x}_0, \mathbf{r}_0)$ .

Cuando el espacio de estado de las partículas es unidimensional, este espacio continuo de partículas puede verse como una cuerda elástica que se deforma en todas partes con las partículas incrustadas; la trayectoria de la partícula debe estar a lo largo de esta coordenada única. Para el ejemplo considerado anteriormente de una población de cristales que crecen en un medio supersaturado en el que el estado de la partícula se describe por su tamaño, la trayectoria de la partícula que se acaba de dar es a lo largo de la coordenada de tamaño recorrida a una velocidad igual a la tasa de crecimiento

### 2.0.6 EL TEOREMA DE TRANSPORTE DE REYNOLDS

El teorema de transporte de Reynolds es un recurso conveniente para derivar ecuaciones de conservación en la mecánica de continuidad. Hacia la derivación de la ecuación de equilibrio de la población general, prevemos la aplicación de este teorema al continuo de espacio de partículas deformantes definido en la sección anterior. Suponemos que las partículas están incrustadas en este continuo en cada punto, de modo que la distribución de partículas se describe mediante la función de densidad continua  $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ . Sea  $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  una propiedad extensa asociada con una sola partícula ubicada en  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ .

Considere un dominio seleccionado arbitrariamente  $\Lambda_0$  en el espacio continuo de partículas en algún tiempo de referencia arbitrario  $t = 0$ . Tomando en cuenta que  $\Lambda_0$  consta de una parte  $\Lambda_{x0}$  en el espacio de coordenadas internas ( $\Omega_x$ ) y una parte  $\Lambda_{r0}$  en el espacio de coordenadas externas ( $\Omega_r$ ). A medida que avanza el tiempo, el dominio  $\Lambda_0$  se deforma continuamente y se representa mediante el conjunto  $\Lambda(t)$  que consta de  $\Lambda_{x0}(t)$  en  $\Omega_x$  y  $\Lambda_{r0}(t)$  en  $\Omega_r$ .

Nos centramos en la cantidad total de la propiedad extensa  $\psi$  asociada con todas las partículas en el dominio  $\Lambda(t)$ , denotado por  $\Psi(t)$  y dado por:

$$\Psi(t) = \int_{\Lambda_x(t)} dV_x \int_{\Lambda_r(t)} dV_r \psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}) f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad (2.7)$$

Usando una generalización fácilmente establecida del teorema de transporte de Reynolds en el espacio tridimensional a los espacios vectoriales generales que podemos escribir:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Lambda_x(t)} dV_x \int_{\Lambda_r(t)} dV_r \psi f_1 = \int_{\Lambda_x(t)} dV_x \int_{\Lambda_r(t)} dV_r \left[ \frac{\partial}{\partial t} \psi f_1 + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{X}} \psi f_1 + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{R}} \psi f_1 \right] \quad (2.8)$$

donde la diferenciación con respecto al tiempo se lleva a cabo manteniendo el dominio  $\Lambda_0$  fijo en todos los puntos. En la ecuación anterior,  $\nabla_{\mathbf{r}}$  representa la divergencia espacial regular (para coordenadas internas fijas). La divergencia espacial en (2.8) operando sobre  $\mathbf{Y}$  - función dependiente  $\dot{\mathbf{R}}$ . La divergencia parcial  $\nabla_{\mathbf{x}}$ , que actúa sobre cualquier campo vectorial diferenciable  $\mathbf{F}$  en el espacio de estado de partícula, se define de modo que implique que:

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{F} = \sum_{i=1}^d \left( \frac{\partial \mathbf{F}_i}{\partial x_i} \right)_{x_k (k \neq i), \mathbf{r}, t} \quad (2.9)$$

La ecuación (2.9) es crucial para el desarrollo de la ecuación de balance de la población para el caso general.

## 2.1 LA ECUACIÓN DE BALANCE POBLACIONAL

Para mayor simplicidad en el desarrollo de este trabajo (derivación de la ecuación de balance poblacional) se trabajara en el caso de una dimensión, se puede generalizar para mayores dimensiones.

### 2.1.1 EL CASO DE UNA DIMENSIÓN

Considere una población de partículas distribuidas de acuerdo con su tamaño  $x$ , que tomaremos como la masa de la partícula y permitiremos que varíe entre 0 y  $\infty$ . Las partículas se distribuyen uniformemente en el espacio, de modo que la densidad numérica es independiente de las coordenadas externas. Además, asumimos por el momento que el entorno no desempeña ningún papel explícito en el comportamiento de las partículas. Tal situación se puede aproximar, por ejemplo, en un cristalizador que contiene una solución altamente sobresaturada del soluto de cristalización (cristalizadores de sal glauber). El proceso implica la nucleación que resulta en la formación de una partícula rudimentaria y su posterior crecimiento al transferir el soluto de la fase de solución a la superficie de la partícula. En realidad, además de la transferencia de masa, también se produce la transferencia de calor, que sirve para eliminar el calor de la cristalización, aunque esta última generalmente se considera despreciable. Si la sobresaturación es suficientemente alta, las tasas de nucleación y crecimiento pueden permanecer relativamente inalteradas a medida que progresa la cristalización. Esta suposición innecesariamente restrictiva se hace solo para simplificar la derivación preliminar de la ecuación de balance de población. Dejamos  $\dot{\mathbf{X}}(x, t)$  ser la tasa de crecimiento de la partícula de tamaño  $x$ . Las partículas se pueden ver como distribuidas a lo largo de la coordenada de tamaño e incrustadas en una cuerda que se deforma con la velocidad  $\dot{\mathbf{X}}(x, t)$ . Elegimos una región arbitraria  $[a, b]$  en la coordenada de tamaño estacionario con respecto a la cual se está deformando la cuerda con las partículas incrustadas. Estamos interesados en la tasa de cambio del número de partículas en este intervalo de tamaño. A medida que la cuerda se deforma, las partículas viajan a través del intervalo  $[a, b]$  a través de los puntos finales  $a$  y  $b$ , cambiando el número de partículas en el intervalo. Si denotamos la densidad numérica por  $f_1(x, t)$ , la tasa de cambio en el número de partículas en  $[a, b]$  causada por este tráfico en  $a$  y  $b$  viene dada por

$$\dot{\mathbf{X}}(a, t)f_1(a, t) - \dot{\mathbf{X}}(b, t)f_1(b, t) \quad (2.10)$$

cuyo primer término representa el “flujo de partículas”, en  $a$  y el segundo el flujo de partículas en  $b$ . Supongamos por el momento que no hay otra forma en que el número de partículas en el intervalo  $[a, b]$  pueda cambiar. Entonces podemos escribir para el balance

de partículas en el intervalo indicado.

$$\frac{d}{dt} \int_a^b f_1(x, t) dx = \dot{\mathbf{X}}(a, t) f_1(a, t) - \dot{\mathbf{X}}(b, t) f_1(b, t) \quad (2.11)$$

La cual puede ser reescrita como:

$$\int_a^b \left[ \frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \dot{\mathbf{X}}(x, t) f_1(x, t) \right) \right] dx = 0 \quad (2.12)$$

porque todas las funciones involucradas se asumen suficientemente suaves. Dado que el intervalo  $[a, b]$  en la ecuación (2.12) es arbitrario, la suavidad del integrando implica que se desvanece por completo. Por lo tanto tenemos la ecuación de balance de población.

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \dot{\mathbf{X}}(x, t) f_1(x, t) \right) = 0 \quad (2.13)$$

Esta ecuación debe complementarse con condiciones iniciales y de contorno. Si empezamos con ninguna partícula en el conjunto  $f_1(x, 0) = 0$ . Para la condición de frontera, permitimos que la tasa de nucleación sea  $\dot{n}_0$  partículas por unidad de tiempo y supongamos que las partículas recién formadas tienen masa cero. Esta tasa debe ser la misma que el flujo de partículas en  $x = 0$ . Por lo tanto,

$$\dot{X}(0, t) f_1(0, t) = \dot{n}_0 \quad (2.14)$$

cual es la condición de contorno requerida. Si la ecuación (2.13) esta integrando sobre todas las masas de partículas que se obtiene

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^\infty f_1(x, t) dx = \dot{X}(0, t) f_1(0, t) - \dot{X}(\infty, t) f_1(\infty, t) = \dot{n}_0, \quad (2.15)$$

La igualdad en la extrema derecha se debe al hecho de que las partículas pueden aumentar en número en este proceso solo por la nucleación. De (2.14) y la ecuación que acabamos de obtener concluimos que:

$$\dot{X}(\infty, t) f_1(\infty, t) = 0 \quad (2.16)$$

Que a veces se conoce como una condición de regularidad. No insiste en que la densidad numérica en sí misma desaparezca a una masa infinita si la tasa de crecimiento se desvanece para las partículas grandes. Sin embargo, si la tasa de crecimiento no desapare-

ce para partículas más grandes, la ecuación (2.16) implica que la densidad numérica debe desaparecer para tamaños arbitrariamente grandes.

En la derivación anterior, no previmos el nacimiento y la muerte de partículas en el intervalo  $[a, b]$ . Por ejemplo, los cristales en una suspensión pueden sufrir roturas y / o agregaciones que contribuyen al nacimiento y muerte de las partículas en el intervalo de interés. Para evaluar las tasas de esta contribución, será necesario un modelado detallado de los procesos de rotura y agregación. Aplazamos estas consideraciones para una etapa posterior y, en cambio, proponemos que la tasa neta de generación de partículas en el rango de tamaño  $x$  a  $x + dx$  se describa mediante  $h(x, t)dx$  donde la identidad de  $h(x, t)$  depende de los modelos de rotura y agregación. En este caso la ecuación (2.12) debe ser reemplazada por:

$$\int_a^b \left[ \frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \dot{\mathbf{X}}(x, t) f_1(x, t) \right) - h(x, t) \right] dx = 0 \quad (2.17)$$

Para que la ecuación de balance de la población se convierta en:

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \dot{\mathbf{X}}(x, t) f_1(x, t) \right) = h(x, t) \quad (2.18)$$

Como antes, la ecuación anterior debe complementarse con las condiciones iniciales y de contorno. La ecuación (2.14) continúa sirviendo como condición límite. En vista del numero total de balance

$$\frac{dN}{dt} = \dot{n}_0 + \int_0^\infty h(x, t) dx, \quad (2.19)$$

La condición de regularidad (2.16) tambien se mantiene. Supongamos que relajamos la restricción de que el comportamiento de las partículas anterior es independiente del entorno. Considere la fase continua a describir por una cantidad escalar  $Y$ , que se supone que es uniforme en el espacio. En un cristallizador bien mezclado,  $Y$  puede representar la sobresaturación en la superficie de los cristales. Presentamos las siguientes características adicionales:

- La velocidad de nucleación depende de  $Y$ , es decir  $\dot{n}_0 = \dot{n}_0(Y)$ .
- La tasa de crecimiento también se puede suponer que dependerá de  $Y$ , es decir  $\dot{X} = \dot{X}(x, Y, t)$
- El proceso de crecimiento agota la sobresaturación a una tasa proporcional a la tasa de crecimiento de los cristales, y la proporcionalidad depende del tamaño de partícula, es decir, a la tasa  $\alpha(x) \dot{X}(x, Y, t)$ .

La tasa neta de natalidad  $h$  puede o no depender de  $Y$ . En este caso, el proceso de derivación de la ecuación de balance poblacional utilizado anteriormente no se ve afectado de ninguna manera, por lo que el sustituto adecuado para (2.19) viene dado por

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \dot{\mathbf{X}}(x, Y, t) f_1(x, t) \right) = h(x, Y, t) \quad (2.20)$$

La condición inicial sigue siendo la misma que antes, mientras que la condición de contorno reconoce la dependencia de la nucleación y las tasas de crecimiento de  $Y$  así,

$$\dot{X}(0, Y, t) f_1(0, t) = \dot{n}_0(Y) \quad (2.21)$$

La ecuación (2.20) debe ir acompañada de una ecuación diferencial de  $Y$  que explique su agotamiento debido al crecimiento de todas las partículas en la población. Esto es fácil de encontrar

$$\frac{dY}{dn} = - \int_0^\infty \alpha(x) \dot{X}(x, Y, t) f_1(x, t) dx. \quad (2.22)$$

Una condición inicial para  $Y$  ahora completa la formulación del problema. Ahora consideramos la derivación de la ecuación de balance de la población para el espacio de estado de partículas general.

### 2.1.2 EL CASO GENERAL

El dominio  $\Lambda(t)$  en el espacio de estado de partículas considerado en la sección 1.1.6 que inicialmente está en  $\Lambda_0$  y se deforma continuamente en el tiempo y el espacio. Por el momento, las partículas se consideran firmemente incrustadas en el continuo de estado de partículas deformantes descrito en la Sección 1.1.5. La única forma en que el número de partículas en  $\Lambda(t)$  puede cambiar es por procesos de nacimiento y muerte. Suponemos que esto ocurre a la tasa neta de natalidad de  $h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  por unidad de volumen de espacio de estado de partícula para que la conservación del número pueda escribirse como

$$\frac{d}{dt} \int_{\Lambda_x(t)} dV_x \int_{\Lambda_r(t)} dV_r f_1 = \int_{\Lambda_x(t)} dV_x \int_{\Lambda_r(t)} dV_r h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \quad (2.23)$$

Usando el teorema de transporte de Reynolds 1.1.6 con  $\psi \equiv 1$  para el lado izquierdo de la ecuación anterior, obtenemos

$$\frac{d}{dt} \int_{\Lambda_x(t)} dV_x \int_{\Lambda_r(t)} dV_r \left[ \frac{\partial}{\partial t} f_1 + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{X}} f_1 + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{R}} f_1 - h \right] = 0 \quad (2.24)$$

La arbitrariedad del dominio de integración anterior y la continuidad del integrando juntos implican que el integrando debe desaparecer en todas partes en el espacio de estado de partículas, lo que lleva a la ecuación de equilibrio de la población.

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{X}} f_1 + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{R}} f_1 = h \quad (2.25)$$

La ecuación debe complementarse con condiciones iniciales y de contorno. La condición inicial debe estipular claramente la distribución de partículas en el espacio de estado de partículas, incluidas las coordenadas internas y externas. Para el caso particular en el que las partículas son todas del mismo estado interno, digamos,  $x_0$ , es más conveniente usar la función delta de Dirac  $\delta(x - x_0)$  que tiene las siguientes propiedades:

1.  $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = 0, \quad x \neq x_0$
2.  $\int_{\Omega_x} f(x) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) d\mathbf{V}_{\mathbf{x}} = f(\mathbf{x}_0)$

Donde  $f$  es cualquier función de  $\mathbf{x}$ , cuando  $f(\mathbf{x}) \equiv 1$ . La propiedad 2 implica que la integral de la función  $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$  es la unidad. Debido a la propiedad 1 podemos inferir que la propiedad de la integral en 2 se conserva incluso cuando la integración se considera sobre cualquier volumen que contenga el punto  $\mathbf{x}_0$ . La condición inicial para la ecuación de balance de población para este caso específico se escribe como

$$f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, 0) = N_0 g(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (2.26)$$

donde  $N_0$  es la densidad de población inicial, y  $g(\mathbf{r})$  su distribución espacial.

### 2.1.3 CONDICIONES DE FRONTERA PARA EL CASO GENERAL

Supongamos que la ecuación (2.25) está integrado en todo el espacio de estado de partículas. Denota el límite del espacio de estado de partículas por  $\partial\Omega_x$  para coordenadas internas y  $\partial\Omega_r$  para coordenadas externas. Estos límites pueden estar completamente delimitados o pueden tener todos o partes de ellos extendiéndose hasta el infinito. En cualquier caso, podemos usar el teorema de la divergencia para escribir:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega_x} d\mathbf{V}_x \int_{\Omega_r} d\mathbf{V}_r f_1 = \int_{\Omega_x} d\mathbf{V}_x \int_{\Omega_r} d\mathbf{V}_r h - \oint_{\partial\Omega_x} \dot{\mathbf{X}} f_1 d\mathbf{A}_x - \oint_{\partial\Omega_r} \dot{\mathbf{R}} f_1 d\mathbf{A} \quad (2.27)$$

Donde  $d\mathbf{A}_x$  y  $d\mathbf{A}_r$  son locales, los vectores de área infinitesimal apuntan hacia afuera de las superficies  $\partial\Omega_x$  y  $\partial\Omega_r$  respectivamente. El lado izquierdo de esta ecuación representa la tasa neta de cambio del número total de partículas en todo el sistema. El lado derecho

representa las diversas formas en que el número total puede cambiar en el sistema. La integral de volumen, que es el primer término, representa la tasa neta total de nacimientos para todas las partículas en todo el espacio. Los términos integrales de superficie representan la velocidad a la que las partículas se introducen (o se eliminan) del espacio de estado de las partículas a través de las superficies de unión. En general, los límites en **infinito** no representan fuentes ni sumideros, de modo que los flujos de partículas se desvanecen allí. Así:

$$\dot{\mathbf{X}}f_1 \rightarrow 0, \|x\| \rightarrow \infty \quad t\mathbf{R}f_1 \rightarrow 0, \|r\| \rightarrow \infty \quad (2.28)$$

que es una condición de regularidad similar a (2.16). Alternativamente, podemos suponer que el dominio espacial  $\Omega_r$  que contiene el sistema de partículas está limitado. En lo que sigue supondremos que el sistema está cerrado, lo que implica que el flujo de partículas desaparece en todas partes en el  $\partial\Omega_r$ .

Ahora volvemos al tema de las condiciones de frontera. Básicamente, se trata de especificar el componente del flujo de partículas normal al límite o (equivalentemente) la densidad numérica en cada punto de las partes “apropiadas” del límite. Pronto veremos cuáles son estas partes apropiadas. Se tiene en cuenta que la ecuación de balance de población (2.25) presenta un operador diferencial parcial de primer orden en el lado izquierdo. Aunque la naturaleza de la ecuación completa se rige por la dependencia del lado derecho de la función de densidad numérica, la solución a la ecuación (2.25) puede verse como evolucionando a lo largo de curvas características que (son las mismas como las trayectorias de partículas identificadas en la Sección 1.1.5 y) se originan en el límite (donde las partículas ingresan al sistema). Estas curvas características pueden terminar en otros límites (donde las partículas abandonan el sistema). Al especificar la condición del límite, nos preocupa el límite en el que se originan las características y no en el que termina. Si denotamos la parte de  $\partial\Omega_x$  en el que las características se originan en  $\partial\Omega_x^\circ$  y el exterior local vector normal a  $\partial\Omega_x^\circ$  por  $\mathbf{n}_x$ , la condición de contorno se convierte en:

$$-(\dot{X} \cdot \mathbf{n}_x)f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = \dot{n}_0, \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_x^\circ \quad (2.29)$$

donde  $\mathbf{n}_0$  debe especificarse a partir de modelos físicos. La condición límite que se acaba de dar es una generalización de la versión unidimensional (2.21). Los modelos físicos para  $\mathbf{n}_0$  pueden incluir su posible dependencia de las partículas en todo el espacio de estado de las partículas. Por ejemplo, podemos decir que  $\mathbf{n}_0$  depende de partículas en el espacio



de coordenadas internas solo como lo representa

$$\dot{n}_0 = \int_{\Omega_x} dV_{\mathbf{x}} K(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{r}) f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad \mathbf{x} \in \partial\Omega_x^\circ \quad (2.30)$$

donde  $K(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{r})$  mide la dependencia local del proceso de nacimiento en el estado de partículas. La combinación de (2.29) y (2.30) produce una integral condición de contorno. Ejemplos de este tipo de condición límite son generalmente se encuentran en sistemas biológicos.

## 2.2 FORMULACIÓN DE MODELOS DE BALANCE POBLACIONAL

Los procesos de nacimiento y muerte son extremadamente importantes en los modelos de equilibrio de la población; de hecho, representan el quid de tales modelos, ya que ven el proceso mismo de cómo aparecen o desaparecen las partículas en el sistema y no simplemente cómo se redistribuyen. Las aplicaciones se seleccionan para enfatizar los factores que conducen a la elección del estado de la partícula en cada caso.

### 2.2.1 CINÉTICA DE DISOLUCIÓN

Considere un recipiente bien agitado que inicialmente contenga una masa dada ( $M_0$ ) de un sólido presente como una población de partículas polidispersadas en un líquido en el que es soluble. Supongamos que la transferencia de masa controla la disolución de cada partícula y que el calor de la disolución es despreciable. Se puede suponer que todas las partículas son esféricas y se distribuyen de acuerdo con su masa  $x$ . La tasa de cambio de masa de una partícula de masa  $x$  por disolución,  $\dot{\mathbf{X}}(x, Y)$ , se puede describir por

$$\dot{\mathbf{X}}(x, Y) = 4\pi \left[ \frac{3x}{4\pi\rho} \right]^{2/3} \kappa(x)(Y^* - Y) \quad (2.31)$$

donde  $Y^*$  es la solubilidad del soluto a la temperatura predominante,  $Y$  es la concentración uniforme del soluto en la masa bien agitada,  $\kappa(x)$  es el coeficiente de transferencia de masa, y el término restante se puede ver como el área de superficie de la esfera al reconocer la densidad de partículas  $\rho$ . Se puede suponer que la dependencia de masa del coeficiente de transferencia de masa es despreciable y podemos establecer  $\kappa' 4\pi(3/4\pi\rho)^{2/3}\kappa$  ser una nueva constante para la conveniencia de expresar  $\dot{\mathbf{X}}(x, Y) = -\kappa x^{2/3}(Y^* - Y)$ . La única propiedad de partícula de la que depende la velocidad de disolución es el tamaño de partícula. La

naturaleza bien agitada del sistema evita la necesidad de coordenadas externas. Por lo tanto, se justifica la elección del tamaño de partícula como la única variable de estado de partícula. El dominio del tamaño de partícula es el intervalo real positivo  $[0, \infty)$ . Como alternativa, afirmamos que  $\Omega_x \equiv [0, \infty)$ . La ecuación de balance de la población en la función de densidad numérica  $f_1(x, t)$  está dada por (2.20) con el lado derecho configurado igual a cero. Así

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \kappa' x^{2/3} (Y^* - Y) f_1(x, t) \right] = 0 \quad (2.32)$$

El cual debe ser acoplado a la ecuación de fase continua

$$\frac{dY}{dt} = \kappa' (Y^* - Y) \int_0^\infty x^{2/3} f_1(x, t) dx, \quad (2.33)$$

lo que explica la acumulación de soluto en la fase continua por disolución. Ecuaciones (2.32) y (2.33) deben estar sujetas a las condiciones iniciales. Dejemos que la distribución de tamaño inicial de partículas sea dada por  $g(x)$ . Entonces la función de densidad numérica inicial está dada por:

$$f_1(x, 0) = \frac{M_0}{\langle X \rangle} g(x), \quad \langle X \rangle \equiv \int_0^\infty x g(x) dx,$$

donde  $\langle X \rangle$  es la masa media de la población inicial de partículas. Si la fase continua no contenía soluto inicial, obviamente tenemos  $Y(0) = 0$ . El modelo ya está completo. Buscamos analizar este modelo tanto desde el punto de vista físico como matemático. Primero, nos limitaremos a la situación en la que el volumen de la fase continua es grande en relación con el número de partículas. Esto implica que las densidades numéricas son lo suficientemente pequeñas para permitir el supuesto  $dy/dt \approx 0$ , de modo que  $Y$  se mantendrá aproximadamente en su valor inicial de cero. Así, la ecuación de balance poblacional se convierte

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \kappa' x^{2/3} Y^* f_1(x, t) \right] = 0 \quad (2.34)$$

que puede resolverse fácilmente, pero nuestro interés por el presente no está en la solución. Si integramos la ecuación anterior sobre todas las masas de partículas, entonces usando la condición de regularidad

$$\frac{dN}{dt} = -\kappa' \lim_{x \rightarrow 0} [x^{2/3} f_1(x, t)] \quad (2.35)$$

A partir de lo anterior, parecería que el lado derecho será cero si la densidad numérica se limita a cero. Esto implicaría que la densidad numérica total de partículas no podría cambiar en el sistema en ningún momento. Sin embargo, será evidente que el tiempo que

tarda una partícula de masa finita  $x$  en disolverse y desaparecer completamente del sistema es finito, lo que reduce el número de partículas a medida que la disolución está en progreso. Esta "paradoja", por supuesto, desaparece de inmediato cuando reconocemos que la densidad numérica no está delimitada en cero. Esto no significa que haya un número infinito de partículas, como suele interpretar el novato que no reconoce la diferencia entre la densidad numérica en la coordenada de tamaño de partícula (y el espacio) y la densidad numérica total en el espacio.

La densidad numérica total en el espacio, que se obtiene al integrar la densidad numérica no necesariamente delimitada en el espacio del estado de la partícula sobre las coordenadas internas (es decir, la ecuación (2.3)), generalmente está limitada.

La densidad numérica  $f_1(x, t)$  que satisface la ecuación. (2.34) se obtiene fácilmente por el método de características. Dado que nuestro objetivo es comprender la naturaleza de la solución, evitamos el desvío de la demostración de la técnica de solución y declaramos directamente el resultado como

$$f_1(x, t) = \frac{M_0 x^{-2/3}}{\langle X \rangle} (x^{1/3} + \kappa Y^* t/3)^2 g[(x^{1/3} + \kappa Y^* t/3)^3] \quad (2.36)$$

cuya singularidad en  $x = 0$  se refleja claramente en todos los tiempos  $t > 0$ . Cuando las densidades de partículas no son pequeñas, las ecuaciones acopladas (1.29) y (1.30) deben resolverse simultáneamente. En general, tales soluciones solo pueden obtenerse numéricamente.

## 2.3 FUNCIONES DE NACIMIENTO Y MUERTE

En la sección 2.1, consideramos sistemas en los que el número de partículas cambiaba debido a procesos que podrían acomodarse a través de las condiciones de contorno de las ecuaciones de balance de población, particularmente con respecto a las coordenadas internas. En otras palabras, aparecieron nuevas partículas o desapareció solo en algún límite del espacio de coordenadas de la partícula interna. De manera similar, en las aplicaciones de los procesos de cristalización, la formación de núcleos de tamaño "cero" mediante procesos de nucleación es un proceso de nacimiento que se produce en el límite del tamaño de partícula. Aunque este capítulo se dilata aún más en tales procesos de nacimiento y muerte, su principal preocupación es el modelado de procesos en los cuales las partículas pueden aparecer o desaparecer en cualquier punto del espacio de estado de partículas.

Eventos de nacimiento y muerte de este último tipo son generalmente una consecuencia de la rotura de partículas y / o procesos de agregación. Por lo tanto, al principio nos ocuparemos de la naturaleza de las tasas de nacimiento y muerte de las partículas de cualquier estado de partícula específico para los procesos de rotura y agregación que mostrarán los amplios implementos fenomenológicos de estos procesos. Sin embargo, las aplicaciones solo pueden servirse por consideraciones de modelado más específicas del sistema que se está investigando. Dicho modelado, a menudo se restringe a direccionar partículas. El comportamiento fuera del entorno poblacional en el que las partículas están realmente presentes, constituye un tema espinoso del equilibrio de la población.

### 2.3.1 TASAS DE NACIMIENTO Y MUERTE EN LA FRONTERA

Comenzamos con la revisión de la condición de frontera (2.29), que es la condición de frontera crucial que representa el nacimiento de nuevas partículas en la frontera, que posteriormente migran al interior del espacio del estado de la partícula. Si el nacimiento de nuevas partículas representadas por la condición de frontera (2.29) ocurre a expensas de las partículas existentes, entonces el lado derecho de la ecuación de balance de la población (2.25) debe incluir el término correspondiente del sumidero.

Las condiciones de contorno del tipo (2.29) son importantes en la cristalización donde la nucleación secundaria, como señalan Randolph & Larson (1988), puede estar gobernada por la tasa de crecimiento de las partículas existentes. Por ejemplo, considere un cristizador bien mezclado donde la densidad numérica es solo una función de la coordenada interna única seleccionada como tamaño de partícula  $x$  como se representa por una longitud característica, que debe satisfacer una ecuación de balance poblacional del tipo (2.20). Randolph y Larson discuten una variedad de mecanismos de nucleación y concluyen que la nucleación por contacto es la más importante forma significativa de nucleación. Por lo tanto, los aspectos mecánicos del equipo de cristalización que proporcionan superficies de contacto contribuyen a aumentar la velocidad de nucleación. Cuando los cristales en crecimiento, que contienen soluto adsorbido en sus superficies, entran en contacto con otras superficies sólidas, se induce la nucleación. La condición límite para la formación de nuevos núcleos en un cristizador real es, por lo tanto, considerablemente más complicada que la implícita en (2.21). En su lugar, la condición de contorno debe leerse como

$$\dot{X}(0, Y, t) f_1(0, t) = \dot{n}_0 \left[ \dot{X}(x, Y, t), f_1(x, t) \right] \quad (2.37)$$

donde  $Y$  aquí se refiere a la supersaturación. El lado derecho de (2.37) denota una función no lineal de la función de densidad numérica de los cristales y sus tasas

de crecimiento en cada instante de tiempo y representa el modelo de nucleación. La dependencia de la tasa de crecimiento se inspira en la observación de que solo los cristales en crecimiento contribuyen en cualquier momento a la nucleación por contacto. Randolph & Larson (1988) discuten eminentemente los problemas con varias referencias sobre el tema. También presentan un modelo para el caso de la tasa de crecimiento de cristales de tamaño independiente para la cual solo necesita ser funcional de la función de densidad numérica, ya que su dependencia de la tasa de crecimiento es la de una función ordinaria. Este modelo utiliza una función de ley de potencia de la tasa de crecimiento y postula lo funcional como la densidad de masa de los cristales en la suspensión. Matemáticamente podemos escribir

$$\dot{n}_0 \left[ f_1(x, t), \dot{\mathbf{X}}(Y) \right] = k \rho_s \dot{\mathbf{X}}(Y)^i \int_0^\infty x^3 f_1(x, t) dx \quad (2.38)$$

donde  $k$  es una constante que depende de la forma de los cristales,  $\rho_s$  es su densidad,  $\dot{\mathbf{X}}(Y)$  es la tasa de crecimiento independiente del tamaño para este contexto específico e  $i$  es el exponente de la ley de potencia para la dependencia de la tasa de crecimiento de la tasa de nucleación. Por lo tanto, la condición límite se obtiene combinando el modelo (2.38) con la ecuación (2.37). Se puede prever una funcionalidad más complicada que, por supuesto, complicaría la solución del problema.

### 2.3.2 PROCESOS DE ROTURA

Si bien el término “rotura” parece connotar fractura mecánica de partículas, el análisis de esta sección se aplicará no solo a los sistemas en los que las partículas se rompen al azar, sino también a aquellos en los que otras partículas surgen de las partículas existentes por otros mecanismos. El tema subyacente hace hincapié en el comportamiento independiente de las partículas individuales con respecto a la rotura. Sin embargo, las operaciones de trituración en las que las partículas están en contacto íntimo entre sí se han modelado tradicionalmente utilizando la metodología que se describe aquí. La justificación de esto puede provenir de ver el ambiente de cada partícula como un medio promedio de partículas que transmiten las fuerzas que conducen a la ruptura de las partículas.

Considere el problema en la configuración general del espacio de estado de partículas vectoriales de la Sección 2.0.2 en un entorno con un vector de fase continua como se describió en la sección 1.1.2. Por lo tanto, dejamos que la tasa neta de natalidad sea  $h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  que aparece en el lado derecho de la ecuación de balance de la población (2.25). Suponemos que  $h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  puede expresarse como la diferencia entre un término

“fuente”  $h^+(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  y un término “sumidero”  $h^-(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ , tanto por procesos de rotura. Nuestro objetivo es proporcionar una caracterización del proceso de ruptura para calcular los términos anteriores de fuente y sumidero.

### 2.3.3 LAS FUNCIONES DE ROTURA

Si la ruptura de partículas se produce de forma independiente, dejamos que  $b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  sea la tasa de rotura específica de las partículas de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  en el tiempo  $t$  en un entorno descrito por  $\mathbf{Y}$ . Representa la fracción de partículas de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  que se rompen por unidad de tiempo. Entonces tenemos

$$h^-(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad (2.39)$$

el número promedio de partículas de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  “perdido” por rotura por unidad de tiempo. Para caracterizar el término fuente, debemos preocuparnos por las siguientes cantidades:

1.  $v(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)$  El número promedio de partículas formadas a partir de la ruptura de una sola partícula de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  en un entorno de estado  $\mathbf{Y}$  en el tiempo  $t$ .
2.  $P(\mathbf{x}, \mathbf{r} \mid \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)$ . Función de densidad de probabilidad para partículas de la ruptura de una partícula de estado  $(\mathbf{x}', \mathbf{r}')$  en un entorno de estado  $\mathbf{Y}$  en el tiempo  $t$  que tiene estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ . Esta es una fracción continuamente distribuida sobre el espacio de estado de partículas.

Las funciones anteriores deben ser obtenidas por modelos físicos. En conjunto, las funciones  $b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$ ,  $v(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)$  y  $P(\mathbf{x}, \mathbf{r} \mid \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)$  pueden denominarse como funciones de rotura. Hemos sido liberales con la elección de argumentos para hacerles hincapié en todas sus dependencias potenciales, pero varias simplificaciones ad hoc guiarán las aplicaciones. En particular, la utilidad de los modelos fenomenológicos de este tipo radica en que están libres de dependencia temporal. Sin embargo, la inclusión del tiempo servirá como un resto de la necesidad de que el supuesto se haga conscientemente.

La función  $b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  tiene las dimensiones del tiempo recíproco y a menudo se llama la frecuencia de rotura. También se refiere a veces como la función de probabilidad de transición para la rotura. Implícito en la definición de esta función está el supuesto de que la ruptura, cuando ocurre, es un proceso instantáneo. Por instantáneo implicamos una escala de tiempo pequeña en comparación con la que varía el estado de la partícula

o (en los casos en que el estado de la partícula no varía con el tiempo) con la escala de tiempo utilizada para observar la población.

El modelado de la frecuencia de rotura debe realizarse mediante el examen de los eventos en la escala de tiempo en que ocurren antes de que se produzca la rotura o se deje la partícula intacta. Debido a que los procesos de interés son a menudo aleatorios, el modelado generalmente procederá usando argumentos probabilísticos. Consideraremos ejemplos de dicho modelado en una etapa posterior, pero por el momento simplemente realizaremos la siguiente observación general. El análisis generalmente proporciona un tiempo promedio de supervivencia de la rotura, y el recíproco puede verse como la frecuencia de rotura. Es interesante señalar que la frecuencia de rotura no es necesariamente una función limitada del estado de la partícula. En particular, si las partículas que se aproximan a alguna hipersuperficie en el espacio de estado de partículas se rompen, esta situación se puede describir permitiendo que la frecuencia de rotura se vuelva ilimitada a medida que se aproxima la hipersuperficie en cuestión.

La función  $P(\mathbf{x}, \mathbf{r} \mid \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t)$  que representa la distribución de estados de partículas para los fragmentos de rotura, también es una cantidad que se determina a partir de la observación experimental o mediante el modelado detallado del proceso de rotura. La función hereda ciertas propiedades de las leyes de conservación que deben limitar el proceso de ruptura. Primero, debe satisfacer la condición de normalización.

$$\int_{\Omega_x} P(\mathbf{x}, \mathbf{r} \mid \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) dV_{\mathbf{x}} = 1 \quad (2.40)$$

Supongamos que  $m(x)$  representa la masa de una partícula del estado interno  $x$ . Entonces la conservación de la masa requiere que

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{r} \mid \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) = 0, \quad m(\mathbf{x}) \geq m(\mathbf{x}') \quad (2.41)$$

Además, debemos tener

$$m(\mathbf{x}') \geq v(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) \int_{\Omega_x} m(\mathbf{x}) P(\mathbf{x}, \mathbf{r} \mid \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) dV_{\mathbf{x}} \quad (2.42)$$

La igualdad se mantiene si no hubo pérdida de masa durante la rotura. La ecuación (2.42) representa el principio obvio de que la masa de todos los fragmentos dentro del sistema formado a partir de la rotura de una partícula principal no debe ser más que la masa de la matriz. El problema de calcular el término fuente para partículas de estado.  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$

originados a partir de la ruptura, podemos escribir

$$h^+(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) = \int_{\Omega_r} dV_{\mathbf{r}'} \int_{\Omega_x} dV_{\mathbf{x}'} v(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) b(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) P(\mathbf{x}, \mathbf{r} | \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) dV_{\mathbf{x}} f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) \quad (2.43)$$

que refleja la producción de partículas de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  por rotura de partículas de todos los estados de partículas, internas y externas. El integrando en el lado derecho de (2.43), que representa la velocidad de formación de partículas de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  formada por rotura de partículas de estado,  $(\mathbf{x}', \mathbf{r}')$  se llega a la siguiente manera. El número de partículas de estado  $(\mathbf{x}', \mathbf{r}')$  que se rompen por unidad de tiempo es  $b(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_{\mathbf{r}'} dV_{\mathbf{x}'}$ , produciendo nuevas numeraciones de partículas  $v(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) b(\mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) f_1(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_{\mathbf{r}'} dV_{\mathbf{x}'}$  de los cuales una fracción  $P(\mathbf{x}, \mathbf{r} | \mathbf{x}', \mathbf{r}', \mathbf{Y}, t) dV_{\mathbf{x}} dV_{\mathbf{r}}$  representa partículas de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ .

La tasa neta de natalidad de las partículas de estado  $(\mathbf{x}, \mathbf{r})$  esta dada por  $h(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) \equiv h^+(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t) - h^-(\mathbf{x}, \mathbf{r}, \mathbf{Y}, t)$  cuyo lado derecho está dado por ecuaciones (2.3) y (2.7). Ahora tenemos la ecuación de balance poblacional completa (2.25) para un proceso de rotura de la ecuación cuyo lado derecho acaba de identificarse.

### 2.3.4 PROCESO DE ROTURA: DISTRIBUCIÓN MASIVA DE PARTÍCULAS.

Las partículas distribuidas según su masa (o volumen) se encuentran con frecuencia en las aplicaciones. La reducción de tamaño de los materiales sólidos es un ejemplo de tal proceso de rotura. La evolución de las distribuciones de tamaño de gota en una dispersión líquido-líquido agitada en la que la fracción de fase dispersa es pequeña, se produce principalmente por rotura de la gota, ya que los efectos de coalescencia serán insignificantes al menos en las etapas iniciales. El crecimiento de una población bacteriana en la que se produce la reproducción por división celular binaria proporciona otro ejemplo de tal proceso de rotura.

Independientemente de la aplicación, consideraremos el proceso de rotura para una población de partículas distribuidas de acuerdo con su masa denotada  $x$ . No se considerarán variables de fase continua. Las funciones de rotura consisten en una frecuencia de rotura  $b(x)$ , un número medio de partículas al romperse una partícula de masa  $x'$  denotada  $v(x')$ , y una distribución de tamaño para los fragmentos rotos de una partícula de masa  $x'$  dada por  $P(x | x')$ , todos los cuales se supone que son independientes del tiempo. Las condiciones correspondientes a (2.40), (2.41) y (2.42) respectivamente implican las



siguientes restricciones para la función

$$\int_0^{x'} P(x | x') dx = 1 \quad P(x | x') = 0, \quad x > x', x' \geq v(x') \int_0^{x'} x P(x | x') dx \quad (2.44)$$

La desigualdad en la extrema derecha se convierte en una igualdad si no hay pérdida de masa durante la rotura. Asumiremos que este es el caso. Si la rotura es binaria tenemos  $v(x') \equiv 2$ . También para este caso,  $P(x | x')$  debe satisfacer la condición de simetría  $P(x' - x | x') = P(x | x')$  porque un fragmento de masa  $x$  se formó a partir de un padre de masa  $x'$  (sufrir una rotura binaria) implica automáticamente que el otro tiene una masa  $x' - x$ , de modo que sus probabilidades deben ser las mismas. Para la rotura de más de dos partículas, la conservación de la masa impone una desigualdad algo más sutil (vea McGrady (1987)). Esta desigualdad se expresa de la siguiente manera. Sea  $z < x'/2$ , entonces

$$\int_0^z x P(x | x') dx \geq \int_0^z x P(x' - x | x') dx, \quad (2.45)$$

Considere los fragmentos de rotura (de una partícula de masa  $x'$ ) en el rango  $[0, z]$  de masa de partículas. Si bien puede haber varios fragmentos en el rango anterior, puede haber como máximo una partícula en el rango complementario de masa  $[x' - z, x']$ .

Si asignamos la distribución numérica del rango complementario al rango menor  $[0, z]$ , esta masa “hipotética” total contenida aquí no puede exceder la masa real en este rango. Si la función  $P(x | x')$  fuera monótona decreciente, entonces para  $x \in [0, z]$  claramente tenemos  $P(x | x') \geq P(x' - x | x')$  de la cual la desigualdad anterior obviamente sostiene. Sin embargo, la monotonicidad no suele ser razonable, por lo que la restricción de desigualdad debe tratarse como tal. Para la rotura binaria, la distribución numérica en los dos rangos es exactamente igual, la desigualdad anterior se convierte en una igualdad.

La ecuación de balance poblacional para el proceso de ruptura que acabamos de discutir. se convierte en

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\dot{X}(x, t) f_1(x, t)) = \int_x^\infty v(x') b(x') P(x | x') f_1(x', t) dx - b(x) f_1(x, t) \quad (2.46)$$

Supongamos además que los procesos de crecimiento están ausentes. Entonces el equilibrio de la población se convierte en

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} = \int_x^\infty v(x') b(x') P(x | x') f_1(x', t) dx - b(x) f_1(x, t) \quad (2.47)$$

En este proceso, si la masa se conserva durante la rotura, entonces la masa total en el sistema debe permanecer constante. Es interesante examinar el “primer momento” de la función de densidad de números  $\mu_1$  definida por

$$\mu_1 \equiv \int_0^\infty x f_1(x, t) dx \quad (2.48)$$

que representa la densidad de masa de partículas en el sistema en cualquier momento. Si la masa se conserva durante la rotura, esperamos que esta cantidad no varíe con el tiempo. Investigaremos si la ecuación 2.47 es consistente con este requisito. Multiplicando la ecuación por  $x$  e integrando en el intervalo semi-infinito con respecto a  $x$ , obtenemos

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \int_0^\infty x dx \int_x^\infty v(x') b(x') P(x | x') f_1(x', t) dx' - \int_x^\infty x b(x) f_1(x, t) dx \quad (2.49)$$

En el lado derecho, la región de integración en el  $(x, x')$  en el plano implicaba por la primera integral, a saber.  $\{x < x' < \infty; 0 < x < \infty\}$ , también se puede escribir como  $\{0 < x < x'; 0 < x' < \infty\}$ . Por lo tanto, la ecuación anterior se convierte en

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \int_0^\infty dx' b(x') f_1(x' t) v(x') \int_0^{x'} x P(x | x') dx - \int_0^\infty x b(x) f_1(x, t) dx \quad (2.50)$$

Usando el extremo derecho de la ecuación 2.44 como una igualdad debido a la supuesta conservación exacta de la masa, obtenemos de arriba que  $d\mu_1/dt = 0$  el resultado buscado. Por lo tanto, la densidad de masa de las partículas  $\mu_1$  es invariante en el tiempo.

En lo que sigue buscamos una caracterización del proceso de rotura precedente en términos de la fracción de masa acumulada de partículas con masa en el rango  $[0, x]$  definido por

$$F_1(x, t) = \frac{1}{\mu_1} \int_0^x x' f_1(x', t) dx' \quad (2.51)$$

Esta función se definió anteriormente para el volumen de partículas (ecuación 2.6). La función es claramente una función de distribución acumulativa porque es un aumento monótono y se acerca a la unidad con un tamaño de partícula infinito, como debería. Para densidad numérica continua  $f_1(x, t)$  podemos escribir

$$\mu_1 \frac{\partial F_1(x, t)}{\partial x} = x f_1(x, t). \quad (2.52)$$

Es de interés identificar la ecuación en  $F_1(x, t)$  satisfecha por el proceso de rotura. Reemplazando  $x$  por  $\xi$  en la ecuación (2.47), multiplicando por  $\xi$  e integrando con respecto a

$\xi$  en el intervalo  $[0, x]$ , obtenemos

$$\mu_1 \frac{\partial F_1(x, t)}{\partial x} = \int_0^x \xi d\xi \int_\xi^\infty P(\xi | x') v(x') b(x') f_1(x', t) dx' - \int_0^x \xi b(\xi) f_1(\xi, t) d\xi \quad (2.53)$$

Utilizando el extremo derecho como una igualdad en (2.44), se puede ver que el primer término en el lado derecho de la ecuación anterior se cancela con el tercero (y el último). Además, definimos la función.

$$G(x | x') \equiv \frac{v(x')}{x'} \int_x^\infty d\xi \xi P(\xi | x') \quad (2.54)$$

que se interpreta fácilmente como la fracción de volumen de fragmentos rotos (de la ruptura del padre de la masa  $x'$ ) que tienen una masa menor que  $x$ . La función es claramente una función de distribución acumulativa que satisface las propiedades,  $G(0, x') = 0$  y  $G(x' | x') = 1$

## 2.4 MÉTODOS DE SOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES DE BALANCE POBLACIONAL

Hemos visto que las ecuaciones de balance de población son generalmente ecuaciones integrodiferenciales. En esta capítulo evaluamos el marco de equilibrio de la población con respecto a la facilidad con la que se pueden resolver las ecuaciones integrodiferenciales. Es una fuente de tranquilidad antes de intentar una solución para tener en cuenta que existe una solución. Además, este ejercicio de existencia también conduce a un método aproximado de solución de la ecuación de balance de la población. Sin embargo, desistiremos un tratamiento matemático prolongado de los problemas que el ingeniero no conoce en general, a favor del siguiente enfoque. Demostramos que la ecuación de balance de la población, mediante una refundición adecuada, es equivalente a una ecuación integral de Fredholm o Volterra del segundo tipo cuya existencia de solución es un tema estándar de tratamiento en textos matemáticos (Petrovsky, 1957). Por lo tanto, la existencia de una ecuación de equilibrio poblacional dependerá de las hipótesis del modelo que satisfagan los criterios matemáticos de existencia. Luego, cubriremos algunos casos de soluciones analíticas de ecuaciones de balance poblacional donde nuestro objetivo será enfocarnos en la estructura que conduce a tales soluciones en lugar de ser exhaustivos en nuestra cobertura de la literatura. A menudo, los cálculos de ingeniería solo buscan momentos de la función de densidad numérica y, a veces, es posible obtener ecuaciones de momento directamente de la ecuación de balance de la población. Exploraremos el dominio de

este procedimiento y buscaremos remedios donde nos lleve a dificultades. Esto, naturalmente, conduce a una discusión de métodos aproximados para la solución de ecuaciones de equilibrio de la población basadas en métodos ponderados de colocación ortogonal y residual. Un enfoque particularmente atractivo que ha evolucionado más recientemente es el de discretizar las ecuaciones de equilibrio de la población y resolver numéricamente las ecuaciones discretas. La efectividad de esta técnica radica en soluciones rápidas de propiedades seleccionadas de la población que pueden ser de interés para una aplicación específica.

## 2.5 EXISTENCIA DE LA SOLUCIÓN

Consideraremos el caso vectorial pero sin distinción entre coordenadas externas e internas, ya que no tiene ninguna consecuencia para esta discusión. Así dejamos  $z \equiv (\mathbf{x}, \mathbf{r})$  y  $\dot{Z}(\mathbf{z}, t) \equiv [\dot{X}(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), \dot{R}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)]$  y reescribimos la ecuación de balance de población (2.13) como

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 + \nabla_z \cdot \dot{Z} f_1 = h(\mathbf{z}, t) \quad (2.55)$$

donde  $f_1 \equiv (\mathbf{z}, t)$ . Claramente la ecuación (2.55) descuida cualquier influencia de la fase continua. Esta restricción, aunque no es necesaria, se impone sólo para simplificar la discusión inicial. Además, hemos excluido automáticamente de nuestra consideración, el caso de cambios aleatorios en los estados de partículas. La ecuación (2.55), desde el punto de vista de las aplicaciones, es de una generalidad suficiente para justificar la discusión que sigue.

La función de fuente neta  $h(\mathbf{z}, t)$ , en el lado derecho puede mostrar cualquier de las siguientes características.

1. Es independiente de la densidad numérica, es decir, una función específica de  $\mathbf{z}$  y  $t$ . Esto ocurre obviamente en sistemas en los que las partículas pueden aparecer o desaparecer debido a eventos que ocurren en la fase continua. Un ejemplo de esto sería la nucleación homogénea en los procesos de cristalización o precipitación.
2. Es una función lineal de  $f_1$  que se produce en sistemas donde las partículas se pierden espontáneamente, como la muerte en poblaciones biológicas.
3. Es una función funcional de la densidad numérica, que requiere la especificación de la densidad numérica en un rango de estados de partículas.

Siguiendo la discusión en la Sección 1.2.3, imponemos las siguientes condiciones iniciales y de frontera en la ecuación (2.55):

$$f_1(\mathbf{z}, 0) = g(\mathbf{z}), \quad \mathbf{z} \in \Omega_z; \quad f_1(\mathbf{z}, t) = \frac{F(\mathbf{z}, t)}{\mathbf{n}_z \cdot \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{z}, t)}, \quad \mathbf{z} \in \partial\Omega_z^\circ \quad (2.56)$$

donde  $F(\mathbf{z}, t)$  es el flujo de partículas normales especificado (no necesariamente continuo) en  $\partial\Omega_z^\circ$ , que forma parte del límite total  $\partial\Omega_z$ . Las condiciones 2.56 son bastante generales.

### 2.5.1 EXISTENCIA PARA CASO 1 Y 2

De hecho, los casos 1 y 2 son los mismos porque, en este último, el lado derecho podría sumarse en el lado izquierdo mediante la transposición para obtener una ecuación similar a la del caso 1. Por lo tanto, nos centraremos en la ecuación 2.55 con respecto al lado derecho, tal como se conoce, de modo que es una ecuación diferencial parcial de primer orden para la cual es bien conocida la existencia de una solución. Generalmente se resuelve mediante lo que se conoce como el método de características (Zill *et al.* (2002)). Las curvas características (que, mostraremos aquí, son las mismas que las trayectorias de partículas definidas en la Sección 1.1.5) que se originan en las hipersuperficies  $t = 0$  y  $\partial\Omega_z^\circ$  en  $(\mathbf{z} - t)$  espacio (que no contiene curvas características) en el que se especifican datos “iniciales” para la densidad numérica. Estos datos iniciales incluyen tanto la especificación de la densidad numérica en  $t = 0$  (que corresponde al estado inicial real de la población) como las condiciones de contorno en (2.56). La especificación de la densidad numérica en  $t = 0$  o en  $\partial\Omega_z^\circ$  proporciona las condiciones iniciales requeridas para la integración a lo largo de las curvas características para calcular la densidad numérica en cualquier punto  $(\mathbf{z}, t)$  en  $\Omega_z$ . Por supuesto, la identidad del punto inicial en la curva característica para un fijo  $(\mathbf{z}, t)$  en el que se desea la densidad numérica solo se puede obtener por integración hacia atrás a lo largo de la característica hasta que cumpla con  $\partial\Omega_z^\circ$  la superficie  $t = 0$ . Para mostrar que las curvas características son las trayectorias de partículas reescribimos la ecuación (2.55) como

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 + \nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}} f_1 = \left[ h(\mathbf{z}, t) - \nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}} \right] f_1 \quad (2.57)$$

Las características vienen dadas por la solución de las ecuaciones diferenciales.

$$\frac{d\mathbf{z}}{ds} = \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{z}, t), \quad \frac{dt}{ds} = 1, \quad \mathbf{z}(0) = \mathbf{z}_o, \quad t(0) = t_o, \quad (2.58)$$

donde  $s$  representa el parámetro a lo largo de la curva característica y se supone que se desvanece al comienzo de la curva característica. La segunda de las ecuaciones diferenciales

(2.58) se resuelve para obtener  $t = t_o + s$ . De hecho las ecuaciones (2.58) puede verse como los mismos que definen la trayectoria de partículas en la Sección 1.1.5. Denotamos la solución de la primera de las ecuaciones diferenciales (2.58) por  $\mathbf{Z}(s, \mathbf{z}_o)$ . La solución de la ecuación. (2.57) se obtiene resolviendo la siguiente ecuación diferencial para  $f_1$  a lo largo de la curva característica:

$$\frac{df_1}{ds} = h(\mathbf{z}, t) - (\nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}})f_1, \quad f_1[0] = f_{1,0} \quad (2.59)$$

donde la condición inicial en  $f_1$ , en consonancia con (2.56), será dada por

$$f_{1,0} = \begin{cases} g(\mathbf{z}_o), & t_o = 0 \\ \frac{F(\mathbf{z}_o, T_o)}{\mathbf{n}_z \cdot \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{z}_o, t_o)}, & t_o > 0 \end{cases} \quad (2.60)$$

En (2.59), hemos utilizado los corchetes para representar la densidad de población únicamente en función del parámetro característico  $s$ . Así, la solución para la densidad de población se puede escribir como

$$f_1[s] = f_{1,o} \exp\left\{\int_0^s [-\nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{Z}(s', \mathbf{z}_o), t_o + s')] ds'\right\} + \int_0^s ds' h(\mathbf{Z}(s', \mathbf{z}_o), t_o + s') \\ \exp\left\{\int_0^{s'} [-\nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{Z}(s'', \mathbf{z}_o), t_o + s'')] ds''\right\} \quad (2.61)$$

donde  $f_1[s] \equiv f_1(\mathbf{Z}(s, \mathbf{z}_o), t_o + s) = f_1(\mathbf{Z}(t - t_o, \mathbf{z}_o))$  por supuesto, para un determinado  $(\mathbf{z}, t)$  es esencial determinar  $(\mathbf{z}_o, t_o)$  configurando

$$\mathbf{Z}(t - t_o, \mathbf{z}_o), \quad t_o = t - s,$$

Como se observó anteriormente, la solución de las ecuaciones anteriores es equivalente a la integración de las ecuaciones diferenciales (2.58) hacia atrás hasta que  $t$  cae a cero o el estado de la partícula se intersecta  $\partial\Omega_z^o$  (en algún  $\mathbf{z}_o$ ) para algunos positivos  $t_o$ . Una vez que se ha identificado  $(\mathbf{z}_o, t_o)$  se obtiene  $f_{1,o}$  de la ec. (2.60). Entonces podemos reescribir la solución (2.61) como

$$f_1(\mathbf{z}, t) = f_{1,o} \exp\left\{\int_{t_o, i}^t [-\nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{Z}(t' - t_o, \mathbf{z}_o), t')] dt'\right\} + \int_{t_o}^t dt' h(\mathbf{Z}(t' - t_o, \mathbf{z}_o), t') \\ \exp\left\{\int_{t'}^t [-\nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{Z}(t'' - t_o, \mathbf{z}_o), t'')] dt''\right\} \quad (2.62)$$

La solución anterior está computacionalmente bien definida. Sin embargo, puede representarse de manera más compacta al denotar la función  $K(\mathbf{z}, t; t')$  como

$$K(\mathbf{z}, t; t') = \exp\left\{\int_{t'}^t [-\nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}}(\mathbf{Z}(t'' - t_o, \mathbf{z}_o), t'')]\right\} dt'' \quad (2.63)$$

para que la solución (2.62) pueda ser reescrita como

$$f_1(\mathbf{z}, t) = f_{1,o}K(\mathbf{z}, t; t_o) + \int_{t_o}^t K(\mathbf{z}, t; t')h(\mathbf{Z}(t' - t_o, \mathbf{z}_o), t')dt \quad (2.64)$$

donde debe recordarse que  $(\mathbf{z}_o, t_o)$  son funciones de  $\mathbf{z}$  y  $t$ . Esta solución depende de la evaluación de la función  $(\mathbf{z}, t; t')$  a través de (2.63), que puede ser analítica o computacional dependiendo de la complejidad del modelo.

### 2.5.2 EXISTENCIA PARA EL CASO 3

Comenzamos asumiendo que

$$h(\mathbf{z}, t) = H[\{f_1\}; \mathbf{z}, t] \quad (2.65)$$

que es funcional de la densidad numérica  $f_1$  y la función de  $(\mathbf{z}, t)$ . Este funcional es, con bastante frecuencia, una integral que involucra la densidad de población. En consecuencia, la ecuación de balance de población (2.55), a la luz de (2.65), se convierte en

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1 + \nabla_z \cdot \dot{\mathbf{Z}} f_1 = H[\{f_1\}; \mathbf{z}, t] \quad (2.66)$$

que es una ecuación diferencial integro-parcial. También asumimos las condiciones de contorno (2.56) con la modificación de que la función  $F(\mathbf{z}, t)$  tiene la forma

$$F(\mathbf{z}, t) = \Phi[\{f_1\}; \mathbf{z}] \quad (2.67)$$

el lado derecho es funcional de la densidad de población  $f_1$ . Si en el lado derecho de (2.66) y (2.67) pretendemos que se conoce la densidad numérica  $f_1$ , entonces podemos usar los métodos de la sección anterior para anotar la solución a la densidad de población en el lado izquierdo de (2.66) utilizando el formulario (2.64), a saber,

$$f_1(\mathbf{z}, t) = f_{1,o}K(\mathbf{z}, t; t_o) + \int_{t_o}^t K(\mathbf{z}, t; t')H(\{f_1\}; \mathbf{Z}(t' - t_o, \mathbf{z}_o), t')dt \quad (2.68)$$

La ecuación (2.68) es una ecuación integral en la densidad de población ya que, en su lado derecho, la  $H$  funcional generalmente implica una integral de la densidad de población con respecto al estado de la partícula. La ecuación integral anterior se analiza utilizando métodos de punto fijo, que también generan criterios para la existencia de la solución. El teorema de mapeo de contracción utilizado para establecer la existencia también asegura la unicidad de la solución.

## 2.6 SOLUCIONES ANALÍTICAS

Excepto en ciertas situaciones simplificadas, no es frecuente encontrar soluciones analíticas para la ecuación de equilibrio de la población. Por ejemplo, Scott /119/ da soluciones exactas a los problemas de aglomeración en ausencia de crecimiento de partículas para una variedad de frecuencias de aglomeración simples. La técnica es una de las transformadas de Laplace. Shah y Ramkrishna /122/ muestran cómo se pueden obtener soluciones analíticas en algunas situaciones complejas multivariantes. Consideran la transferencia de masa en un proceso de descomposición de partículas (en líquido-líquido agitado) dispersiones en las que las partículas se dividen en mitades iguales hasta alcanzar un tamaño límite por debajo del cual no puede producirse ninguna ruptura. Utilizando el método de características y aproximaciones sucesivas. Por sustitución obtienen una solución computacionalmente compleja pero exacta al problema. Generalmente, las ecuaciones de balance poblacional requieren soluciones numéricas.

### 2.6.1 EL MÉTODO DE LAS TRANSFORMADAS DE LAPLACE

Las transformadas de Laplace son particularmente adecuadas para obtener soluciones analíticas para ciertas formas de ecuaciones de balance de la población. En los sistemas de agregación, la ecuación de balance de la población en masa de partículas (o volumen) presenta una integral de convolución en el término fuente que lo hace susceptible de solución mediante transformadas de Laplace.

La aplicación de la transformada de Laplace a la ecuación de balance poblacional elimina la variable de tiempo, dejando una ecuación diferencial ordinaria cuya solución produce la transformada de la concentración en función de las variables de espacio  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Esto se interpreta luego, de acuerdo con ciertas reglas, para dar una expresión para la concentración en términos de  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y tiempo, que satisfacen la condición inicial y límite. Históricamente el método puede ser considerado como derivado de los métodos operacionales introducidos por Heaviside. Carslaw y Jaeger (1941), Churchill (1944) y



otros han dado cuentas completas de la transformada de Laplace y su aplicación. También están disponibles las cuentas más cortas de Jaeger (1949) y Tranter (1951).

La transformada de Laplace tiene una gran ventaja sobre la transformación de Fourier en que el factor de amortiguamiento  $e^{-st}$  en el integrando nos permite transformar una clase más amplia de funciones.

Supongamos que  $f(t)$  es una función conocida de  $t$  para valores positivos de  $t$  entonces la transformada de Laplace  $\mathcal{L}\{f(t)\}$  de  $f(t)$  se define como:

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (2.69)$$

donde  $s$  es un número suficientemente grande para hacer que la integral (2.69) converja. Puede ser un número complejo cuya parte real es lo suficientemente grande, pero en la presente discusión es suficiente pensar que es simplemente un número positivo real. A menos que sea necesario enfatizar que  $\mathcal{L}\{f(t)\}$  es una función de  $s$ , así como  $f(t)$  es una función de  $t$ , generalmente denotaremos la transformada de Laplace de  $f(t)$  por  $\mathcal{L}\{f(t)\}$ .

Como ejemplo de la aplicación de la transformada de Laplace, necesitamos una solución de:

$$\frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} = -\dot{\mathbf{X}} \frac{\partial f_1(x, t)}{\partial x} \quad (2.70)$$

donde  $\dot{\mathbf{X}} \neq \dot{\mathbf{X}}(x)$  y  $\dot{\mathbf{X}} = dx/dt$

satisfaciendo la condición inicial y de frontera:

Condición Inicial

$$f_1(x, 0) = 0 \quad (2.71)$$

Condición de frontera

$$f_1(0, t) = 0 = n_0 \quad (2.72)$$

Al multiplicar ambos lados de (2.70) por  $e^{-st}$  y la integración con respecto a  $t$  de 0 a  $\infty$  obtenemos

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} dt + \dot{\mathbf{X}} \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\partial f_1(x, t)}{\partial x} dt = 0 \quad (2.73)$$

Si asumimos que los órdenes de diferenciación e integración pueden intercambiarse, y esto puede justificarse para las funciones en las que estamos interesados, entonces:

$$\dot{\mathbf{X}} \int_0^\infty e^{-st} \frac{\partial f_1(x, t)}{\partial x} dt = \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\infty f_1(x, t) e^{-st} dt = \frac{\partial \mathcal{L}\{f_1(x, t)\}}{\partial x} \quad (2.74)$$

Además, integrando por partes, tenemos

$$\int_0^\infty e^{-st} \frac{\partial f_1(x, t)}{\partial t} dt = e^{-st} f_1(x, t) \Big|_0^\infty + s \int_0^\infty e^{-st} f_1(x, t) dt = s \mathcal{L}\{f_1(x, t)\} - f_1(x, 0) \quad (2.75)$$

donde  $\mathcal{L}\{f_1(x, t)\} = U(x, s)$ , entonces tenemos

$$sU(x, s) - f_1(x, 0) = -\dot{\mathbf{X}} \frac{\partial U(x, s)}{\partial x} \quad (2.76)$$

Hay que tomar en cuenta que podemos eliminar la notación  $s$  en  $U(x, s)$  a favor de la notación más simple  $U(x)$ , ya que la ecuación diferencial en 2.76 depende solo de  $x$  entonces tenemos

$$sU(x) - f_1(x, 0) = -\dot{\mathbf{X}} \frac{dU(x)}{dx} \quad (2.77)$$

dado que  $f_1(x, 0) = 0$ , entonces

$$sU(x) + \dot{\mathbf{X}} \frac{dU(x)}{dx} = 0 \quad (2.78)$$

es decir transformamos una ecuación diferencial parcial (2.70) en una ecuación diferencial ordinaria (2.78). Cuya solución general es:

$$U(x) = C e^{(-s/\dot{\mathbf{X}})x} \quad (2.79)$$

Sustituyendo en esta expresión (2.79) con la condición de contorno, obtenemos lo siguiente:

$$U(x) = n_0 e^{(-s/\dot{\mathbf{X}})x} \quad (2.80)$$

El último paso para encontrar la densidad de población  $f_1(x, t)$ , es

$$f_1(x, t) = \mathcal{L}^{-1}\{f(t)\} \quad (2.81)$$

Para encontrar esta transformada inversa debemos verificar en tablas de las transformadas inversas de Laplace, por lo cual:

$$f_1(x, t) = n_0 \frac{x}{2\sqrt{\pi Dt^3}} e^{-x^2/4Dt} \quad (2.82)$$

### 2.6.2 EL MÉTODO DE LAS APROXIMACIONES SUCESIVAS

La existencia de solución a la ec. (2.68) generalmente se establece mediante un procedimiento que garantiza la convergencia del método de aproximaciones sucesivas (también llamada iteración de Picard). Este método consiste en sustituir en el lado derecho de (2.68), la  $n$ -ésima aproximación de la densidad de población indicada por  $f_1^{(n)}$  para calcular el  $(n+1)$ -ésimo aproximante. Así tenemos

$$f_1^{(n+1)}(\mathbf{z}, t) = f_{1,o}K(\mathbf{z}, t; t_o) + \int_{t_o}^t K(\mathbf{z}, t; t') H[\{f_1\}; \mathbf{Z}(t' - t_o, \mathbf{z}_o), t'] dt' \quad (2.83)$$

Si se cumplen los criterios de existencia de una solución única de (2.68), se garantiza la convergencia de la iteración implícita en (2.83). El siguiente ejemplo simple servirá para ilustrar las ideas.

Considere la población celular, que se multiplica por división binaria para el caso más general de una tasa de división celular arbitraria  $\Gamma(\tau, t)$  con una distribución por edad inicial de  $g(\tau)$ . La densidad poblacional  $f_1(\tau, t)$  satisface la ecuación,

$$\frac{\partial f_1(\tau, t)}{\partial t} + \frac{\partial f_1(\tau, t)}{\partial \tau} = -\Gamma(\tau, t)f_1(\tau, t) \quad (2.84)$$

y las siguientes condiciones iniciales y de contorno:

$$f_1(\tau, 0) = g(\tau), \quad f_1(0, t) = 2 \int_0^\infty \Gamma(\tau', t)f_1(\tau', t) d\tau' \quad (2.85)$$

Para resolver (2.84) por el método de las características, identificamos las curvas características por las ecuaciones diferenciales

$$\frac{dt}{ds} = 1, \quad \frac{d\tau}{ds} = 1, \quad \frac{df_1}{ds} = \Gamma(\tau, t)f_1 \quad (2.86)$$

sujeto a valores iniciales  $t_0, \tau_0, f_{1,0}$  respectivamente, en  $s = 0$ . La integración de estas ecuaciones diferenciales da

$$t = t_0 + s, \quad \tau = \tau_0 + s, \quad f[s] = f_{1,0} \mathbf{exp}\left\{-\int_0^s \Gamma(\tau_0 + s', t_0 + s') ds'\right\}, \quad (2.87)$$

La densidad de población también se puede escribir desde (2.87) como

$$f_1(\tau, t) = f_1(\tau_0, t_0) \mathbf{exp}\left\{-\int_{\tau_0}^{\tau} \Gamma(\tau', t_0 + \tau' - \tau_0) d\tau'\right\} \quad (2.88)$$

En la región  $\tau > t$  de el plano  $\tau - t$  las características se remontan a la línea  $t = 0$ , mientras que en la región  $\tau < t$  se remontan a la línea  $\tau = 0$ . Entonces (2.88) se convierte en

$$f_1(\tau, t) = g(\tau - t) \mathbf{exp}\left\{-\int_{\tau-t}^{\tau} \Gamma(\tau', t + \tau' - \tau) d\tau'\right\}, \quad \tau \geq t \quad (2.89)$$

$$f_1(\tau, t) = f_1(0, t - \tau) \mathbf{exp}\left\{-\int_0^{\tau} \Gamma(\tau', t + \tau' - \tau) d\tau'\right\}, \quad t > \tau \quad (2.90)$$

Si permitimos que  $h(t) \equiv f_1(0, t)$ , sustituyamos (2.89) y (2.90) en la condición de contorno (2.85), obtenemos la ecuación integral de Volterra

$$h(t) = \int_0^t h(t - \tau) K(t, \tau) d\tau + G(t) \quad (2.91)$$

Es esta ecuación integral (2.91) la que puede resolverse mediante el método de aproximaciones sucesivas. Siguiendo (2.83), la  $(n + 1)$  aproximación se obtiene de la  $n$ ésima aproximación como

$$h^{n+1}(t) = \int_0^t h^n(t - \tau) K(t, \tau) d\tau + G(t) \quad (2.92)$$

que podría iniciarse, por ejemplo, configurando  $h^{(0)}(t) = G(t)$ . Dicho procedimiento también puede denominarse método de sustitución sucesiva.

### 2.6.3 EL MÉTODO DE LAS GENERACIONES SUCESIVAS

Liou, Srienc y Fredrickson (Liou *et al.* (1997)) han desarrollado un enfoque interesante para resolver las ecuaciones de equilibrio de la población basándose en lo que ellos denominan el método de las generaciones sucesivas. Se puede demostrar convenientemente en una ecuación del tipo (2.84), aunque es aplicable a situaciones más generales. Aunque es computacionalmente equivalente al método de aproximaciones sucesivas, tiene un atributo conceptual interesante que no está presente en este último. Se basa en resolver la población general de un estado particular como la suma de las contribuciones de todas las generaciones sucesivas. Considerando la ec. (2.84) para una población de células, dejamos que  $f_1(\tau, t)$  sea

$$f_1(\tau, t) = \sum_{k=0}^{\infty} f_1^{(k)}(\tau, t) \quad (2.93)$$

donde  $f_1^{(k)}(\tau, t)$  es la densidad numérica de las células de la edad  $\tau$  a partir de  $k$ -ésima generación, la población inicial se define como la generación cero. No pueden existir celdas de la generación cero de edad cero en  $t > 0$  para que tengamos la condición de frontera

$$f_1^{(0)}(\tau, t) = 0, \quad (t > 0) \quad (2.94)$$

Dado que la  $k$ -ésima generación surge de la  $(k-1)$ ésima, ecuación (2.85) implica que

$$f_1^{(k)}(0, t) = 2 \int_0^{\infty} \Gamma(\tau', t) f_1^{(k-1)}(\tau', t) d\tau', \quad k = 1, 2, \dots (t > 0) \quad (2.95)$$

mientras que la condición inicial cede

$$f_1^{(0)}(\tau, 0) = g(\tau) \quad f_1^{(k)}(\tau, 0) = 0 \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.96)$$

La ecuación (2.84) debe ser satisfecha por  $f_1^{(k)}(\tau, t)$  para cada entero  $k$ , de modo que la ecuación integral (2.91) que usa (2.95) y (2.96) se convierta en

$$h^{(0)}(t) = G(t) \quad h^{(k)}(t) = \int_0^t h^{(k-1)}(t - \tau) K(t, \tau) d\tau, \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.97)$$

donde  $h^{(k)}(t) \equiv f_1^{(k)}(0, t)$ . La iteración sucesiva de  $h^{(k)}(t)$  utilizando (2.97) define la solución (4.2.16) para  $f_1^{(k)}(t, \tau)$  completamente.

## 2.7 MÉTODOS NUMÉRICOS PARA ECUACIONES DE BALANCE POBLACIONAL

La ecuación de balance de población (PBE) se ha utilizado para modelar una variedad de sistemas de partículas. Las soluciones analíticas para la PBE solo se pueden obtener para muy pocos casos especiales. El método de los residuos ponderados con funciones globales es uno de los métodos más populares para resolver el PBE (Ramkrishna (1985)). En el método de los residuos ponderados, la solución se aproxima mediante una combinación lineal de una serie de funciones de base elegidas, cuyos coeficientes desconocidos se determinan al satisfacer el PBE para definir un residuo. La idea de los residuos ponderados es encontrar los coeficientes que hacen que los residuos sean ortogonales a un conjunto elegido de funciones de ponderación. El método de los momentos es equivalente al método de los residuos ponderados si las funciones de ponderación se eligen para ser polinomios. Dado que los pesos de los polinomios son a menudo una mala elección para los balances de población en intervalos semi-infinitos, y no todas las formulaciones de PBE pueden reducirse a ecuaciones de momento. Una limitación de las funciones globales es que no siempre pueden capturar las características de la solución, especialmente cuando hay cambios bruscos y discontinuidades en la solución. Las discontinuidades surgen en los sistemas de cristalización con clasificación de producto o destrucción de finos. Los métodos de elementos finitos aproximan las soluciones con funciones locales que pueden adaptarse para manejar discontinuidades y cambios bruscos.

Gelbard & Seinfeld (1978) considera la colocación ortogonal y la colocación de splines en elementos finitos para resolver ecuaciones de balance de población con nucleación, crecimiento y agregación. El dominio de tamaño de partícula semi-infinito se trunca en algún valor grande, y luego el dominio finito se divide en elementos. Los polinomios de orden inferior se utilizan para aproximar la solución en cada elemento. Nicmanis & Hounslow (1998) resolvió el PBE de estado estable con agregación, rotura, nucleación y crecimiento utilizando métodos de colocación y Galerkin. El método se basa en una estimación de error del segundo momento. La mayoría de los métodos numéricos anteriores son difíciles de implementar, demandan computacionalmente o carecen de precisión. Por lo general, están diseñados para resolver problemas individuales. Sus predicciones de momentos están sujetas a errores.

### 2.7.1 EL MÉTODO DE LOS MOMENTOS

Hulbuit y Katz (Ramkrishna, 1971) abordaron por primera vez la solución de las ecuaciones de balance de la población al generar directamente ecuaciones de momento en las que los momentos se definen por:

$$\mu_k(\mathbf{x}, t) = \int_0^\infty f_1(L; \mathbf{x}, t) L^k dL \quad (2.98)$$

La ecuación (2.98) se basan en la solución de la ecuación de balance de la población a través de los momentos de la Distribución de tamaño de partículas. El procedimiento de formación de momentos de la ecuación de la población, en la mayoría de los casos, conduce a términos que pueden no reducirse a momentos, o pueden contener momentos fraccionarios y, en algunos casos, conducen a un conjunto no cerrado de ecuaciones de momentos. En todos estos casos, el problema es, en principio, superado por la expansión  $f_1(x, t)$  en términos de un número finito de algún conjunto conveniente de funciones completas en  $L_2(0, \infty)$  tales como las funciones de Laguerre (Hulburt & Akiyama 1969). Así uno escribe:

$$f_1(x, t) = e^{-x/2} \sum_{n=1}^N \alpha_n(t) \frac{1}{n!} L_n(x)$$

donde  $L_n(x) \equiv e^x \left( \frac{d}{dx} [e^{-x} x^n] \right)$  son los polinomios de Laguerre. Los coeficientes  $[\alpha_n(t)]$  Se determinan fácilmente como combinaciones lineales conocidas de los momentos desconocidos de  $f_1(x, t)$ . Hulburt & Akiyama (1969) mostró que las funciones de Laguerre generalizadas con parámetros adicionales pueden ser más útiles a este respecto, aunque el método encontró limitaciones.

La principal ventaja de este método reside en la posibilidad de definir la DTP (Distribución de tamaño de partícula) solo mediante el seguimiento de algunos momentos de orden inferior. Sin embargo, el método no es adecuado cuando se modela el crecimiento molecular dependiente del tamaño y la agregación y ruptura dependientes del tamaño.

Se han propuesto diferentes métodos para resolver el problema de cierre planteado por Hulburt & Katz (1964). Uno de los más prometedores es el QMOM (Cuadratura de momentos) que fue propuesto por primera vez McGraw (1997) para estudiar la evolución de los aerosoles. El método se basa en la solución de las integrales que involucran la DTP mediante una aproximación en cuadratura:

$$\mu_k(\mathbf{x}, t) = \int_0^\infty f_1(L; \mathbf{x}, t) L^k dL \approx \sum_{j=1}^N w_j L_j^k \quad (2.99)$$

donde las abscisas  $L_j$  y los pesos  $w_j$  se calculan a partir de los momentos de orden inferior utilizando el algoritmo de diferencia de producto (PD) Gordon (1968); Una explicación detallada del método se puede encontrar en el Apéndice A (59).

Usando el algoritmo PD, se puede construir una aproximación en cuadratura con pesos  $N_d$  y abscisas  $N_d$  usando el primer  $2N_d$  momentos del PSD. Por ejemplo, si  $N_d = 3$  solo los primeros seis momentos ( $\mu_0, \dots, \mu_5$ ) se rastrean, y la cuadratura la aproximación es dada por

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{N_d=3} w_i L_i^k = w_1 L_1^k + w_2 L_2^k + w_3 L_3^k \quad (2.100)$$

El método se ha validado en el caso del crecimiento molecular y la agregación mediante la comparación con soluciones analíticas y simulaciones de Monte Carlo y en comparación con otros enfoques disponibles, como la aproximación en cuadratura de Laguerre y el método de elementos finitos, para la solución de la ecuación dinámica general del aerosol Barrett & Webb (1998). Además, últimamente el QMOM se ha extendido a la descripción de balances de población bivariados (Wright *et al.* (2001), Rosner & Pyykönen (2002)), donde el DTP se escribe en términos de más de una coordenada interna (por ejemplo, volumen de partículas y área de superficie). El QMOM también se puede usar para modelar la rotura y la extensión, y la validación del modelo para este caso se puede encontrar en Sanyal *et al.* (2005).

El método de los momentos es un método determinista simple ampliamente aplicable en el modelado de diversos procesos particulados (Randolph & Larson (1988)). Este método es fácil de usar y computacionalmente económico. Por ejemplo, el método de los momentos es un enfoque de modelado simple pero poderoso para predecir los perfiles cinéticos de las propiedades promedio en los sistemas de polimerización.

Resolver la forma del momento de la PBE es un método muy popular para modelar la evolución del tamaño de partícula en muchos sistemas de partículas (Ramkrishna (2000)). Una de las principales ventajas del método de los momentos es que simplifica la ecuación diferencial parcial que incluye  $n + 1$  variables independientes en una Serie de ecuaciones diferenciales de variables independientes. Otra ventaja importante del método de los momentos es la simplicidad de su derivación.

### 2.7.2 EL MÉTODO DE RESIDUOS PONDERADOS

Este enfoque es en esencia una aplicación especial del método de los residuos ponderados y que la importancia total de esta clase de técnicas tiene un mayor potencial para la



solución de las ecuaciones de balance de la población. Subramanian & Ramkrishna (1971) han resuelto ecuaciones de balance de población relativamente complicadas por el método de los residuos ponderados. Han obtenido soluciones a la evolución transitoria de la distribución masiva de células en un cultivo bien agitado que contiene material nutriente con células que crecen al absorber los nutrientes y multiplicarlos por división binaria. También explicaron el agotamiento del nutriente en la cultura para que la población balance se acopló a una ecuación de balance de masa para el sustrato en el ambiente.

Basado en una sugerencia de Singh y Ramkrishna han intentado expansiones del tipo

$$f_1(x, t) = \sum_{n=1}^N \alpha_n(t) p_n(x, t)$$

donde  $[p_n(x, t)]$  son polinomios específicos del problema obtenidos por la ortogonalización Gram Schmidt del conjunto  $[x^n]$  utilizando productos internos que contienen funciones de peso adecuadamente elegidas. La estrategia consistió en elegir la función de peso como la solución analítica de un problema relacionado con una simplificación adecuada del problema original. Por lo tanto, las funciones de prueba que se adaptan a tiempo se consideraron más apropiadas para soluciones transitorias que las prescripciones estándar.

---

## CAPÍTULO 3

# METODOLOGÍA

---

Para desarrollar una aplicación de las PBE en los procesos de cristalización de sal glauber se trabajo en 2 aspectos de acuerdo a (1),

- Uso de la PBE para determinar que parametro de proceso es el adecuado para incrementar el tamaño de cristal.
- El modelo matemático óptimo para predecir la precipitación de la sal de glauber en función de la temperatura de equilibrio del sistema (cristalizadores adiabáticos).

Un aspecto en la parte de control de proceso que aborda este trabajo es integrar el modelo matemático que predice la cantidad de glauber precipitado en el sistema de control del proceso de producción, así como establecer el modelo matemático para determinar la tasa de crecimiento de los cristales.

La figura (3.1) muestra un diagrama esquemático de los aspectos más importantes que se abordan en este trabajo.

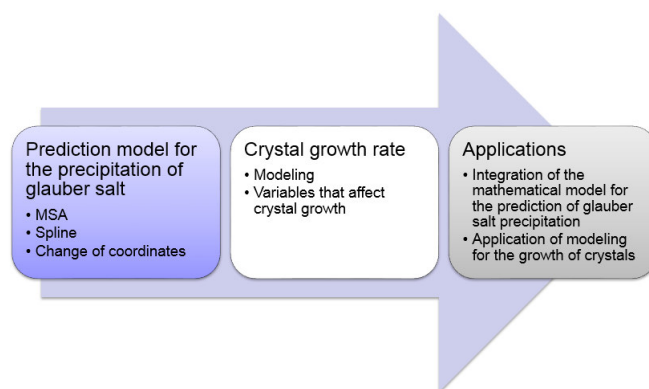


Figura 3.1: Diagrama de problemas a resolver

### 3.1 MODELO DE PREDICCIÓN PARA LA PRECIPITACIÓN DE SAL GLAUBER.

Es importante determinar cual de los modelos matemáticos disponibles y propuestos en este estudio, predicen con mayor precisión la precipitación de la sal de glauber en función de la temperatura. Para hacer esto, las pruebas de cristalización de sal de glauber se realizan a diferentes temperaturas, las temperaturas seleccionadas para realizar la prueba fueron: 18, 15, 8 and 5°C (tablas criticas internacionales) Garrett (2001). Propuse 4 modelos matemáticos de predicción, para contrastarlos con los resultados de laboratorio, los modelos seleccionados son: método de mínimos cuadrados, splines cúbicos, cambio de coordenadas (coordenadas polares) y ecuaciones de Pitzer.

En la Figura (3.2) podemos ver los datos tabulados correspondientes a la información contenida en la tabla (3.1), sobre los valores obtenidos en las pruebas de cristalización y los valores que muestran los modelos matemáticos de predicción.

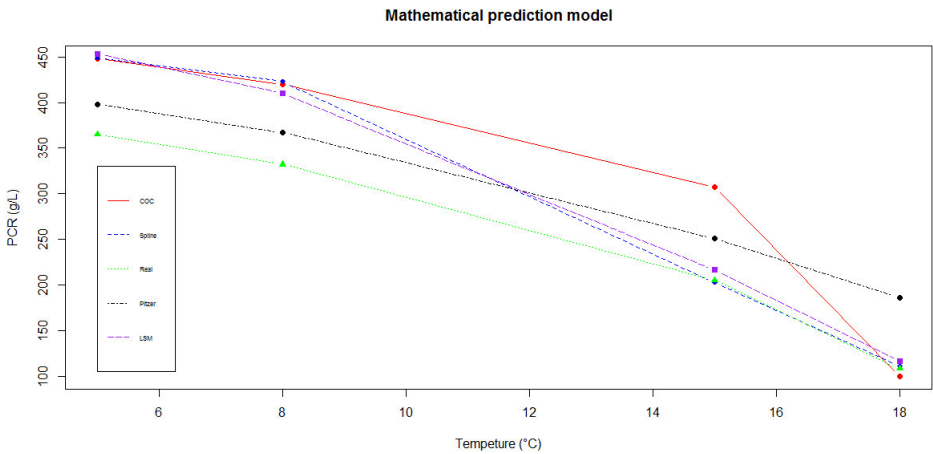


Figura 3.2: Temperture vs PCR(Potencial de cristalización g/L)

Modelo de predicción matemática	18°C	15°C	8°C	5°C
Real	108 g/L	205 g/L	332 g/L	365 g/L
LSM	116 g/L	216 g/L	410 g/L	453 g/L
Spline	111 g/L	203 g/L	423 g/L	449 g/L
COC	100 g/L	307 g/L	420 g/L	448 g/L
Pitzer	186 g/L	251 g/L	367 g/L	398 g/L

Tabla 3.1: Valores de potencial de cristalización obtenidos de los modelos matemáticos vs valores de PCR (g / L) obtenidos en las pruebas

El modelo elegido para el desarrollo de las pruebas es el de splines cúbicos, la razón principal para la elección de este modelo es que proporciona un ajuste excelente a los puntos tabulados y su cálculo no es excesivamente complejo, ya que se seleccionan los nodos, 1<sup>er</sup> nodo  $S_0(t)$  (25,17.9 y 15.3), para el segundo nodo se selecciona  $S_1(t)$  (15.3,8,5,0),  $S$  se define por un polinomio cúbico diferente. Sea  $S_i$  el polinomio cúbico que representa  $S$  en el intervalo  $[t_i, t_i + 1]$ , por lo tanto:

$$S(t) = \begin{cases} S_0(t) & x \in [25, 15,3) \\ S_1(t) & x \in [15,3, 0) \end{cases} \quad (3.1)$$

Los polinomios  $S_{i-1}$  y  $S_i$  interpolan el mismo valor en el punto  $t_i$ , es decir, se cumple:

$$S_{i-1}(t_i) = PCR_i = S_i(t_i)$$

La configuración matemática para las splines cúbicas en los nodos es:

$$\begin{pmatrix} PCR_{15,3} \\ PCR_{17,9} \\ PCR_{17,9} \\ PCR_{25} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \\ d_1 \\ a_2 \\ b_2 \\ c_2 \\ d_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} X_0^3 & X_0^2 & X_0^1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ X_1^3 & X_1^2 & X_1^1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & X_1^3 & X_1^2 & X_1^1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & X_2^3 & X_2^2 & X_2^1 & 1 \\ 3X_1^2 & 2X_1^1 & 1 & 0 & -3X_1^2 & -2X_1^1 & -1 & 0 \\ 6X_1^1 & 2 & 0 & 0 & -6X_1^1 & 2 & 0 & 0 \\ 6X_0^1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6X_2^1 & 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Donde  $X_0 = 15,3$   $X_1 = 17,9$   $X_3 = 25$  y  $f(x_0) = PCR_{15,3}$ ,  $f(x_1) = PCR_{17,9}$ ,  $f(x_2) = PCR_{25}$

La selección del modelo se eligió en función de la suma de las diferencias entre el valor real y el predicho por el modelo matemático, según la tabla (3.2):

	Abs ( $\Delta m$ ) LSM	Abs ( $\Delta m$ ) Spline	Abs ( $\Delta m$ ) COC	Abs ( $\Delta m$ ) Pitzer
Real	108 g/L	205 g/L	332 g/L	365 g/L
18°C	8 g/L	3 g/L	8 g/L	78 g/L
15°C	11 g/L	2 g/L	102 g/L	46 g/L
8°C	78 g/L	91 g/L	88 g/L	35 g/L
5°C	88 g/L	84 g/L	83 g/L	33 g/L
$\Sigma$	185	180	281	192

Tabla 3.2: Diferencias entre el valor real y lo predicho por el modelo matemático, donde ( $\Delta m$  = Diferencia en peso).

Las pruebas de cristalización se llevan a cabo a las temperaturas indicadas, obtenemos los cristales a nivel de laboratorio y determinamos la masa de los cristales glauco a estas temperaturas de referencia (17.9.8, ..., 0) y las comparamos con los valores obtenidos en el diagrama de fases de Jancke. Es con respecto a estos datos que se prueban los modelos matemáticos mencionados anteriormente.

Los valores obtenidos en el diagrama (PCR g / L) se ajustan mediante un polinomio cúbico, utilizando el método de mínimos cuadrados, splines cúbicos, cambio de coordenadas y ecuaciones de Pitzer, y se comparan con los valores de laboratorio para determinar qué modelo se reproduce con mayor precisión lo obtenido en las pruebas de cristalización.

## 3.2 BALANCES POBLACIONALES

### 3.2.1 BALANCE DE MASA

El cambio en el soluto disuelto entre la entrada y la salida del recipiente se corresponde con la ganancia en la masa de cristal sólido. Así:

$$\Delta \text{Concentraci3n (Entrada - Salida)} \rightarrow \text{Cantidad de masa}$$

## 3.2.2 ECUACIÓN DE BALANCE

$$DTP + Supersaturacion + Rendimiento \left\{ \begin{array}{l} Nucleacion(B^0) \\ + \\ Crecimiento(G) \\ + \\ Hidrodinamica(\tau) \end{array} \right. \quad (3.3)$$

Para una descripción completa de la distribución del tamaño del cristal (CSD) en un cristalizador operado de manera continua, es necesario cuantificar los procesos de nucleación y crecimiento y aplicar las tres leyes de conservación de la masa, la energía y la población de cristales.

La densidad de población de cristales,  $n$  (número de cristales por unidad de tamaño por unidad de volumen de sistema) se define por Mullin (2001) como

$$\lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} = n \quad (3.4)$$

Donde  $\Delta N$  es el número de cristales en el rango de tamaño  $\Delta L$  por unidad de volumen. El valor de  $n$  depende del valor de  $L$  en el que se toma el intervalo  $dL$ . El número de cristales en el rango de tamaño  $L_1$  a  $L_2$  viene dado por:

$$\Delta N = \int_{L_1}^{L_2} n dL \quad (3.5)$$

Un balance de población (entrada = salida) en un sistema de volumen  $V$  para un intervalo de tiempo  $\Delta t$  y rango de tamaño  $\Delta L = L_2 - L_1$  es:

$$n_1 G_1 V \Delta t = n_2 G_2 V \Delta t + Q \bar{n} \Delta L \Delta t \quad (3.6)$$

Donde  $Q$  es la tasa volumétrica de alimentación y descarga,  $G$  la tasa de crecimiento del cristal ( $\frac{dL}{dt}$ ) y  $\bar{n}$  la densidad de población promedio. Como  $\Delta L \rightarrow 0$

$$\frac{d(nG)}{dL} = -\frac{Q}{V} \quad (3.7)$$

Definir el licor y el tiempo de residencia medio del cristal  $\tau = \frac{V}{Q}$  y asumir que el crecimiento es independiente del tamaño ( $\Delta L$  Law Mullin (2001)), es decir,  $\frac{dG}{dL} = 0$ , entonces,

$$\frac{dn}{dL} = -\frac{n}{G\tau} \quad (3.8)$$

Integrando tenemos:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (3.9)$$

Esta ecuación (3.9) es la relación fundamental entre el tamaño del cristal  $L$  y la densidad de población  $n$  que caracteriza a la DTP.

### 3.2.3 CONEXIÓN ENTRE LA ECUACIÓN DE BALANCE Y LA ECUACIÓN DIFERENCIAL PARCIAL DE BALANCE POBLACIONAL

Se tiene que el número total de cristales en el rango de tamaño  $\Delta L$  definido en (3.5) es:

$$\Delta N = \int_{L_1}^{L_2} n dL$$

Un balance de la población para un conjunto de cristales del espacio de la fase cristalina se puede escribir desde la perspectiva de Lagrangian como:

Acumulación = Entrada-Salida + Generación neta.

$$\frac{d}{dt} \int_0^\infty n dL = \quad + \int_0^\infty (B - D) dL \quad (3.10)$$

donde B y D representan funciones empíricas de densidad de nacimiento y muerte en un punto en el espacio de fase y  $(B - D) dL$  es la tasa neta de aparición de cristales. De nuevo, estas funciones de nacimiento y muerte son solo conceptos y sus formas funcionales se derivan de una combinación de bases empíricas y teóricas.

Usando la regla de Leibnitz, el lado izquierdo de Ec. (3.10) se puede ampliar a

$$\frac{d}{dt} \int_0^\infty n dL = \int_0^\infty \frac{\partial n}{\partial t} dL + \left[ n \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right]_0^\infty = \int_0^\infty \left[ \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \bullet \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right] dL \quad (3.11)$$

donde  $\mathbf{x}$  es el conjunto de propiedades internas y coordenadas espaciales externas que comprenden el espacio de fase de cristal. Usando la definición de velocidad de espacio de fase de cristal como:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v} = \mathbf{v}_i + \mathbf{v}_e \quad (3.12)$$

El balance de la población desde el punto de vista de Lagrange es:

$$\int_0^\infty \left[ \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \bullet (\mathbf{v}_i n) + \nabla \bullet (\mathbf{v}_e n) + D - B \right] dL = 0 \quad (3.13)$$

Dado que el intervalo  $[0, \infty)$  es arbitrario, el integrando debe desaparecer de manera idéntica. Así, el balance poblacional se da como

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \bullet (\mathbf{v}n) + D - B = 0 \quad (3.14)$$

o en términos de las coordenadas  $m + 3$ , 3 coordenadas externas (espaciales) y  $m$  coordenadas de propiedades internas independientes, tenemos:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(v_x n)}{\partial x} + \frac{\partial(v_y n)}{\partial y} + \frac{\partial(v_z n)}{\partial z} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial[(v_i)_j n]}{(\partial x_i)_j} - B + D = 0 \quad (3.15)$$

donde  $n$  es la densidad de población;  $t$  es el tiempo;  $\mathbf{v}_e$  es la velocidad a lo largo de una coordenada externa, es decir, la velocidad de la partícula (en  $v_x, v_y, v_z$ );  $\mathbf{v}_i$  es la velocidad a lo largo de una coordenada interna, por ejemplo,  $G = dL/dt$  ( $v_i = G$ );  $B$ , es una función de nacimiento; y  $D$ , es una función de muerte.

Las ecuaciones (3.14) o (3.15) se pueden transformar promediando en el espacio de la fase externa para obtener una ecuación simplificada y útil para tales sistemas de mezcla posterior. Para una capacidad adecuada de solvente constante  $V$  de espacio de fase externo que tenga un número arbitrario de entradas y salidas de caudales  $Q_k$  y densidad de población,  $n_k$ , el equilibrio de la población se puede integrar en esta región. La ecuación de balance de población promediada en el espacio resultante se puede escribir como:



$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \bullet (\mathbf{v}_i n) = B - D - \sum_k \frac{Q_k n_k}{V} \quad (3.16)$$

En estado estacionario, todas las derivadas de tiempo son cero, por lo que

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad (3.17)$$

No se produce ninguna rotura ni aglomeración en un cristalizador MSMPR (mixed suspension, mixed product removal), por lo que,  $B=D=0$ . La coordenada interna de interes es la longitud de la partícula por lo que,  $\mathbf{v}_i = G = dL/dt$ . Además si  $G \neq G(L)$  entonces:

$$\nabla \bullet \mathbf{v}_i n = \frac{d(Gn)}{dL} = G \frac{d(n)}{dL} \quad (3.18)$$

El único caudal de partículas ocurre en la corriente de salida (si no asumimos ensemillado), así:

$$\frac{Q_k n_k}{V} = \frac{Qn}{V} = \frac{n}{\tau} \quad (3.19)$$

Colectando todos los términos obtenemos:

$$G \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (3.20)$$

o

$$\frac{dn}{dL} + \frac{n}{G\tau} = 0 \quad (3.21)$$

que es el mismo resultado previamente obtenido a partir de la ecuación de balance (3.6).

### 3.2.4 MOMENTOS DE DISTRIBUCIÓN

Randolph y Larson (Randolph & Larson (1988)) han dado una clara valoración de las virtudes de usar momentos en la solución de problemas de equilibrio de la población. En general, la aplicación de condiciones iniciales y ecuaciones auxiliares al balance poblacional da como resultado un conjunto de ecuaciones integro-parciales-diferenciales de dimensión mixta, para las cuales rara vez se pueden encontrar soluciones analíticas. La transformada de momento se puede usar con frecuencia para convertir este conjunto de ecuaciones intratable en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias.

El  $j$ -ésimo momento se define como

$$\mu_k = \int_0^\infty n(L)L^k dL \quad (3.22)$$

Los primeros cuatro momentos son de particular interés; se relacionan con el número total, la longitud, el área y el volumen de sólido por unidad de volumen de suspensión por:

- $N_T = \mu_0$
- $L_T = k_L \mu_1$
- $A_T = k_A \mu_2$
- $V_T = k_V \mu_3$

La ecuación (3.9) es una relación de distribución de número y tamaño. Otras distribuciones se pueden obtener de la siguiente manera, de la ecuación (3.4) y (3.9), el número de cristales,  $N$ , hasta el tamaño  $L$  viene dado por:

- $\mu_0$ : Momento Zero.

$$N = \int_0^L n dL = \int_0^L n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) dL = n_0 G\tau (1 - \exp(-\frac{L}{G\tau})) \quad \text{for } L \rightarrow \infty \therefore N_T = n_0 G\tau$$

- $\mu_2$ : Segundo momento da área superficial.

$$A = \beta \int_0^L n L^2 dL \quad \text{for } L \rightarrow \infty A_T = 2\beta n_0 \left(-\frac{L}{G\tau}\right)^3$$

- $\mu_3$ : Tercer momento da la masa.

$$M = \alpha \rho_c \int_0^L n L^3 dL \quad \text{for } L \rightarrow \infty M_T = 6\alpha \rho_c n_0 \left(-\frac{L}{G\tau}\right)^4$$

$\mu_k$	Significado
$\mu_0$	Fracción de la cama ocupada por sólidos.
$\mu_1$	Promedio de las fracciones en masa.
$\mu_2$	Promedio de la distancia al cuadrado de los valores posibles de la media.
$\mu_3$	Simetría de la distribución. (DTP)

### 3.3 CÁLCULO DEL MOMENTO POR CUADRATURA

En la cuadratura gaussiana, los puntos para la evaluación se eligen de una manera óptima en lugar de espaciada por igual. Los nodos  $x_1, x_2, \dots, x_n$  en el intervalo  $[a, b]$  y los coeficientes  $c_1, c_2, \dots, c_n$ , se eligen para minimizar el error esperado obtenido en la aproximación (Burden & Faires (2002)).

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{i=1}^n c_i f(x_i) \quad (3.23)$$

Los coeficientes  $c_1, c_2, \dots, c_n$  en la fórmula de aproximación son arbitrarios, y los nodos  $x_1, x_2, \dots, x_n$  están restringidos solo por el hecho de que deben estar en  $[a, b]$ , el intervalo de integración. Esto nos da  $2n$  parámetros para elegir. Si los coeficientes de un polinomio se consideran parámetros, la clase de polinomios de grado como máximo  $2n - 1$  también contiene  $2n$  parámetros. Esta, entonces, es la clase más grande de polinomios para los que es razonable esperar que una fórmula sea exacta. Con la elección adecuada de los valores y las constantes, se puede obtener la exactitud de este conjunto.

La aproximación en cuadratura por el momento  $m$  del pedido  $k$  es (Golub & Meurant (2009)):

$$\mu_k = \int_0^{+\infty} f(x)x^k dx \approx \sum_{i=1}^N n_i L_i^k \Delta L_i \quad (3.24)$$

Usando la cuadratura gaussiana para el intervalo de integración  $[-1, 1]$ , por lo tanto

$$\int_{-1}^1 F(t)dt = A_0 F(t_0) + A_1 F(t_1) + \dots + A_n F(t_n) \quad (3.25)$$

Donde los coeficientes  $A_i$  y los puntos  $t_i$  para  $i = 0, 1, 2, \dots, n$  debe determinarse de tal manera que obtenga la mejor precisión posible. Para  $n = 2$  en el intervalo  $[-1, 1]$  donde existen las raíces de los polinomios de Legendre, el polinomio de grado máximo sería  $2(2) - 1 = 3$  tal que:

$$\int (a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3)dx = a_0 \int dx + a_1 \int xdx + a_2 \int x^2dx + a_3 \int x^3dx \quad (3.26)$$

Usamos las raíces para  $n = 2$  del polinomio de Legendre que son  $x_1 = -\sqrt{3}/3$  y  $x_2 = \sqrt{3}/3$ . Los pesos del cuadrado  $A_i$  se estiman resolviendo el sistema lineal obtenido imponiendo las condiciones de precisión  $n$ , es decir, el sistema lineal:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ x_1 & x_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} A_0 \\ A_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Resolviendo el sistema tenemos a  $A_0 = A_1 = 1$  entonces

$$\int_{-1}^1 F(t)dt = A_0F(t_0) + A_1F(t_1) = F(t_0) + F(t_1) \quad (3.28)$$

Lo siguiente que tenemos que hacer es cambiar la variable, para poder trabajar en el intervalo  $[-1, 1]$  es decir

$$x = \left[ \frac{(b-a)t + b + a}{2} \right] = \frac{(L_2 - L_1)t + L_2 + L_1}{2} \quad (3.29)$$

$$dx = \left[ \frac{(b-a)}{2} \right] = \frac{(L_2 - L_1)}{2} \quad (3.30)$$

donde  $t =$  raíces del polinomio de Legendre, que se desarrolla a través de la siguiente expresión:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n]$$

### 3.4 PROPUESTA DE SOLUCIÓN Y DESARROLLO.

$$\mu_k = \int_{L_1}^{L_2} nL^k dL \approx \sum_{i=1}^N n_i L_i^k \Delta L_i \quad (3.31)$$

Con el cambio de variables, tenemos:

$$\mu_k = n \int_{L_1}^{L_2} L^k dL \approx \left[ \frac{(L_2 - L_1)t + L_2 + L_1}{2} \right]^k \left[ \frac{(L_2 - L_1)}{2} \right] dt \quad (3.32)$$

$$I_k = n \left[ \frac{(L_2 - L_1)(-\frac{\sqrt{3}}{3}) + L_2 + L_1}{2} \right]^k dt + n \left[ \frac{(L_2 - L_1)(\frac{\sqrt{3}}{3}) + L_2 + L_1}{2} \right]^k dt \quad (3.33)$$

donde:

$$dt = \left[ \frac{(L_2 - L_1)}{2} \right]$$

$I_k$  = Solución de la integral para los momentos.

Usamos la solución propuesta para los momentos, para determinar la tasa de crecimiento con los momentos  $\mu_2$  y  $\mu_3$  a través de la siguiente relación:

$$G = \frac{\mu_3}{3\mu_2\tau} \quad (3.34)$$

Donde  $\tau$  representa el tiempo de residencia.

### 3.5 MODELO DE CONTROL EXPERIMENTAL PARA EL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN DE LA SAL GLAUBER

Una vez que se determina el parámetro del proceso que me permite modificar la tasa de crecimiento en el proceso de cristalización, se propone un método de control para dado un tiempo de residencia ( $\tau$ ), poder obtener una distribución de tamaño de partícula deseada (DTP), de acuerdo con el siguiente procedimiento:

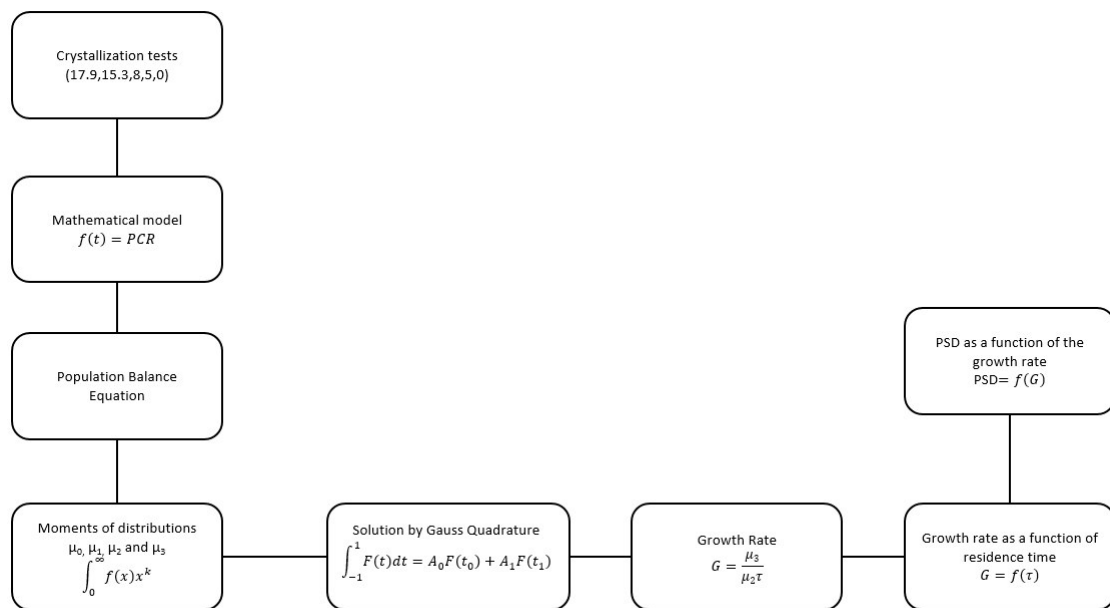


Figura 3.3: Diagrama de flujo para determinar la distribución del tamaño de partícula

Para una distribución de tamaño de partícula (DTP) deseada, los momentos ( $\mu_k$ ,  $k = 0, 1, \dots, 3$ ) se obtienen al resolver la ecuación de balance de población y con lo siguiente la relación se usa  $G = \frac{\mu_3}{3\mu_2\tau}$ .

De los resultados de las pruebas de cristalización a diferentes tiempos de residencia para cada una de las temperaturas seleccionadas (18, 15 y 8 ° C) obtenemos la tasa de crecimiento. Los tiempos de residencia se seleccionan en función de las flexibilidades de alimentación de salmuera al proceso, se selecciona un tiempo de residencia adicional muy grande para determinar el efecto en la distribución del tamaño de partícula, se grafican el tiempo de residencia y la tasa de crecimiento, se obtienen 6 puntos.

Luego usamos el polinomio de Lagrange cada 3 puntos (es decir 2 polinomios para los puntos obtenidos en las pruebas) para determinar la tasa de crecimiento a diferentes tiempos de residencia. Como se muestra en la figura (4.1)

$$P_n = y_0 L_{n,0}(X) + y_1 L_{n,1}(X) + \dots y_n L_{n,n}(X) \quad (3.35)$$

Burden & Faires (2002) Donde  $L_{n,k}$  es:

$$L_{n,k} = \prod_{i=0, i \neq k}^n \frac{x - x_i}{x_k - x_i} \quad (3.36)$$

$$y_n = G, m/s \quad (Tasa \ de \ crecimiento) \quad para \quad (n = 1, 2, \dots, 6) \quad (3.37)$$

Y así, podemos determinar la tasa de crecimiento, dado un tiempo de residencia contenido en el intervalo de la tasa de crecimiento, como se muestra en la siguiente tabla:

$L_i(X)$	polinomio de interpolación de lagrange	$\tau$ , (h)	G, (m/s)
$L_0(X)$	66	1.5	3.17E-08
$L_1(X)$	-143	2.0	2.52E-08
$L_2(X)$	78	2.5	1.83E-08
$L_0(X)$	0	3.0	1.63E-08
$L_1(X)$	0	3.5	1.52E-08
$L_2(X)$	1	8.0	6.20E-09

Tabla 3.3: Polinomio de Lagrange para determinar la tasa de crecimiento en función del tiempo de residencia

Utilizamos los mismos criterios (polinomio de interpolación) para la velocidad de nucleación. Al relacionar la  $D_{50}$  (tamaño de partícula) con la tasa de crecimiento de los cristales y ajustar los valores con splines cúbicos, podemos inferir con el valor de  $G$  interpolado por Lagrange en el gráfico (4.1) para obtener el tamaño de cristal deseado en función del tiempo de residencia seleccionado.

Con los seis datos de tasa de crecimiento obtenidos en las pruebas y con el polinomio de interpolación de Larange, mapeamos el valor de  $G$  para un tiempo de residencia estimado, esto nos permite seleccionar el polinomio 1 o 2 de la interpolación cúbica (4.3). Y así determinar el tamaño de partícula para ese valor de tiempo de residencia considerado. Con la tasa de crecimiento obtenida dado cualquier tiempo de residencia entre el intervalo de tiempo en las pruebas de cristalización, podemos crear condiciones lógicas para seleccionar qué polinomio cúbico usar para determinar el tamaño de partícula, dado un tiempo de residencia, de acuerdo con lo siguiente:

Se generan dos polinomios de interpolación  $P_{1,2}$  en los datos de tasa de crecimiento y tiempo de residencia, ahora seleccionamos un valor de tiempo de residencia ( $\tau$ ) que está en el intervalo de tiempo considerado en las pruebas y, por lo tanto, obtenemos una tasa de crecimiento de  $G$ . Con la tasa de crecimiento obtenida a través de la interpolación, evaluamos en qué parte del intervalo, se encuentra este valor de  $G$ , para esto el intervalo se divide en nodos, cada 2 nodos se evalúa si el valor de  $G$  pertenece a ese intervalo, si esto sucede se coloca la etiqueta de “ Verdadero ”, al momento de aparecer esta etiqueta, colocamos el número 1 en la celda contigua, si aparece este valor, mapeamos los coeficientes de las splines cúbicos que relacionan los  $D_{50}$  con la tasa de crecimiento  $G$ , como se muestra en la siguiente tabla:

$D_{50}\mu m$	Spline (V/F)		Condición	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$
666.64	if $y_0 \leq P_n \leq y_1$ ,	Falso	0	0	0	0	0
725.89	if $y_1 \leq P_n \leq y_2$ ,	Falso	0	0	0	0	0
787.84	if $y_2 \leq P_n \leq y_3$ ,	True	1	$a_1$	$b_1$	$c_1$	$d_1$
...	...		...	...	...	...	...

Tabla 3.4: Condición lógica para mapear los coeficientes de polinomios cúbicos

A continuación se muestra el modelo matemático de splines cúbicos para la velocidad de crecimiento y el  $D_{50}$ . Este modelo matemático es el que se mapea en la tabla (3.4). Utilizamos splines cúbicos como herramienta de interpolación debido a la distribución de puntos entre la tasa de crecimiento y los  $D_{50}$  que se muestran en la figura (4.3)



$$\begin{pmatrix} D50_{G1} \\ D50_{G2} \\ D50_{G2} \\ D50_{G3} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \\ d_1 \\ a_2 \\ b_2 \\ c_2 \\ d_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} G_1^3 & G_1^2 & G_1^1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ G_2^3 & G_2^2 & G_2^1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_2^3 & G_2^2 & G_2^1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_3^3 & G_3^2 & G_3^1 & 1 \\ 3G_2^2 & 2G_2^1 & 1 & 0 & -3G_2^2 & -2G_1^1 & -1 & 0 \\ 6G_2^1 & 2 & 0 & 0 & -6G_2^1 & 2 & 0 & 0 \\ 6G_1^1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6G_3^1 & 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

Obtuvimos valores similares para las temperaturas de 18 y 5 °C, lo que indica que el parámetro del proceso que debemos manipular es el tiempo de residencia, este parámetro es fácil de manipular ya que los cristalizadores son de un volumen constante, por lo que moviendo el flujo de alimentación podemos influir en esta variable a nuestra conveniencia. Antes de poder realizar estos cambios es necesario determinar con las condiciones actuales de proceso cuál es el valor de  $G$  (tasa de crecimiento), después debemos determinar al menos otros 2 puntos de  $G$ , estos puntos deben estar al final de la condición actual (arriba y abajo), para poder aplicar los polinomios de interpolación y los criterios de selección del coeficiente para dado un  $\tau$  obtener una  $D_{50}$ . Esto puede ingresarse en el control de proceso distribuido y de esta manera determinar los valores óptimos de  $D_{50}$ , así como el modelo matemático que determina la cantidad de sal de glauber precipitada en función de la temperatura (splines cúbicos).

---

## CAPÍTULO 4

# RESULTADOS

---

Las pruebas realizadas son las siguientes; Primero, la salmuera virgen se enfría a 18, 15 y 8 °C (Valores de temperatura reportados en tablas críticas internacionales Garrett (2001)) y 6 tiempos de residencia diferentes:

- 1 h y 30 minutos
- 2 h y 00 minutos
- 2 h y 30 minutos
- 3 h y 00 minutos
- 3 h y 30 minutos
- 8 h y 00 minutos

Lo que podemos apreciar en la figura 4.1, es que las menciones de la literatura se cumplen (Mullin (2001)), es decir, en tiempos de residencia altos la tasa de crecimiento disminuye, esto se puede explicar de la siguiente manera:

La condición pura de supersaturación o sobreenfriamiento no es suficiente para hacer que un sistema comience a cristalizar. Antes de que se desarrollen los cristales, deben existir en la solución varios cuerpos sólidos pequeños, embriones, núcleos o semillas, que actúan como centros de cristalización. La nucleación puede ocurrir espontáneamente o puede ser inducida artificialmente, sin embargo, no siempre es posible decidir si un sistema se ha nucleado por sí solo, o si lo ha hecho a través de la influencia de algún estímulo externo, tan pronto como un núcleo estable se ha formado en un sistema sobresaturado, comienzan a crecer a un tamaño visible.

Las teorías de difusión asumen que la materia se deposita continuamente en un lado del cristal a una tasa proporcional a la diferencia en la concentración entre el punto de deposición y la masa de solución de la solución, debido a que se logra un equilibrio termodinámico ya que la concentración entre la solución y los cristales se formó disminuye, la tasa de crecimiento también disminuye.

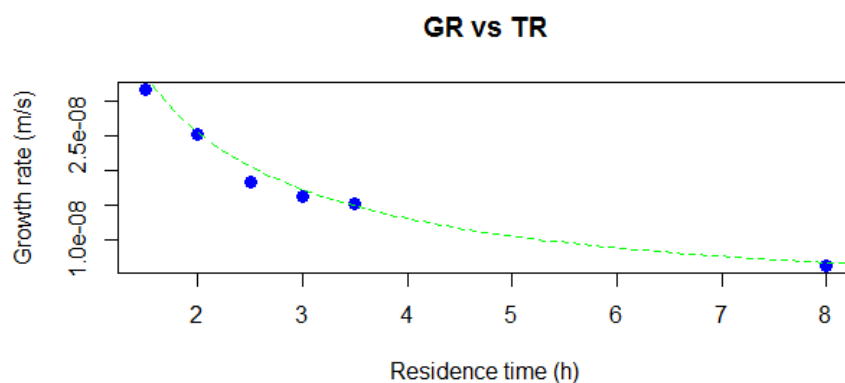


Figura 4.1: Tiempo de residencia vs tasa de crecimiento

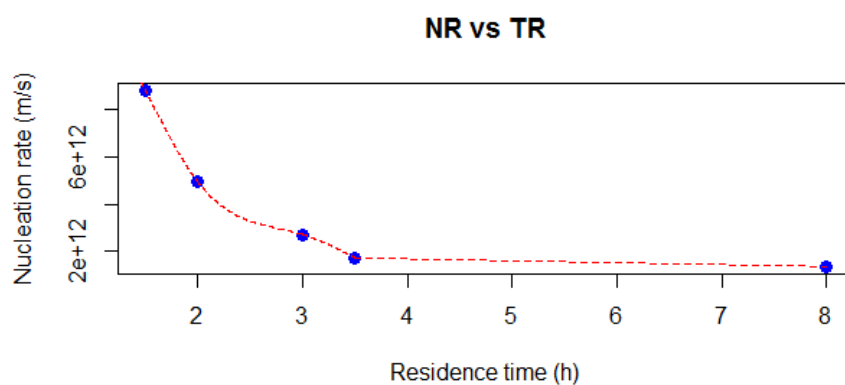


Figura 4.2: Tiempo de residencia vs tasa de Nucleación

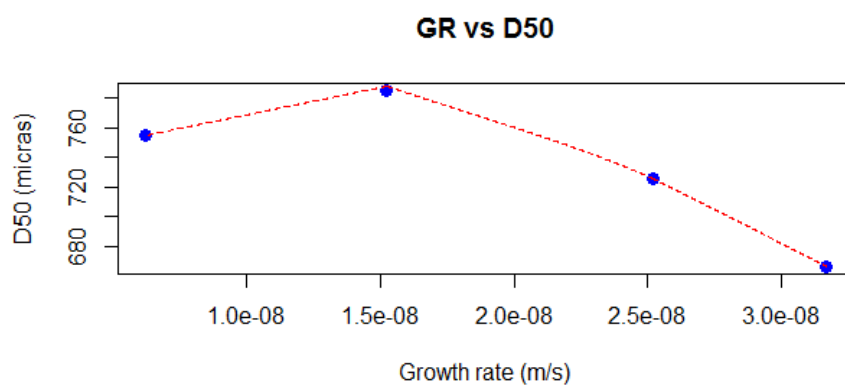


Figura 4.3: Tiempo de residencia vs D50

---

## CAPÍTULO 5

# CONCLUSIONES

---

A través del desarrollo de este trabajo es posible establecer una metodología a través de herramientas matemáticas que permitan el control de la distribución del tamaño de partícula (DTP) en función de una variable de proceso, en este caso es el tiempo de residencia, esta variable se controla fácilmente, Dado que los cristalizadores son de volumen constante, la manera de afectar el tiempo de residencia es mediante la manipulación del flujo volumétrico de salmuera.

También se establece cuál es el modelo de predicción matemática que mejor predice la cristalización en función de la temperatura, es importante mencionar que esta herramienta ya estaba programada en el proceso de cristalización y sirve como parámetro para determinar la tasa de crecimiento.

La lógica de control para determinar la distribución de tamaño de partícula (DTP) se puede programar en el sistema de control distribuido para el proceso a nivel industrial y que este control se realice en línea, para llevar a cabo la aplicación, se necesita la medición del tamaño de partícula en el proceso.

---

## APÉNDICE A

# ALGORITMO DE DIFERENCIA DE PRODUCTO (PD)

---

**Resumen:** El algoritmo de diferencia de producto (PDA) fue introducido por Gordon (1968). Presentaremos este algoritmo y demostraremos su corrección. El algoritmo transforma una secuencia de momentos en coeficientes de una fracción continua. Estos coeficientes se pueden usar para calcular los pesos y las abscisas mediante un problema de valor propio correspondiente.

*“Si he visto más lejos es porque estoy sentado sobre los hombros de gigantes.”*

### A.1 INTRODUCTION

El procedimiento utilizado para calcular los pesos ( $w_i$ ) y las abscisas ( $L_i$ ) de los momentos se basa en el algoritmo PD. El primer paso es la construcción de una matriz  $\mathbf{P}$  con componentes  $P_{i,j}$  a partir de los momentos, los componentes de la primera columna de  $\mathbf{P}$  son

$$P_{i,1} = \delta_{i,1}, \quad i \in 1, \dots, 2\mathbf{N} + 1, \quad (\text{A.1})$$

donde  $\delta_{i,1}$  es el delta de Kronecker. Los componentes en la segunda columna de  $\mathbf{P}$  son

$$P_{i,2} = (-1)^{i-1} m_{i-1} \quad i \in 1, \dots, 2\mathbf{N} + 1 \quad (\text{A.2})$$

Dado que los pesos finales se pueden corregir multiplicando por el verdadero  $m_0$ , los cálculos se pueden hacer asumiendo una distribución normalizada (es decir,  $m_0 = 1$ ). Luego los componentes restantes se encuentran a partir del algoritmo PD:

$$P_{i,j} = P_{1,j-1}P_{i+1,j-2} - P_{i,j-2}P_{i+1,j-1}, \quad j \in 3, \dots, 2\mathbf{N} + 1 \quad i \in 1, \dots, 2\mathbf{N} + 2 - j \quad (\text{A.3})$$

si, por ejemplo,  $\mathbf{N} = 2$  entonces  $\mathbf{P}$  se convierte en

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & m_1 & m_2 - m_1^2 & m_3 m_1 - m_2^2 \\ 0 & -m_1 & -m_2 & -m_3 + m_2 m_1 & 0 \\ 0 & m_2 & m_3 & 0 & 0 \\ 0 & -m_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Se generan los coeficientes de la fracción continua  $(\alpha_{i,1})$  estableciendo el primer elemento igual a cero ( $\alpha_1 = 0$ ), y calculando los demás según la siguiente relación recursiva:

$$\alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_1 P_{1,i-1}}, \quad i \in 2, \dots, 2\mathbf{N} \quad (\text{A.5})$$

Una matriz tridiagonal simétrica se obtiene a partir de sumas y productos de  $\alpha_i$ :

$$a_i = \alpha_{2i} + \alpha_{2i-1}, \quad i \in 1, \dots, 2\mathbf{N} - 1 \quad (\text{A.6})$$

y

$$b_i = -\sqrt{\alpha_{2i+1} + \alpha_{2i-1}}, \quad i \in 1, \dots, 2\mathbf{N} - 2 \quad (\text{A.7})$$

donde  $a_i$  y  $b_i$  son, respectivamente, la diagonal y la co-diagonal de la matriz de Jacobi Press & Teukolsky (1990).

$$\mathbf{P}_3 = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1 & a_2 & b_2 \\ & b_2 & a_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Una vez que se determina la matriz tridiagonal, la generación de los pesos y las abscisas se realiza a través de sus valores propios y vectores propios. De hecho, los valores propios son las abscisas y los pesos se pueden encontrar de la siguiente manera:

$$w_j = m_0 v_{j1}^2 \quad (\text{A.9})$$

donde  $v_{j1}$  es el primer componente del  $j$ th eigenvector  $\mathbf{v}_j$ .

# BIBLIOGRAFÍA

---

- Barrett, JC, & Webb, NA. 1998. A comparison of some approximate methods for solving the aerosol general dynamic equation. *Journal of Aerosol Science*, **29**(1-2), 31–39.
- Briesen, Heiko. 2006. Simulation of crystal size and shape by means of a reduced two-dimensional population balance model. *Chemical Engineering Science*, **61**(1), 104–112.
- Burden, Richard L, & Faires, J Douglas. 2002. *Análisis numérico*. Thomson Learning,.
- Falola, Akinola, Borissova, Antonia, & Wang, Xue Zhong. 2013. Extended method of moment for general population balance models including size dependent growth rate, aggregation and breakage kernels. *Computers & Chemical Engineering*, **56**, 1–11.
- Garrett, Donald E. 2001. *Sodium sulfate: handbook of deposits, processing, & use*. Elsevier.
- Gelbard, Fred, & Seinfeld, John H. 1978. Numerical solution of the dynamic equation for particulate systems. *Journal of Computational Physics*, **28**(3), 357–375.
- Golub, Gene H, & Meurant, Gérard. 2009. *Matrices, moments and quadrature with applications*. Vol. 30. Princeton University Press.
- Gordon, Roy G. 1968. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, **9**(5), 655–663.
- Hulburt, HM, & Akiyama, Tetsuo. 1969. Liouville equations for agglomeration and dispersion processes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **8**(2), 319–324.
- Hulburt, Ho M, & Katz, Stanley. 1964. Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. *Chemical engineering science*, **19**(8), 555–574.
- Liou, Jia-Jer, Srienc, Friedrich, & Fredrickson, AG. 1997. Solutions of population balance models based on a successive generations approach. *Chemical Engineering Science*, **52**(9), 1529–1540.

- Marchisio, Daniele L, & Fox, Rodney O. 2005. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. *Journal of Aerosol Science*, **36**(1), 43–73.
- Marchisio, Daniele L, Vigil, R Dennis, & Fox, Rodney O. 2003. Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation–breakage problems. *Chemical Engineering Science*, **58**(15), 3337–3351.
- McGrady, ED. 1987. ED McGrady and RM Ziff, Phys. Rev. Lett. 58, 892 (1987). *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 892.
- McGraw, Robert. 1997. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science and Technology*, **27**(2), 255–265.
- Mullin, John William. 2001. *Crystallization*. Elsevier.
- Nicmanis, M, & Hounslow, MJ. 1998. Finite-element methods for steady-state population balance equations. *AIChE Journal*, **44**(10), 2258–2272.
- Press, William H, & Teukolsky, Saul A. 1990. Orthogonal polynomials and Gaussian quadrature with nonclassical weight functions. *Computers in physics*, **4**(4), 423–426.
- Ramkrishna, D. 1971. Solution of population balance equations. *Chemical Engineering Science*, **26**(7), 1134–1136.
- Ramkrishna, Doraiswami. 1985. The status of population balances. *Reviews in chemical engineering*, **3**(1), 49–95.
- Ramkrishna, Doraiswami. 2000. *Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering*. Elsevier.
- Ramkrishna, Doraiswami, & Amundson, Neal Russell. 1985. *Linear operator methods in chemical engineering with applications to transport and chemical reaction systems*. Prentice Hall.
- Randolph, Alan D, & Larson, Maurice A. 1988. *Theory of particulate process: analysis and techniques of continuous crystallization*. Academic Press.
- Rawlings, James B, Witkowski, Walter R, & Eaton, John W. 1992. Modelling and control of crystallizers. *Powder technology*, **69**(1), 3–9.
- Rosner, Daniel E, & Pyykönen, Jouni J. 2002. Bivariate moment simulation of coagulating and sintering nanoparticles in flames. *AIChE Journal*, **48**(3), 476–491.



- Sanyal, Jay, Marchisio, Daniele L, Fox, Rodney O, & Dhanasekharan, Kumar. 2005. On the comparison between population balance models for CFD simulation of bubble columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(14), 5063–5072.
- Smith, Matthew, & Matsoukas, Themis. 1998. Constant-number Monte Carlo simulation of population balances. *Chemical Engineering Science*, **53**(9), 1777–1786.
- Smoluchowski, MV. 1917. MV Smoluchowski, Z. Phys. Chem. 92, 215 (1917). *Z. Phys. Chem.*, **92**, 215.
- Subramanian, Ganesan, & Ramkrishna, Doraiswami. 1971. On the solution of statistical models of cell populations. *Mathematical Biosciences*, **10**(1-2), 1–23.
- Wright, Douglas L, McGraw, Robert, & Rosner, Daniel E. 2001. Bivariate extension of the quadrature method of moments for modeling simultaneous coagulation and sintering of particle populations. *Journal of colloid and interface science*, **236**(2), 242–251.
- Zill, Dennis G, Cullen, Michael R, Hernández, Ana Elizabeth García, & López, Ernesto Filio. 2002. *Ecuaciones diferenciales con problemas de valores en la frontera*. Thomson.

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

3.1. Diagrama de problemas a resolver . . . . .	40
3.2. Temperture vs PCR(Potencial de cristalización g/L) . . . . .	41
3.3. Diagrama de flujo para determinar la distribución del tamaño de partícula	52
4.1. Tiempo de residencia vs tasa de crecimiento . . . . .	57
4.2. Tiempo de residencia vs tasa de Nucleación . . . . .	57
4.3. Tiempo de residencia vs D50 . . . . .	57

# ÍNDICE DE TABLAS

---

3.1. Valores de potencial de cristalización obtenidos de los modelos matemáticos vs valores de PCR (g / L) obtenidos en las pruebas . . . . .	41
3.2. Diferencias entre el valor real y lo predicho por el modelo matemático, donde ( $\Delta m$ = Diferencia en peso). . . . .	43
3.3. Polinomio de Lagrange para determinar la tasa de crecimiento en función del tiempo de residencia . . . . .	53
3.4. Condición lógica para mapear los coeficientes de polinomios cúbicos . . . .	54

# AUTOBIOGRAFÍA

---

Carlos Enrique Destenave Rodríguez

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias  
con Orientación en Matemáticas

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad

tesis:

## ECUACIONES DE BALANCE POBLACIONAL APLICADAS EN LA CRISTALIZACIÓN DE LA SAL GLAUBER

1. Ingeniero Químico egresado del Instituto Tecnológico de la Laguna.
2. Green Belt con certificación del CIMAT.
3. Premio Nacional de Liderazgo Ambiental (Coparmex) proyecto “ Optimización de Vapor de Media” Planta Sulfato de Sodio.
4. Segundo lugar en el foro Workshop-Coloquio Industria 4.0, Perspectiva Universitaria: Visión y Futuro con trabajo en materia de manufactura avanzada: “ Optimización del proceso de cristalización (termocompresión y desempeño del proceso)”.
5. Participación en el ESCO 2018 en Pilsen, Republica Checa con el trabajo “Growth of Crystals in Adiabatic Crystallizers Depending on the Characteristics of the Raw Material”
6. Artículo “Mathematical analysis to optimize crystal growth ” publicado en la revista Advances in Computational Mathematics, (), 1-14, Rodriguez, C.D., Morales-Castillo, J., Cantú-González, J.R. et al. Adv Comput Math (2019).
7. Investigador “ A ” en el CIDT (Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico)