



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)

**DISEÑO, OPERACIÓN Y CONTROL DE
REACTORES DE POLIMERIZACIÓN
EN EMULSIÓN**

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**
P R E S E N T A :
FERNANDO GUILLERMO ZALDO GARCÍA



MÉXICO, D.F.

2004

m.339762



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo agradecer al Dr. Eduardo Nahmad Achar, en su calidad de Director del Centro de Investigación en Polímeros (CIP) en ese entonces (1998), por haberme otorgado las facilidades y la motivación para emprender mis estudios a nivel doctorado. También deseo agradecer a la Quím. Adela Reyes Rodríguez, Directora actual del CIP, por su apoyo y facilidades para concluir esta tesis.

Buena parte del éxito logrado en este trabajo se debió a la asesoría que me brindó mi director de tesis, el Dr. Jesús Álvarez Calderón, quien además siempre ha sido para mí un ejemplo de calidad académica de alto nivel. Le agradezco también el haber sido una parte importante dentro de mi formación académica y como investigador.

A los señores miembros de mi Comité Tutorial, Dr. Leonardo Ríos Guerrero y Dr. Enrique Saldivar Guerra, les agradezco el haber dado seguimiento al desarrollo de mi trabajo de tesis y por sus siempre agudas críticas y enriquecedoras discusiones que me permitieron mejorar la calidad de mi investigación.

Deseo también agradecer a los señores miembros del jurado, Dr. Roberto Olayo González, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dr. Francisco López Serrano Ramos, Dr. Enrique Saldivar Guerra, Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Dr. Jesús Gracia Fadrique y Dr. Javier Revilla Vázquez, por sus comentarios y críticas constructivas durante la revisión de esta tesis.

También agradezco al Dr. Salvador Padilla Lares, por aquellas jornadas interminables de discusión sobre el tema de los reactores de polimerización, y a mis colegas del Área de Ingeniería Básica del CIP, la Dra. María Teresa López Arenas, la Dra. Isabel Sáenz de Buruaga Yurramendi, y en especial al M. en I. Mauricio Hernández García, por permitirme emplear la información experimental generada en su tesis de maestría para propósitos de validación de la técnica de estimación calorimétrica

desarrollada en este trabajo de investigación. Asimismo, a la Lic. Martha Carmona Flores, bibliotecaria del CIP, por su constante y eficiente apoyo bibliográfico.

También deseo expresar mi gratitud a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron a hacer de esta tesis una realidad, como a mis hermanos Adriana y Alejandro, y muy especialmente, a mis padres Yolanda y Fernando, a quienes les debo todo lo que soy.

De igual manera, agradezco a mi esposa Ana Karina, ya que sin su constante apoyo, paciencia y cariño, no hubiera sido posible concluir este trabajo.

Finalmente, agradezco a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, con quien siempre estaré en deuda.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: FERNANDO GUILLERMO ZALDO GARCÍA

FECHA: 6/ENE/2005

FIRMA: 

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a la memoria de mis abuelos,

Concepción Hernández de Zaldo

y

Guillermo Jorge Zaldo Lovillo

RESUMEN

En esta tesis se aborda, dentro de un marco de control constructivo no lineal, el problema de diseñar conjuntamente el equipo, la política de operación y el controlador para un reactor semicontinuo de polimerización en emulsión. Este enfoque permite obtener una estructura de control en cascada que se caracteriza por su gran robustez -identificando el comportamiento límite alcanzable a lazo cerrado- y la construcción de un controlador calorimétrico. El diseño del equipo y de la operación del reactor se obtiene mediante la novedosa técnica recursiva de inversión de sistemas dinámicos a la luz de consideraciones de seguridad, productividad y calidad de producto. El controlador calorimétrico da seguimiento a trayectorias prescritas de temperatura del reactor y contenido de monómero sin reaccionar mediante la manipulación de las velocidades de adición del monómero al reactor y de intercambio de calor.

Como ejemplo de aplicación, mediante simulaciones numéricas, se ha considerado el caso de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo en un reactor a escala industrial.

ABSTRACT

The problem of jointly designing the equipment, the operation policy, and the calorimetric controller of a semibatch emulsion polymerization reactor is addressed within a nonlinear constructive control framework. A backstepping approach yields a passive cascade control structure, identifying the attainable closed-loop behavior, and the construction of a calorimetric controller. The equipment and operation design is obtained from a recursive dynamic inversion in the light of safety, productivity, and quality considerations. The calorimetric controller tracks a prescribed temperature-free monomer profile by manipulating the heat exchange and monomer addition rates.

The polymerization of vinyl acetate in an industrial size reactor is considered as an application example with numerical simulations.

ÍNDICE

	Página
Capítulo I. Los Problemas de Operación y Control en Reactores de Polimerización en Emulsión	1
I.1. Introducción	1
I.2. Reseña crítica del estado del arte en el problema de control de reactores de polimerización en emulsión	7
I.3. Justificación, objetivos y alcances de la presente investigación	10
I.4. Bibliografía	12
Capítulo II. Formulación del Problema de Diseño Conjunto Equipo-Operación-Control	15
II.1. El reactor de homopolimerización	15
II.2. Formulación del problema	20
II.3. Bibliografía	24
Capítulo III. Diseño de la Operación Nominal del Reactor	26
III.1. Panorama general sobre la problemática del diseño integral proceso-equipo-control	26
III.2. El problema de diseño proceso-control	30
III.3. Diseño de la operación nominal	33
III.3.1. Metodología para el diseño del proceso-control	33
III.3.2. La elección de las salidas	34
III.3.3. Inversión dinámica	36
III.3.4. Controlador con retroalimentación de estados	39
III.3.5. Operación nominal del reactor	40
III.3.6. Especificación básica de la configuración de control	52
III.3.7. Comentarios finales	52

III.4. Conclusiones	53
III.5. Bibliografía	55
Capítulo IV. Estimación Calorimétrica	58
IV.1. Motivación	58
IV.2. Estado del arte en estimación calorimétrica	59
IV.3. Planteamiento del problema de estimación	63
IV.4. El estimador calorimétrico	66
IV.4.1. Resolubilidad del problema de estimación	68
IV.4.2. Construcción del estimador y sintonización	70
IV.4.3. Convergencia del estimador	73
IV.4.4. Efecto de la dinámica térmica no modelada	75
IV.4.5. Implementación y funcionamiento del estimador	77
IV.4.6. Comentarios finales	78
IV.5. Validación experimental	79
IV.5.1. Esquema experimental y corridas de prueba	80
IV.5.2. Sintonización del estimador y análisis de su comportamiento	86
IV.5.3. Funcionamiento del estimador	93
IV.6. Conclusiones	97
IV.7. Bibliografía	99
Capítulo V. Control del Reactor	104
V.1. Perspectiva general del problema de control de reactores de polimerización en emulsión	104
V.2. Diseño del controlador con retroalimentación de salidas	107
V.3. Ejemplo de aplicación	111
V.4. Conclusiones	114
V.5. Bibliografía	115
Capítulo VI. Conclusiones y Recomendaciones	117

APÉNDICES

<i>Apéndice A</i>	<i>Modelo Cinético del Reactor de Homopolimerización en Emulsión</i>	A.1
	A.1. Descripción física del proceso de polimerización en emulsión	A.1
	A.2. Mecanismo cinético	A.6
	A.3. Estructura del modelo	A.10
	A.4. Aplicación de las ecuaciones del modelo	A.36
	A.5. Conclusiones	A.47
<i>Apéndice B</i>	<i>Herramientas de Dinámica y Control No Lineal</i>	B.1
<i>Apéndice C</i>	<i>Dinámica Térmica del Reactor de Polimerización</i>	C.1

CAPÍTULO I

LOS PROBLEMAS DE OPERACIÓN Y CONTROL EN REACTORES DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

I.1. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo de investigación forma parte de una serie de estudios llevados a cabo simultáneamente con el propósito de abordar las distintas facetas que constituyen el complejo problema de diseño conjunto equipo-operación-control de reactores de polimerización en emulsión, reconocido éste por su importancia no sólo en el medio académico sino también en la industria. En particular, en esta tesis el campo de acción y perspectiva para hacer frente a esta temática pertenece al ámbito de la ingeniería de reacciones de polimerización, y por tal motivo, todas aquellas herramientas y nociones de control teórico a emplear serán debidamente traducidas o adaptadas al lenguaje de ese campo, ya que su tratamiento matemático formal va más allá de los alcances y objetivos de este trabajo. Delimitado el enfoque de esta investigación, se comienza la tesis reseñando aspectos generales de la técnica de polimerización en emulsión y la problemática del control de los reactores donde se lleva a cabo este tipo de procesos.

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo en el cual uno o más monómeros se dispersan en una fase continua, normalmente agua, bajo agitación y en presencia de un tensoactivo (agente que imparte estabilidad a la dispersión), para posteriormente llevar a cabo la polimerización mediante un mecanismo de radicales libres generados a partir de la descomposición de un iniciador que por lo general es soluble en agua (Odián, 1991). El producto final, una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua, se conoce comúnmente con el nombre de *látex*. En la Figura I.1 se muestra un esquema de un sistema convencional de polimerización en emulsión.

INGREDIENTES TÍPICOS:

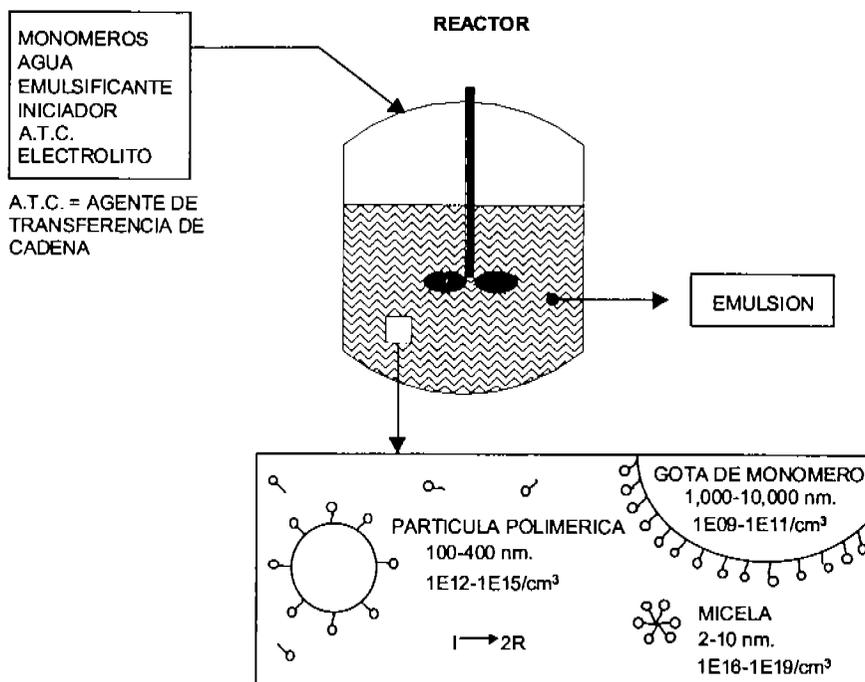


Figura I.1. Sistema Convencional de Polimerización en Emulsión.

La producción de polímeros sintéticos mediante esta técnica se remonta a los años de 1909 a 1915 en los laboratorios de la Farbenfabriken Bayer en Alemania, buscando una posible ruta para la obtención de hule sintético a partir de butadieno, aunque el gran uso comercial de emulsiones poliméricas se dio en los Estados Unidos durante el período de la segunda guerra mundial con la producción de polímeros basados en estireno-butadieno (Blackley, 1975). Desde entonces ha crecido enormemente el interés tanto industrial como científico por esta técnica.

A pesar de su gran complejidad y a diferencia de otros procesos de polimerización, la técnica en emulsión permite sintetizar polímeros de alto peso molecular a altas velocidades de reacción. Además, permite que exista una buena transferencia del calor generado como resultado de la relativamente baja viscosidad y por lo tanto se puede lograr un buen control de temperatura, no requiere del uso de solventes orgánicos inflamables y tóxicos, se logran conversiones muy altas, el peso molecular puede ser controlado mediante el uso de agentes de transferencia de cadena, ofrece la posibilidad de controlar la

microestructura de las cadenas poliméricas, etc. Por todo lo anterior, esta técnica constituye una manera muy atractiva de producir materiales poliméricos que encuentran un amplio rango de aplicaciones, como por ejemplo, en las industrias de recubrimientos, plásticos (tanto de escala masiva de producción –llamados también *commodities*–, como de ingeniería –conocidos también como *especialidades* –), tintas y adhesivos.

Aunque durante las tres últimas décadas se han hecho enormes esfuerzos para la elucidación de los complejos fenómenos físicos y químicos que gobiernan los varios mecanismos operativos en los sistemas de polimerización en emulsión, la realidad es que el proceso tiene aún algunas facetas no bien comprendidas (principalmente lo referente a los mecanismos de formación de las partículas de látex), y sin embargo, es cada vez más usado industrialmente. Como muchos otros procesos industriales, la polimerización en emulsión se ha desarrollado sobre bases que mantienen una buena dosis de empirismo, lo que hace que a menudo las condiciones bajo las cuales se procesan estos materiales no sean las más adecuadas.

Con la demanda de nuevos materiales como los polímeros funcionalizados, las nuevas tendencias hacia la producción con requerimientos cada vez más estrictos en cuanto a calidad, menos variabilidad, altas velocidades de producción, márgenes de flexibilidad y la disponibilidad de plataformas de automatización avanzadas, la ingeniería de reactores de polimerización en emulsión ha venido experimentando un gran cambio en los últimos años. En particular, por las necesidades del aparato industrial y por las potencialidades de mejora, las estrategias de operación y de control se han convertido en un objeto de investigación tanto en la academia como en la industria (MacGregor *et al.*, 1984; Congalidis & Richards, 1998); tal es el caso del presente trabajo de investigación.

Por la complejidad del problema y por su naturaleza, las estrategias de control que se están empezando a considerar son del tipo *basadas en un modelo*. Este enfoque es posible porque el área de modelado y simulación matemática en ingeniería de reactores de polimerización es un campo relativamente maduro y por ende, la operación y el control de reactores ofrece nuevas posibilidades para explotar los avances en tales disciplinas.

Por otro lado, tales estrategias de control son una manera de explotar las potencialidades – hasta ahora subutilizadas– de las plataformas de automatización que están disponibles en el mercado. Esto, junto con los aspectos que se discuten a continuación, motiva y justifica el tema de estudio de la presente tesis: *El diseño, la operación y el control de reactores de polimerización en emulsión.*

Conjuntando simultáneamente aspectos de diseño, operación y control, en este trabajo de investigación se abordará el problema de diseñar la operación de un reactor de homopolimerización en emulsión en donde se coordine la adición de monómero y la política de intercambio de calor con el objetivo de obtener un material que cumpla con determinadas especificaciones de diseño, bajo condiciones seguras de operación y respetando los márgenes de operabilidad de la planta. La manera como está organizada la tesis es la siguiente: En lo que resta de este capítulo se presenta, a manera de resumen y en el entendido de que posteriormente en cada capítulo se aportarán más detalles, una revisión genérica del estado del arte sobre la problemática del control de reactores de polimerización en emulsión así como una breve reseña sobre las estrategias de control desarrolladas hasta ahora para hacer frente a este problema, de tal suerte que una vez analizadas críticamente, permitan dar sustento a la justificación, objetivos y alcances del presente trabajo. En el *Capítulo II* se formula, dentro de un marco unificado, el problema conjunto de diseño del equipo, la política de operación y el control del reactor.

Posteriormente en el *Capítulo III*, haciendo uso de la novedosa técnica de inversión dinámica de sistemas no lineales, se presenta una metodología sistemática para diseñar de manera simultánea el equipo, la operación y el control de un reactor de homopolimerización en emulsión, cuya aplicación a un par de casos hipotéticos a escala industrial, en buena medida captura el comportamiento observado de una unidad real. Esta técnica también permite obtener el diseño del controlador *perfecto* con retroalimentación de estados (aquel cuyo desempeño representa el límite a alcanzar por cualquier controlador), que aunque físicamente no es implementable pues requiere del conocimiento en línea de los estados del reactor, constituye un paso metodológico para la construcción de cualquier controlador a implementar. Otra aportación importante de este capítulo es el diseño de la

operación del reactor, la cual puede verse, dentro del marco metodológico de este trabajo, como una trayectoria que evoluciona en el tiempo y que cumple con ciertas propiedades de estabilidad ante perturbaciones de diversa índole. Este diseño de la operación determina la evolución de las variables nominales, las cuales pueden servir como puntos de consigna (set-points) -cambiantes en el tiempo- a alcanzar o trayectorias a seguir por parte de un controlador (*e.g.*, la temperatura del reactor).

Ante la imposibilidad de conocer en línea los estados del reactor para propósitos de control se hace imprescindible una manera de estimarlos, para lo cual en el *Capítulo IV* se presenta una metodología completa para el diseño de un estimador cuya naturaleza calorimétrica permite obtener, a partir únicamente de mediciones de temperaturas y flujos, estimados en línea de las velocidades de generación e intercambio de calor, de donde se pueden obtener tanto la velocidad de polimerización como el coeficiente global de transferencia de calor (variables requeridas por el controlador con retroalimentación de estados). El capítulo finaliza mostrando la validación del esquema de estimación desarrollado mediante una serie de experimentos llevados a cabo en un reactor escala laboratorio en donde se comparan las predicciones del estimador con los valores obtenidos mediante la caracterización de muestras tomadas del reactor a diferentes tiempos usando diversas técnicas analíticas fuera de línea. En el *Capítulo V*, haciendo uso de una variante del principio de separación, se muestra cómo al combinar el controlador con retroalimentación de estados desarrollado en el *Capítulo III* con el estimador calorimétrico presentado en el *Capítulo IV*, se puede obtener un controlador accionado por mediciones de fácil implementación y sintonización, y cuya robustez queda de manifiesto mediante una serie de simulaciones mostradas para el mismo caso del reactor industrial de homopolimerización. En forma esquemática, esta interconexión se ilustra en la Figura I.2.

Finalmente en el *Capítulo VI*, aparecen las conclusiones generales de esta tesis así como una serie de recomendaciones a seguir en trabajos futuros sobre esta misma línea de investigación.

Dado que este trabajo de investigación conjunta diversas disciplinas (modelado de la cinética de polimerización en emulsión, ingeniería de reactores de polimerización, teoría de control, etc.), cada capítulo puede considerarse como autocontenido, en el sentido que incluye su propia descripción de las variables empleadas así como las referencias bibliográficas consultadas para su elaboración.

La tesis se complementa con un conjunto de apéndices en donde se muestra: el modelo cinético empleado para el diseño de la operación nominal del reactor (*Apéndice A*), una sección especializada sobre herramientas de dinámica y control no lineal (*Apéndice B*) y un material de apoyo para comprender mejor la dinámica térmica del reactor (*Apéndice C*). La interrelación de estos apéndices con el resto de la tesis quedará más clara en el transcurso del trabajo.

Estructura de Control Tipo Modelo Interno

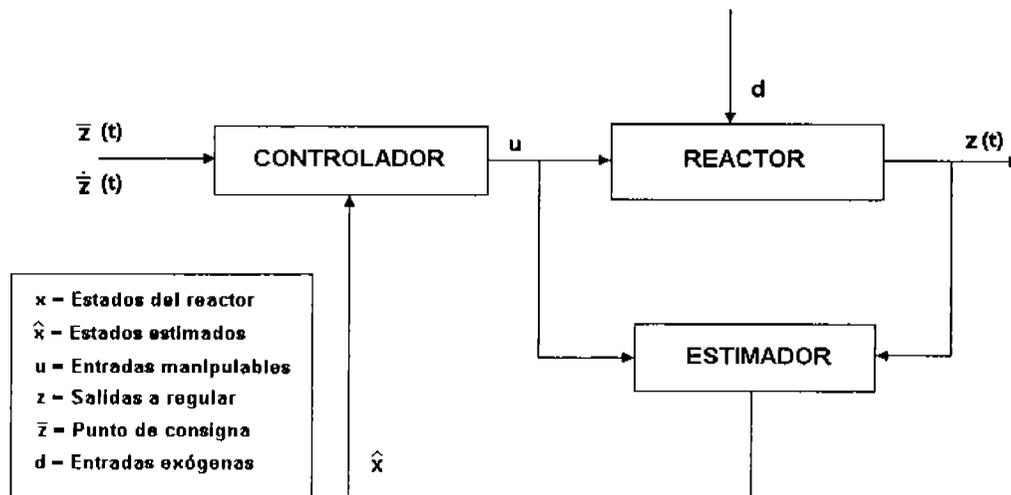


Figura I.2. Interconexión entre el controlador con retroalimentación de estados y el estimador calorimétrico.

I.2. RESEÑA CRÍTICA DEL ESTADO DEL ARTE EN EL PROBLEMA DE CONTROL DE REACTORES DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Dada la importancia industrial que reviste el poder controlar las propiedades de un polímero, no es de extrañarse que también el volumen de publicaciones científicas desde mediados de los años 60 se haya incrementado notoriamente. En la actualidad, muchas de las investigaciones han sido enfocadas a desarrollar métodos para controlar composición en copolímeros, algunas de ellas bajo condiciones isotérmicas (Hanna, 1957; Ray & Gall, 1969; Chiang *et al.*, 1977; Guyot *et al.*, 1981; Tirrel & Gromley, 1981; Johnson *et al.*, 1982; Ríos & Guillot, 1982; Arzamendi & Asua, 1989; Dimitratos, 1989; Arzamendi & Asua, 1990; Storti *et al.*, 1992; Van Doremale *et al.*, 1992), o bien en casos en donde se ha simulado reactores con capacidad limitada de transferencia de calor (Arzamendi & Asua, 1991; Vicente *et al.*, 2003). Además, los casos de estudio cada vez se hacen más acordes a los sistemas industriales en el sentido de que se analizan efectos que anteriormente no se contemplaban, como el empleo de monómeros grado técnico (Leiza *et al.*, 1993a), emulsificantes no iónicos y mezclas de no iónicos con aniónicos (Abad *et al.*, 1995), sistemas de iniciadores redox (Abad *et al.*, 1995), coloides protectores (Gilmore *et al.*, 1993; Abad *et al.*, 1995), etc., de forma tal que cada vez se ha ido requiriendo de herramientas matemáticas y computacionales más elaboradas para su implementación. También es importante mencionar que existe un gran interés en la actualidad por considerar factores que normalmente antes no se involucraban simultáneamente como los aspectos puramente químicos (composición, microestructura) con aspectos ingenieriles (transferencia de calor, agitación, etc.) (Arzamendi & Asua, 1991; Urretabizkaia *et al.*, 1993; Álvarez *et al.*, 1995), debido a que conjuntarlos conducía a problemas muy complicados de resolver y no se contaba con las herramientas adecuadas para lograrlo.

Sin embargo, en la implementación de todas estas políticas de control de composición a lazo abierto como trayectorias preprogramadas a través del tiempo de reacción existen dos inconvenientes. El primero se refiere a la incertidumbre inherente de los modelos determinísticos (aquellos en los que cada fenómeno está absolutamente predeterminado por alguna consideración física) empleados para generar tales políticas, ya que el control prealimentado depende fuertemente de la bondad del modelo. El segundo

inconveniente se refiere a aquellos aspectos que normalmente no pueden ser modelados con facilidad y precisión, como por ejemplo, impurezas de los monómeros, variaciones inesperadas en la temperatura del reactor y períodos de inhibición que pueden provocar que las políticas preprogramadas fallen. Por lo tanto, se necesita de un controlador con retroalimentación que emplee mediciones en línea para compensar el efecto de la *dinámica no modelada*, y de esta forma poder tener un proceso bien controlado. No es de extrañarse entonces que durante los últimos años se hayan reportado muchas estrategias a lazo cerrado (es decir, un lazo de control con retroalimentación) para control de composición en sistemas de polimerización en emulsión basadas en controladores con retroalimentación (Kravaris *et al.*, 1989; Dimitratos, 1989; Dimitratos *et al.*, 1989a, b; Kozub & MacGregor, 1992; Vega, 1993; Leiza *et al.*, 1993b; Urretabizkaia *et al.*, 1994; Canu *et al.*, 1994; Canegallo *et al.*, 1994; Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997; Saldívar & Ray, 1997; Asua, 2001).

Lo que se sabe ciertamente, al menos desde la perspectiva del marco conceptual en el que se pretende desarrollar esta tesis, es que, debido a los fuertes acoplamientos, los controles de composición y temperatura deben abordarse simultáneamente a fin de plantear y resolver el problema –crítico– de interacción. De hecho, la existencia de un fuerte acoplamiento cinético-térmico está bien documentada para el caso de los reactores de homopolimerización en emulsión (Álvarez *et al.*, 1995), llegando a ser tal su magnitud a medida que se reduce el tiempo de adición del monómero, que inclusive puede llegar a desestabilizar el sistema con sus consecuentes implicaciones en control. En otras palabras, el esquema de control a proponer debe diseñarse de forma tal que maneje o compense tales interacciones, las cuales se sabe de antemano que son altamente no lineales y cambiantes en el tiempo, dependiendo del punto particular en que se encuentre la evolución de la polimerización, la cual por cierto ocurre en una amplia región del espacio de estados del reactor. El problema de interacción es clásico en control (Ogunnaike & Ray, 1994; Padilla & Álvarez, 1997) y no existen maneras sistemáticas y mucho menos satisfactorias de resolverlo, aún en el caso de plantas con representación lineal. Es por tal razón que inclusive los procedimientos estándares de elaboración de homopolímeros a escala industrial, por lo general, no son llevados a cabo en reactores por lotes, pues el control de temperatura se vuelve extremadamente difícil, llegando incluso a la posibilidad de

ocurrencia de un disparo térmico. Esta es la razón por la cual es común en la práctica dosificar el (los) monómero(s) en forma tal que se pueda controlar la temperatura. Esto lleva a un problema complejo de adición sofisticada: la adición coordinada de (los) monómero(s), iniciador y de la manipulación del flujo del medio de calentamiento/enfriamiento que circula por la camisa del reactor.

Por otro lado, dado que el diseño del proceso-equipos afecta y es afectado por el diseño del control, es claro que debe existir una tendencia hacia la integración de procesos, en la que el problema unificado de diseño proceso-equipos-control, sea visualizado dentro de un marco no lineal requiriéndose de una herramienta metodológica dinámica también no lineal, rigurosa, sistemática y robusta, capaz de afrontar y resolver esta situación. Aunque en principio este problema unificado de diseño proceso-control podría ser tratado vía optimización directa (Biegler *et al.*, 1997), la gran dimensión del espacio de búsqueda de la solución podría ser demasiado engorrosa o inclusive dar lugar a que el problema sea prácticamente intratable.

De la reseña del estado del arte discutida anteriormente, se puede concluir que no existe una estrategia sistemática y fundamentada para abordar el problema unificado de diseño proceso-equipos-control, inclusive para el caso de los reactores de homopolimerización en emulsión, hecho que motiva el emprender esta investigación doctoral. El iniciar el estudio para el caso más simple y que corresponde al diseño de la operación nominal y el control de un reactor de homopolimerización en emulsión, permitirá que llegado el momento de aplicar la metodología desarrollada al caso del control de reactores de copolimerización, o en general de multipolimerización, ésta se vea como una extensión natural del caso del reactor de homopolimerización, motivo de esta tesis, previamente estudiado.

I.3. JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y ALCANCES DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN.

La Justificación:

La importancia que tiene este tipo de investigación queda patente con la gran cantidad de publicaciones que han aparecido durante la última década (Dimitratos *et al.*, 1994; Congalidis & Richards, 1998; así como las referencias ahí contenidas), donde a pesar de que las estrategias de control reportadas han sido obtenidas bajo marcos conceptuales y herramientas muy diferentes, se observa que llevan a políticas de operación similares, por lo que se conjetura que son sólo variaciones de una misma estrategia. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los diseños no están sólidamente fundamentados, son poco claros, complicados y además están desconectados unos con otros. Por lo tanto, de la revisión crítica del estado del arte en cuanto a las estrategias de control de reactores de polimerización en emulsión se concluye que aún existen ciertos aspectos no bien comprendidos o insuficientemente fundamentados que justifican una investigación estructurada, la cual exige un mejor y más cuantitativo entendimiento de cómo diseñar simultáneamente la operación nominal, su interrelación con el equipo y la especificación de un sistema básico de control.

Los Objetivos:

Específicamente, en este trabajo se pretende:

- i. Generar una metodología rigurosa, clara y unificante que permita abordar el problema de diseño conjunto equipo, política de operación y control en un reactor semicontinuo de polimerización en emulsión a escala industrial.
- ii. Obtener la especificación del sistema de control para el reactor, tanto convencional como avanzada (controlador-estimador).

Para cumplir con estos objetivos se requiere del empleo, en forma balanceada y complementaria, de las siguientes herramientas:

- Ingeniería de reactores de polimerización.
- Modelado y simulación de cinética de polimerización en emulsión.
- Diseño de equipo y factibilidad industrial.
- Diseño de técnicas de estimación calorimétrica.
- Dinámica y control no lineal.

Los Alcances:

- Entendimiento del problema y fundamentación rigurosa de su resolución.
- El poder explicar y entender, dentro de un marco común, los trabajos propuestos anteriormente por diversos investigadores.
- Criterios de modelado y robustez.
- Diseño de controladores retroalimentados.
- Diseño de estimadores (en particular de naturaleza calorimétrica).
- Criterios para el diseño de equipo y operación.

En concreto, en este proyecto de investigación doctoral se pretende diseñar simultáneamente y de manera rigurosa, dentro de un marco conceptual de dinámica y control no lineal, el equipo, la política de operación y el control para un reactor de homopolimerización en emulsión (ejemplificado para el caso del acetato de vinilo) en el que se desea producir un material con especificaciones predeterminadas respetando los márgenes de seguridad y operabilidad de la planta. Metodológicamente, el problema de diseñar la operación del reactor será tratado como la existencia y construcción de una trayectoria robustamente estable, mientras que en lo concerniente a la parte de control, se enfocará en la manera de garantizar que tal trayectoria será seguida a pesar de perturbaciones. Esta metodología será la principal aportación, ya que hasta donde se tiene conocimiento, nunca se ha planteado anteriormente el atacar y resolver este importante problema real desde este marco unificado de trabajo.

1.4. BIBLIOGRAFÍA.

- Abad, C., J. De la Cal, and J. M. Asua, "Emulsion Copolymerization of Vinyl Esters in Continuous Reactors: Comparison Between Loop and Continuous Stirred Tank Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 419 (1995).
- Álvarez, J., F. Zaldo, and S. Padilla, "Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods", *Proc. DYCORDER + '95*, 363 (1995).
- Arzamendi, G., and J. M. Asua, "Monomer Addition Policies for Copolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Copolymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2019 (1989).
- Arzamendi, G., and J. M. Asua, "Copolymer Composition Control During the Seeded Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 249 (1990).
- Arzamendi, G., and J. M. Asua, "Copolymer Composition Control of Emulsion Copolymers in Reactors with Limited Capacity for Heat Removal", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1342 (1991).
- Asua, J. M., "Control of Emulsion Polymerization Reactors Using a Hierarchical Fuzzy Logic/Model-based Controller", *Polym. React. Eng.*, **9** (1), 37 (2001).
- Biegler, L. T., I. E. Grossmann, and A. W. Westerberg, *Systematic Methods of Chemical Process Design*, Prentice Hall PTR, New Jersey (1997).
- Blackley, D.C., *Emulsion Polymerisation*, Applied Science Publishers Ltd., London (1975).
- Canegallo, S., P. Canu, M. Morbidelli, and G. Storti, "Composition Control in Emulsion Copolymerization. II. Application to Binary and Ternary Systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1919 (1994).
- Canu, P., S. Canegallo, M. Morbidelli and G. Storti, "Composition Control in Emulsion Copolymerization. I. Optimal Monomer Feed Policies", *J. of Appl. Polym. Science*, **54**, 1899 (1994).
- Chiang, T.C., C. Graillat, J. Guillot, Y. T. Pham, and A. Guyot, "Copolymerisation Radicalaire du Méthacrylate de Méthyle et du Chlorure de Vinylidène Avec an Sans Dérive de Composition", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **15**, 2961 (1977).
- Congalidis, J. P., and J. R. Richards, "Process Control of Polymerization Reactors: An Industrial Perspective", *Polym. React. Eng.*, **6** (2), 71 (1998).
- Dimitratos, J., *Modeling and Control of Semicontinuous Emulsion Copolymerization*, PhD Dissertation., Lehigh Univ., Bethlehem, PA. (1989).
- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Control of Product Composition in Emulsion Copolymerization", In: *Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and W. Geiseler, Eds.), 33 (1989a).
- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Dynamic Modeling and State Estimation for an Emulsion Copolymerization Reactor", *Comp. Chem. Eng.*, **13** (1/2), 21 (1989b).
- Dimitratos, J., G. Elicabe, and C. Georgakis, "Control of Emulsion Polymerization Reactors", *AIChE J.*, **40** (12), 1993 (1994).
- Gilmore, C.M., G. W. Poehlein, F. J. Schork, "Modeling Poly(Vinyl Alcohol)-Stabilized Vinyl Acetate Emulsion Polymerization. I. Theory", *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1449 (1993).

- Guyot, A., J. Guillot, C. Pichot, and L. Ríos-Guerrero, "New Design for Producing Constant Composition Copolymers in Emulsion Polymerization", In: *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization* (D. R. Basset and A. E. Hamielec, Eds.), ACS Symposium Series, **165**, 415 (1981).
- Hanna, R. J., "Synthesis of Chemically Uniform Copolymers", *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 208 (1957).
- Johnson, A. F., B. Khaligh, and J. Ramsay, "Copolymerization Reaction Engineering: Controlled and Uncontrolled Semi-batch Solution Copolymerization of Styrene with Methyl Acrylate", In: *Computer Applications in Applied Polymer Science* (T. Provder, Ed.), ACS Symposium Series, **197**, 117 (1982).
- Kozub, D., and J. F. MacGregor, "Feedback Control of Polymer Quality in Semi-batch Copolymerization Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **47** (4), 929 (1992).
- Kravaris, C., R. A. Wright, and J. F. Carrier, "Nonlinear Controllers for Trajectory Tracking in Batch Processes", *Comput. Chem. Eng.*, **13** (1/2), 73 (1989).
- Leiza, J. R., G. Arzamendi, and J. M. Asua, "Copolymer Composition Control in Emulsion Polymerization Using Technical Grade Monomers", *Polymer International*, **30**, 455 (1993a).
- Leiza, J. R., J. C. De la Cal, G. R. Meira, and J. M. Asua, "On-line Copolymer Composition Control in the Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate", *Polym. React. Eng.*, **1** (4), 461 (1993b).
- MacGregor, J. F., A. Penlidis, and A. E. Hamielec, "Control of Polymerization Reactors: A Review", *Polym. Process Eng.*, **2** (2&3), 179 (1984).
- Odian, G., *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, New York (1991).
- Ogunnaike, B.A., and W. H. Ray, *Process Dynamics, Modeling, and Control*, Oxford University Press, New York (1994).
- Padilla, S., and J. Álvarez, "Control of Continuous Copolymerization Reactors", *AIChE J.*, **43** (2), 448 (1997).
- Ray, W. H., and C. E. Gall, "The Control of Copolymer Composition Distributions in Batch and Tubular Reactors", *Macromolecules*, **2** (4), 425 (1969).
- Ríos, L., and J. Guillot, "Polymerisation Acrylonitrile-Styrene-Acrylate de Methyle, 2. Synthèse de Terpolymères Homogènes en Composition par Polymerisation en Emulsion", *Makromol. Chem.*, **183**, 531 (1982).
- Sáenz de Buruaga, I., P. D. Armitage, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Nonlinear Control for Maximum Production Rate of Latexes of Well-Defined Polymer Composition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4243 (1997).
- Saldívar, E., and W. H. Ray, "Control of Semicontinuous Emulsion Copolymerization Reactors", *AIChE J.*, **43** (8), 2021 (1997).
- Storti, G., S. Canegallo, P. Canu, and M. Morbidelli, "Composition Control in Semi-batch Emulsion Copolymerization Reactors", In: *Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and H. U. Moritz, Eds.), 379 (1992).
- Tirrell, M., and K. Gromley, "Composition Control of Batch Copolymerization Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 367 (1981).
- Urretabizkaia, A., E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and J. M. Asua, "Calorimetric Monitoring of Emulsion Copolymerization Reactions", *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 2907 (1993).
- Urretabizkaia, A., J. R. Leiza, and J. M. Asua, "On-line Terpolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Polymerization", *AIChE J.*, **40** (11), 1850 (1994).

- Van Doremaele, G. H. J., H. A. S. Schoonbrood, J. Kurja, and A. L. German, "Copolymer Composition Control by Means of Semicontinuous Emulsion Copolymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 957 (1992).
- Vega, J. R., *Increase of the Product Quality in Anionic Homopolymerization and Emulsion Copolymerizations*, PhD Thesis, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina (1993).
- Vicente, M., J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Maximizing Production and Polymer Quality (MWD and Composition) in Emulsion Polymerization Reactors with Limited Capacity of Heat Removal", *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 215 (2003).

CAPÍTULO II

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE DISEÑO CONJUNTO EQUIPO-OPERACIÓN-CONTROL

RESUMEN

En este capítulo se formula, con un enfoque unificado, el problema de diseño simultáneo del equipo de proceso, condiciones de operación y esquema de control, para un proceso de polimerización en emulsión operando en semicontinuo. Este diseño integral es planteado desde una perspectiva que conjuga conocimientos básicos sobre cinética de polimerización en emulsión, procesos de transferencia de calor, ingeniería de reactores de polimerización, herramientas de dinámica de procesos y cierta dosis de experiencia industrial.

II.1. EL REACTOR DE HOMOPOLIMERIZACIÓN.

En un reactor de homopolimerización en emulsión, el monómero es convertido a polímero produciendo una cantidad significativa de calor (Penlidis *et al.*, 1985; Hamielec *et al.*, 1987). Para propósitos ilustrativos y sin restringir el enfoque, en este trabajo de investigación se considerará que toda el agua, emulsificante e iniciador de la formulación, están cargados en el reactor desde el inicio del proceso y sólo el monómero será dosificado en un cierto tiempo. Antes de que la polimerización comience es necesario proveer al sistema con calor para llevar su temperatura al nivel deseado; después de un cierto tiempo (en el cual los sitios de reacción –las partículas de látex – ya han sido formados), el calor generado por la reacción debe ser eliminado para tener un control adecuado de la temperatura del reactor y prevenir un posible disparo térmico. La velocidad de alimentación del monómero y la política de intercambio de calor deben ser tales que la reacción proceda lo más rápido posible dentro de los márgenes apropiados de seguridad para obtener un producto que satisfaga especificaciones predeterminadas. En la Figura II.1 se muestra una representación del reactor en cuestión.

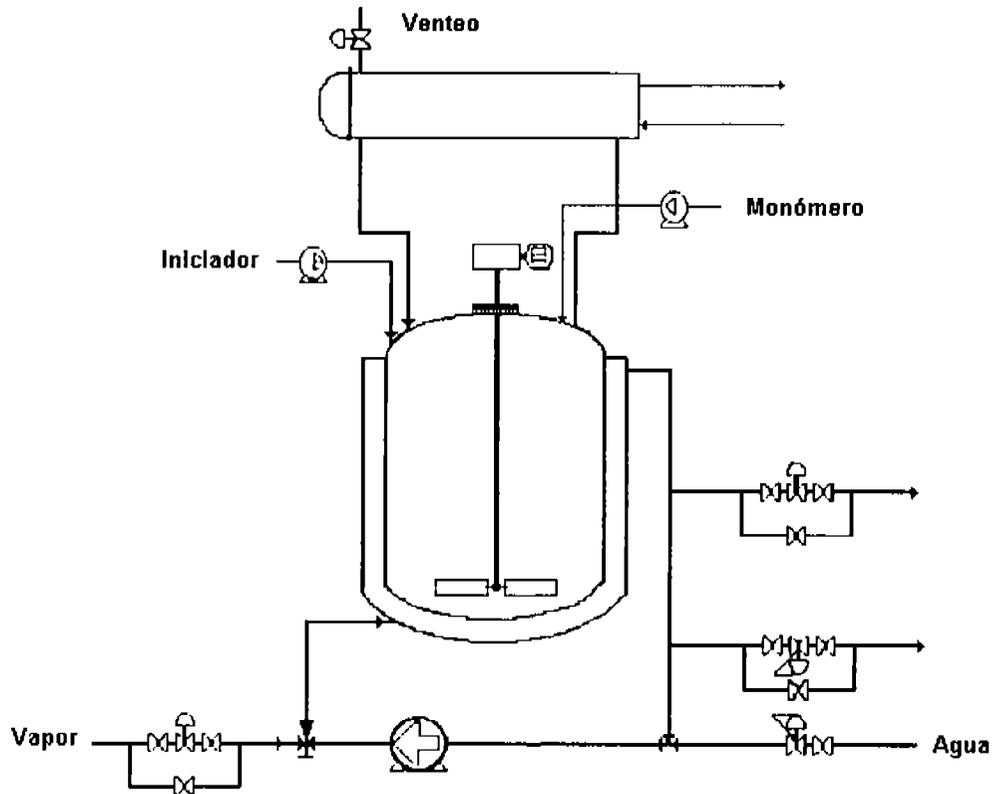


Figura II.1. Diagrama del reactor de polimerización en emulsión.

El reactor es descrito por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales (ver modelo completo en el *Apéndice A*) sobre el intervalo finito $0 \leq t \leq t_f$:

$$\dot{T}_j = C_j^{-1} [U(T - T_j) - U_j(T_j - T_s) + Q_j] := f_j, \quad T_j(0) = T_{j0} \quad (\text{II.1a})$$

$$\dot{T} = C^{-1} [R \Delta + w c_m (T_e - T) - U(T - T_j)] := f_T, \quad T(0) = T_0 \quad (\text{II.1b})$$

$$\dot{M} = w := f_M, \quad M(0) = W + M_s := M_0 \quad (\text{II.1c})$$

$$\dot{P} = R := f_P, \quad P(0) = P_0 \quad (\text{II.1d})$$

$$\dot{I} = -R_I := f_I, \quad I(0) = I_0 \quad (\text{II.1e})$$

$$\dot{N} = R_N := f_N, \quad N(0) = 0 \quad (\text{II.1f})$$

$$m = 1 - (M_0 + P)/M \quad (\text{II.1g})$$

Este modelo cinético es estándar y fue derivado bajo el supuesto de que existe un mezclado perfecto en el reactor, es decir, no existen gradientes de concentración o temperatura en el seno de la emulsión. La descripción detallada del modelo puede encontrarse en diversas referencias bibliográficas (Hamielec *et al.*, 1987; Dubé *et al.*, 1997), así como también en el *Apéndice A* donde aparece además el cálculo de los diversos parámetros cinéticos involucrados.

Los estados del reactor son: temperatura de la emulsión (T) y de la camisa (o serpentín interno) de calentamiento/enfriamiento (T_j), masa de emulsión (M) y de polímero formado (P), concentración de iniciador (I) y número de partículas de látex (N) por unidad de volumen de fase acuosa. Por simplicidad, en el balance de calor del reactor (Ec. II.1a) se ha considerado exclusivamente una camisa de calentamiento/enfriamiento (o un serpentín interno; a definir posteriormente durante la etapa de diseño) como único medio de transferencia de calor, sin embargo, la inclusión de algún otro equipo (*e.g.*, condensador o intercambiador de calor externo para la emulsión) para remoción de calor en este modelo, sería trivial. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la condición inicial M_0 está constituida por las masas de agua (W) y emulsificante (M_S) cargadas al reactor, mientras que la fracción masa de monómero sin reaccionar¹ dentro del reactor es (m). Las variables de salida que pueden ser medidas en línea son las temperaturas de la emulsión (T) y de la camisa (o serpentín interno) de calentamiento/enfriamiento (T_j). Las entradas exógenas son: la temperatura de alimentación del monómero (T_e), la temperatura del fluido de calentamiento/enfriamiento a la entrada de la camisa o del serpentín interno (T_{je}) y la temperatura de los alrededores (T_S).

A primera instancia se podría pensar que la política de tiempo mínimo que se está buscando podría ser obtenida simplemente fijando la concentración de monómero en los sitios de reacción (las partículas de látex) en su valor máximo [M_p^{sat}] (Othman *et al.*,

¹ La literatura especializada en control de reactores de polimerización en emulsión, se refiere comúnmente al contenido de monómero en el reactor como monómero sin reaccionar (también llamado monómero no reaccionado o monómero libre), para diferenciarlo del monómero convertido a polímero (ver por ejemplo, Dimitratos *et al.*, 1994).

2004), cantidad que puede ser determinada a partir de consideraciones de equilibrio termodinámico (para máximo hinchamiento). Para este caso en particular, se define a m^* como la fracción masa de monómero sin reaccionar dentro del reactor correspondiente a la situación en la cual las partículas de látex se hallan saturadas con monómero, es decir, $[M_p] = [M_p^{sat}]$. El problema es que esta condición podría ser potencialmente peligrosa de excederse la capacidad máxima de extracción de calor (posibilidad de disparo térmico), razón por la cual las buenas prácticas industriales sugieren mantener la cantidad total de monómero libre en el reactor en un valor lo suficientemente pequeño (es decir, $m(t) \ll m^*$; a ser determinado en este caso específico) mientras el reactor opera a su máxima capacidad de enfriamiento (considerando un factor de seguridad). Esta estrategia conduce a obtener un material con ciertas especificaciones en el menor tiempo posible y bajo condiciones seguras, pero obviamente se requiere de un método de monitoreo eficiente para determinar esta cantidad de monómero no reaccionado, lo cual típicamente se lleva a cabo mediante mediciones fuera de línea (como se verá en el *Capítulo IV*, esta cantidad se puede determinar en línea mediante mediciones calorimétricas). En conclusión, el elegir la cantidad de monómero libre y la temperatura de polimerización como variables de salida a ser controladas, asegura el obtener un producto con una determinada calidad bajo condiciones seguras de operación del reactor (Álvarez *et al.*, 1995).

Resumiendo, de acuerdo a los requerimientos del problema, el polímero a diseñar debe producirse a la máxima velocidad posible (mínimo tiempo de lote), respetando los márgenes de seguridad y operabilidad de la planta, así como también cumplir con ciertas especificaciones de desempeño (contenido de no volátiles, monómero remanente máximo, etc.), razón por la cual se propone en este trabajo de investigación que las salidas a seguir para el diseño de la operación del reactor sean la temperatura de la emulsión (T) y la fracción masa de monómero no reaccionado en el reactor (m), y por lo tanto, las entradas a manipular serían el flujo másico de adición de monómero al reactor (w) y la velocidad de intercambio de calor a través de la camisa o serpentín interno (Q_J), el cual es llevado a cabo vía un sistema de calentamiento-enfriamiento a través de un lazo de recirculación que admite ya sea el flujo de agua fría w_j procedente de la torre de enfriamiento de la planta o el suministro de calor $w_s \lambda_s$ (w_s es el flujo másico de vapor suministrado por la caldera de

la planta y λ_s su calor latente de vaporización) por medio de vapor saturado inyectado ya sea a un mezclador agua-vapor (como el mostrado en la Figura II.1) o bien a un cambiador de calor externo (a definir posteriormente en la etapa de diseño):

$$Q_J = \begin{cases} w_s \lambda_s & \text{si } T < T_j \\ 0 & \text{si } T = T_j \\ w_j [c_j (T_{je} - T_j)] & \text{si } T > T_j \end{cases}, \quad w_J = (w_j, w_s)' \quad (\text{II.1h})$$

$$w_j, w_s \geq 0, \quad w_j = 0 \text{ si } T \leq T_j, \quad w_s = 0 \text{ si } T \geq T_j$$

Por lo tanto, la manipulación de Q_J es equivalente a la manipulación coordinada de w_J , es decir:

$$w_J = \begin{cases} (0, Q_J/\lambda_s)' & \text{si } Q_J > 0 \\ (0, 0)' & \text{si } Q_J = 0 \\ [Q_J(c_j(T_{je}-T_j))^{-1}, 0]' & \text{si } Q_J < 0 \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Las velocidades de polimerización (incluye polimerización en la fase acuosa; ver *Apéndice A*), descomposición del iniciador y generación de partículas de látex (incluye los mecanismos micelar, homogéneo y coagulativo; ver *Apéndice A*) son R , R_i y R_N , respectivamente, mientras que U es el coeficiente global de transferencia de calor entre la emulsión y el fluido que pasa a través de la camisa o del serpentín interno (incluyendo el área de transferencia), variables que están dadas por las siguientes ecuaciones (ver funcionalidades completas en el *Apéndice A*):

$$R = f_R(T, P, M, I, N), \quad R_N = f_N(T, P, M, I, N) \quad (\text{II.3a})$$

$$R_i = f_i(T, I), \quad U = f_U(T, T_j, P, M) \quad (\text{II.3b})$$

U_J es el coeficiente de transferencia asociado a las pérdidas de calor al medio ambiente (incluye el área de transferencia relacionada), Δ es el calor de polimerización por unidad de masa de monómero, C es la capacidad calorífica de la emulsión y C_j la del fluido que pasa por el serpentín interno (incluyendo su pared metálica) o bien la de todo el sistema que integra la camisa y que se compone de: la pared metálica del reactor (R), la

pared metálica de la camisa (J), la pared del aislante térmico (I) y el fluido que circula a través de la camisa (F).

$$C = (M - P - M_0)c_m + Pc_p + Wc_w$$

$$C_j = C_R + C_F + C_J + C_I,$$

$$C_S = M_S c_S,$$

$$S = R, F, J, I$$

donde M_S es la masa del componente S y c_S es su capacidad calorífica específica. c_m , c_p , c_w y c_j son respectivamente las capacidades caloríficas específicas del monómero, polímero, agua y fluido de la camisa (o del serpentín).

II.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.

En notación vectorial compacta, el modelo del reactor (Ec. II.1) está dado por el siguiente sistema de control:

$$\dot{x} = f(x, d, u, p), \quad 0 \leq t \leq t_p, \quad x(0) = x_0 \quad (\text{II.4a})$$

$$y = h(x), \quad z = g(x) \quad (\text{II.4b})$$

con estados (x), entradas exógenas (d), entradas de control (u), salidas a medir (y), salidas a regular (z), funciones (f) y parámetros (p) del modelo, funciones del modelo relacionadas a la cinética y a la correlación para el cálculo del coeficiente global de transporte de calor $F(x)$ y datos D

$$\begin{aligned} x &= (T, T_j, P, M, I, N)', & d &= (T_c, T_{j_0}, T_s), & p &= (p_p, p_p, p_c)' \\ u &= (w, w_j)', & y &= (y_T, y_j)', & z &= (z_m, z_T)', & f &= (f_T, f_j, f_p, f_M, f_I, f_N)' \\ F(x) &= (f_R, f_I, f_N, f_U)'(x), & D &= [x_0, d(t), u(t), p] \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

El vector p se compone de: p_f que denota el conjunto de parámetros que permanecen fijos a lo largo del proceso de diseño, p_p que se refiere al conjunto de parámetros libres a ser usados en el diseño y p_c que contiene los parámetros (de índole calorimétrico) a ser empleados en el diseño del controlador (como se verá más adelante en

esta misma sección). Por ejemplo, para un sistema de polimerización dado, es decir, una vez fijado el sistema de monómero a polimerizar, el iniciador y emulsificante a emplear, el vector p_f incluiría todos aquellos parámetros cinéticos y termodinámicos involucrados en ese sistema en particular. En cuanto al vector p_p , éste incluye la especificación de la geometría del reactor (relación entre la altura de la sección recta del tanque y el diámetro del mismo, L/D_T), la elección del sistema de agitación (paleta de hojas rectas, turbina de 4 hojas, propela marina de 3 hojas, etc.), la selección del equipo para suministro de calor al fluido de calentamiento (mezclador agua-vapor o intercambiador de calor), así como la especificación del sistema de enfriamiento-calentamiento del reactor (camisa o serpentín interno). En este caso en específico, como el sistema de intercambio de calor con la emulsión será parte del diseño del proceso, p_p incluiría también la determinación del coeficiente global de transporte de calor, el área efectiva para intercambiarlo y el flujo de circulación del medio de calentamiento/enfriamiento a través de la camisa o serpentín, de aquí que p_p represente un conjunto de diseños admisibles de proceso (Álvarez *et al.*, 1995; Zaldo & Álvarez, 1998).

Para un conjunto dado D , el modelo tiene una trayectoria solución única (posiblemente inestable a lazo abierto) $x(t)$, con trayectorias también únicas para las salidas $z(t)$ y $y(t)$:

$$x(t) = \tau[t, t_0, x_0, d(\cdot), u(\cdot), p], \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (\text{II.6a})$$

$$z(t) = g[x(t)], \quad y(t) = h[x(t)] \quad (\text{II.6b})$$

Entonces, el problema a resolver en esta tesis consiste en:

i) diseñar la operación nominal O (es decir, el diseño del equipo y la política de operación del reactor)

$$O = [x(t), \bar{d}(t), \bar{u}(t), \bar{z}(t), \bar{y}(t), p], \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (\text{II.7})$$

mediante el empleo de los balances de materia y energía en conjunto con un modelo cinético y de transporte de calor aproximado $F(x)$ (validado a partir de datos experimentales generados en laboratorio; ver Sección A.4 en el *Apéndice A*) (Ec. II.5), de tal suerte que el proceso a lazo cerrado se lleve a cabo lo más rápido posible con un compromiso adecuado entre seguridad y operabilidad para obtener un polímero con ciertas especificaciones (contenido de no volátiles, monómero remanente máximo, etc.) (Álvarez *et al.*, 1995).

En principio, como ya se ha hecho en la literatura anteriormente para el caso de procesos batch (Juba & Hamer, 1986), este problema puede ser abordado mediante técnicas de optimización estándares, para lo cual es necesario definir un índice de desempeño (J_o) ligado a la minimización de costos, a la maximización de productividad, a la minimización de tiempo de proceso, etc. Específicamente para el caso de estudio que se aborda en este trabajo de investigación, sin restringir la metodología y siguiendo la línea de trabajos previos referentes a optimización de procesos de polimerización en batch y semibatch (Gentric *et al.*, 1999; Abel *et al.*, 2000; Lima *et al.*, 2004), se empleará como índice de desempeño al tiempo de proceso $J_o = t_f$. Sin embargo, desde el punto de vista metodológico, el planteamiento del problema de optimización directa tratado en los citados trabajos se hace teniendo al modelo como restricción dinámica y la búsqueda se hace sobre las entradas (u), mientras que en el enfoque de esta tesis el problema de optimización se formula teniendo como restricción a la inversa dinámica (a definir posteriormente en el *Capítulo III*) y la búsqueda se lleva a cabo sobre las salidas (z), es decir,

$$\text{Min}_{z(t), p_p, t_f} t_f \quad (\text{II.8})$$

sujeta a:

$$\dot{x}_1 = f_1[x_1, d(t), \psi(t), p], \quad x_1(0) = x_{10} \quad (\text{Estados de la inversa dinámica})$$

$$u = h_1[x_1, d(t), \psi(t), p]$$

$$\psi(t) = [z, \dot{z}, \dots, z^{(k)}]$$

$$u^- \leq u(t) \leq u^+$$

$$x^- \leq x(t) \leq x^+$$

$$z^- \leq z(t) \leq z^+$$

$$m(t) \leq m^*$$

$$\chi(t_f) \geq \tilde{\chi} \quad (\text{conversión global mínima a alcanzar})$$

$$M_L = \int_0^{t_f} w(\tau) d\tau \quad (\text{Cantidad total de monómero a alimentar})$$

$$p_p = \{L/D_T, i_A, i_{Tc}, i_{SC}\}$$

$$a \leq L/D_T \leq b \quad (a, b: \text{cotas relativas a la geometría del reactor})$$

$$i_A = \{1, 2, \dots\} \quad (1 = \text{paleta de hojas rectas}, 2 = \text{turbina de 4 hojas}, \dots)$$

$$i_{Tc} = \{1, 2\} \quad (1 = \text{camisa}, 2 = \text{serpentín})$$

$$i_{SC} = \{1, 2\} \quad (1 = \text{mezclador agua-vapor}, 2 = \text{intercambiador de calor})$$

Esta diferencia fundamental con respecto a las técnicas estándares de optimización directa es la que permite hacer la conexión entre el diseño de la operación del reactor y el diseño del control, ya que precisamente éste está íntegramente ligado a la inversa dinámica, como se verá en el *Capítulo III*, y por lo tanto, constituye una de las principales aportaciones de este trabajo de investigación.

ii) diseñar un controlador dinámico calorimétrico

$$\dot{x}_c = f_c[x_c, d(t), y(t), z(t), p_c],$$

$$u(t) = h_c(x_c, p_c)$$

$$p_c = (c_m, c_p, c_w, C_j, \Delta, U_j)',$$

$$(\text{II.9})$$

tal que el reactor a lazo cerrado sea capaz de dar seguimiento en forma robusta a la trayectoria $\bar{x}(t)$, con una dinámica lineal y ajustable para el error de la temperatura y con error acotado para el contenido de monómero libre dentro del reactor. De conformidad con las prácticas de control y operación de reactores industriales (Amrehn, 1977), la construcción del controlador debe estar basada en balances de masa y calor junto con el conocimiento de ciertos parámetros calorimétricos p_c , de tal suerte que no sea necesario el empleo de modelos que posean una alta incertidumbre como puede ser el caso de las funcionalidades del modelo cinético y de transporte de calor $F(x)$ (Ec. II.5). Además, el controlador debe ser accionado por mediciones de temperatura [$d(t)$ y $y(t)$] y por las trayectorias nominales tanto de temperatura del reactor $\bar{z}_T(t)$ como de contenido de monómero no reaccionado $\bar{z}_m(t)$. Para prevenir la propagación de perturbaciones en la mezcla reaccionante originadas por el efecto que éstas tienen sobre el sistema de intercambio de calor, el controlador de temperatura debe tener una estructura en cascada, mientras que la política de adición del monómero debe ser en forma relacionada a la generación de calor, o dicho de otra manera, se debe adicionar el monómero proporcionalmente a la velocidad de generación de calor a la luz de una capacidad admisible de intercambio del mismo y conservando un margen de seguridad (Álvarez *et al.*, 2004).

II.3. BIBLIOGRAFÍA.

- Abel, O., A. Helbig, W. Marquardt, H. Zwick, and T. Daszkowski, "Productivity Optimization of an Industrial Semi-batch Polymerization Reactor Under Safety Constraints", *J. Proc. Control*, **10**, 351 (2000).
- Álvarez, J., F. Zaldo, and S. Padilla, "Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods", *Proc. DYCORD + '95*, 363 (1995).
- Álvarez, J., F. Zaldo, and G. Oaxaca, "Towards a Joint Process and Control Design for Batch Processes: Application to Semibatch Polymer Reactors", In: *The Integration of Process Design and Control* (P. Seferlis and M. C. Georgiadis, Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, **17**, 604, Elsevier (2004).
- Amrehn, H., "Computer Control in the Polymerization Industry", *Automatica*, **13**, 533 (1977).
- Dimitratos, J., G. Elicabe, and C. Georgakis, "Control of Emulsion Polymerization Reactors", *AIChE J.*, **40** (12), 1993 (1994).
- Dubé, M.A., J. B. P. Soares, A. Penlidis, and A. E. Hamielec, "Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 966 (1997).

- Gentric, C., F. Pla, M. A. Latifi, and J. P. Corriou, "Optimization and Non-linear Control of a Batch Emulsion Polymerization Reactor", *Chem Eng. J.*, **75**, 31 (1999).
- Hamielec, A. E., J. F. MacGregor, and A. Penlidis, "Multicomponent Free Radical Polymerization in Batch, Semibatch and Continuous Reactors", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11**, 521 (1987).
- Juba, M. R., and J. W. Hamer, "Progress and Challenges in Batch Process Control", In: *Chemical Process Control – CPC III*, (M. Morari and T. J. McAvoy, Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, 139, Elsevier (1986).
- Lima, R. M., G. François, B. Srinivasan, and R. L. Salcedo, "Dynamic Optimization of Batch Emulsion Polymerization Using MSIMPISA, a Simulated-Annealing-Based Algorithm", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7796 (2004).
- Othman, N. S., G. Févotte, and T. F. McKenna, "Biobjective Control of Emulsion Polymerizations: Control of the Polymer Composition and the Concentration of Monomer in the Polymer Particles", *Chem. Eng. J.*, **98**, 69 (2004).
- Penlidis, A., J. F. MacGregor, and A. E. Hamielec, "A Theoretical and Experimental Investigation of the Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Polym. Proc. Eng.*, **3** (3), 185 (1985).
- Zaldo, F., and J. Álvarez, "A Composition-Temperature Control Strategy for Semibatch Emulsion Copolymer Reactors", *Proc. DYCOPS-5*, 217 (1998).

CAPÍTULO III

DISEÑO DE LA OPERACIÓN NOMINAL DEL REACTOR

RESUMEN

En este capítulo se aborda el problema de diseño simultáneo del equipo de proceso, condiciones de operación y esquema de control, para un proceso de polimerización en semicontinuo en términos de la existencia de una trayectoria nominal de estados a lazo cerrado, única y robustamente estable. Usando herramientas de dinámica y control no lineal, se establecen las condiciones de resolubilidad en términos del mapa de salidas de la planta y el conjunto de parámetros asociados al diseño del proceso-equipos. La caracterización de esta resolución provee guías y criterios para obtener el diseño del proceso-control. Como ejemplo de aplicación, se discute la homopolimerización en emulsión en proceso semicontinuo de acetato de vinilo en un reactor a escala industrial.

III.1. PANORAMA GENERAL SOBRE LA PROBLEMÁTICA DEL DISEÑO INTEGRAL PROCESO-EQUIPO-CONTROL.

Como se mencionó en el *Capítulo I*, una de las técnicas de polimerización más ampliamente utilizadas para la producción de materiales como plásticos de ingeniería, recubrimientos y pinturas, tintas, adhesivos, etc., es el llamado proceso en emulsión. La importancia de esta técnica ha crecido de manera significativa durante los últimos años debido a la imposición de regulaciones ambientales en las cuales se pretende reemplazar sistemas tradicionales altamente tóxicos y agresivos al ambiente basados en solventes, por sistemas base agua que son más amigables con el medio y no tóxicos. Sin embargo, este proceso de polimerización es muy complejo debido a que posee una naturaleza dual: es heterogéneo y coloidal a la vez. Respecto a los tipos de proceso empleados por esta técnica se encuentra, en primer lugar, el proceso por lotes (batch), en el cual todos los ingredientes de la reacción –incluidos los monómeros– son cargados al reactor desde el inicio del proceso. Desde un punto de vista industrial, este tipo de proceso casi no se utiliza debido a la naturaleza altamente exotérmica de este tipo de reacciones, lo cual trae como consecuencia la imposibilidad de tener un control adecuado de la temperatura de polimerización. Por otro lado, los procesos semicontinuos (a veces llamados también

semilotes o semibatch) ofrecen la posibilidad de manipular las adiciones de monómero e iniciador al reactor y por lo tanto permiten alcanzar objetivos de control específicos. Es por esto que, considerando aspectos de seguridad y operacionales, el objetivo ideal sería producir un polímero con propiedades a la medida a una velocidad de polimerización tal que la velocidad de generación de calor nunca exceda la máxima capacidad de remoción del mismo que posee el reactor.

Uno de los factores más importantes que hace difícil el control de un reactor de polimerización en emulsión operando en semicontinuo es, como se mencionó anteriormente, la naturaleza multifásica del proceso. Además, la dinámica altamente no lineal asociada a esta clase de reactores así como el requerimiento de una adición coordinada de monómero(s) e iniciador acoplada con la capacidad de intercambio de calor, ha sido reconocido como un problema muy complejo de resolver. De hecho, existe una gran carencia de metodologías que simultáneamente aborden este problema de control de tal suerte que confronten explícitamente aspectos como la no linealidad, el fuerte acoplamiento dinámico, la robustez (es decir, tolerancia a errores de modelado y sintonización) y la estabilidad del sistema. Adicionalmente, el problema no lineal de diseño proceso-equipos ha sido casi completamente ignorado en el pasado. En la práctica industrial, es bien conocido el hecho de que el diseño del proceso-equipos afecta y es afectado por el diseño del control (Amrehn, 1977). En general, diseños de procesos hechos bajo especificaciones rigurosas de desempeño significan una operación con un comportamiento no lineal acrecentado, donde la sensibilidad y estabilidad tanto a lazo abierto como cerrado son conformadas por especificaciones clave de diseño sobre la forma en que el monómero es alimentado al reactor, la manera como es intercambiado el calor y la clase de esquema de control a emplear, lo cual en el caso de procesos en semicontinuo llega a ser más evidente debido a que el estado del sistema evoluciona en regiones muy amplias de su espacio de estados.

Aunque se han publicado muchas estrategias de control para reactores de polimerización tanto a lazo abierto basadas en un modelo matemático del proceso (Guyot *et al.*, 1981; Ríos & Guillot, 1982; Broadhead *et al.*, 1985; Hamielec *et al.*, 1987;

Arzamendi & Asua, 1989, 1990, 1991; Van Doremale *et al.*, 1992; Leiza *et al.*, 1993a; Urretabizkaia *et al.*, 1994a; Dubé *et al.*, 1997) como a lazo cerrado basadas en control retroalimentado (Dimitratos *et al.*, 1989a, b; Kozub & MacGregor, 1992; Soroush & Kravaris, 1992; Leiza *et al.*, 1993b; Canu *et al.*, 1994; Canegallo *et al.*, 1994; Urretabizkaia *et al.*, 1994b; Asua *et al.*, 1995; Mutha *et al.*, 1997; Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997; Saldívar & Ray, 1997; Hammouri *et al.*, 1999; Tyner *et al.*, 1999; Álvarez *et al.*, 2000; Othman *et al.*, 2000; Asua, 2001; Vicente *et al.*, 2001), la mayoría de ellas se refiere al problema de control de composición en reactores semicontinuos pero muy pocos trabajos han sido propuestos para el caso de homopolimerización en emulsión, el cual es importante *per se* y un prerrequisito necesario para abordar los casos de co-, ter-, y en general, multipolimerizaciones. En términos generales, se ha reconocido que el principal problema para llevar a cabo un control adecuado de un reactor de polimerización en emulsión es la falta de sensores en línea, los cuales son difíciles de desarrollar debido a la naturaleza coloidal del látex. Recientemente, el uso de calorimetría en línea aplicada a procesos de polimerización en emulsión se ha convertido en una herramienta valiosa para la estimación indirecta de velocidades de polimerización, composición de copolímeros y parámetros cinéticos desconocidos. La ventaja de esta técnica es que sólo requiere de información (mediciones) de señales fácilmente disponibles como son temperaturas y flujos, y de las ecuaciones de conservación Moritz (1989), tal como se discute en el **Capítulo IV** de esta tesis donde se aborda el problema de estimación calorimétrica.

En este capítulo se trata el problema de diseñar simultáneamente el equipo de proceso, las condiciones de operación y el esquema de control de un reactor semicontinuo de homopolimerización en emulsión a partir de un modelo no lineal razonablemente bueno del proceso que inclusive ha sido validado experimentalmente a nivel laboratorio (ver Sección A.4 del **Apéndice A**), para obtener un compromiso adecuado entre capacidad de producción y variabilidad de producto así como también seguridad y confiabilidad de su operación. Aunque en principio este problema de búsqueda de una trayectoria del reactor-estructura de control podría ser tratado dentro de un marco de optimización mixta entera (siempre y cuando se dispusiera de algunas herramientas para trayectorias en tiempo finito del proceso semicontinuo), el enfoque de control constructivo (Sepulchre *et al.*, 1977;

Kristic *et al.*, 1995; Álvarez-Ramírez *et al.*, 2002a, b) cuestiona el que pueda lograrse una metodología tan general que abarque la gran diversidad de sistemas no lineales de interés práctico y en su lugar propone emplear procedimientos que identifiquen y exploten las características de una clase particular de sistemas, a partir de las cuales se puedan obtener ciertas propiedades de optimalidad vía procedimientos recursivos de diseño. Hasta donde se tiene conocimiento, la consideración de un enfoque geométrico no lineal para afrontar el problema de diseño integral de procesos no ha sido explorado anteriormente, por lo que es precisamente sobre esta línea de pensamiento que en este trabajo de investigación se mezclan conceptos y herramientas de inversión geométrica, estimación, análisis de propagación de errores e ingeniería de reactores de polimerización, para confrontar explícitamente aspectos clave como la resolubilidad, estabilidad, robustez, construcción y sintonización, los cuales fundamentan el problema y su solución.

Siguiendo el método geométrico (Wonham, 1985), de acuerdo a la discusión anterior, en esta tesis se aborda el problema de diseño integrado de procesos en términos de la existencia de una trayectoria admisible de estados que: (i) es obtenida a través de una inversión dinámica entrada-salida de la planta, y por lo tanto, es determinada únicamente por una trayectoria admisible de entradas; (ii) es Lyapunov estable o estabilizable por retroalimentación y estructuralmente estable (robusta bajo errores en los parámetros del modelo; Hirsch & Smale, 1974) o estructuralmente estabilizable por retroalimentación. La metodología a seguir se resume de la siguiente manera: para un conjunto candidato de variables de salida, se derivan condiciones de resolubilidad cuya validación es equivalente a la verificación de las condiciones de controlabilidad, observabilidad y estabilizabilidad de la planta; hecho esto, se propone un procedimiento para obtener, en la etapa de diseño (para un determinado equipo, bajo ciertas condiciones de operación y especificaciones de desempeño de control), la operación nominal del reactor y su esquema básico de control. Tal procedimiento puede ser usado: (i) para resolver interactivamente el problema de diseño del proceso, o (ii) como punto de partida para formular y resolver un problema de optimización bien condicionado (Biegler *et al.*, 1997). La solución estructural al problema de control provee la especificación esencial de un esquema de control que es válido para una implementación tipo convencional o para una avanzada.

Como ejemplo de aplicación se consideró un problema industrial real: la polimerización en emulsión de acetato de vinilo en un proceso semicontinuo, donde el lote debe llevarse a cabo lo más rápidamente posible dentro de los márgenes de seguridad y operabilidad de la planta para dar lugar a un producto que cumpla con ciertas especificaciones preestablecidas (*e.g.*, contenido de no volátiles, cantidad máxima de monómero remanente, etc.).

Resumiendo, el problema de diseñar la operación del reactor será tratado, dentro de un marco de dinámica y control no lineal, como la existencia y construcción de una trayectoria robustamente estable (Álvarez *et al.*, 1995) que satisfaga la inversa dinámica del proceso semicontinuo en términos de condiciones que admitan un significado físico y que incluya decisiones clave sobre la configuración del reactor y el equipo de mezclado e intercambio de calor.

III.2. EL PROBLEMA DE DISEÑO PROCESO-CONTROL.

Aquellos procesos que no pueden ser bien controlados debido a su naturaleza misma, como es el caso de las reacciones de polimerización en general, son muy susceptibles a perturbaciones debidas a cambios en la carga o en los puntos de consigna (*set-points*). En la práctica, el llamado sistema de control prealimentado compensa continuamente la materia o energía entregada al proceso contra las demandas de la carga con el propósito de forzarlo a que responda, como fue diseñado, para seguir los puntos de consigna (*set-points*) a pesar de la existencia de perturbaciones (Shinsky, 1979). Consecuentemente, los cálculos hechos por el sistema de control son balances de materia y energía sobre el proceso, y por lo tanto, las variables manipulables deben ser velocidades de flujo reguladas con una buena precisión.

En el procedimiento seguido para el diseño de un sistema prealimentado, el modelo de proceso debe ser invertido, es decir, las variables manipulables son resueltas en términos de los componentes de la carga y las variables controladas, pero en las ecuaciones donde aparecen estas variables controladas se reemplazan éstas por valores de puntos de

consigna (set-points) y sus derivadas. De manera general y en un lenguaje más técnico, a este procedimiento se le denomina como inversión dinámica de un sistema (Slotine & Li, 1991; Isidori, 1995) y representa el comportamiento límite a alcanzar por cualquier controlador, es decir, es el desempeño de lo que podría ser realizado si se empleara un controlador perfecto. De hecho, en este trabajo de investigación, la idea es usar un marco de dinámica y control no lineales para abordar rigurosamente y resolver el problema de diseño de la política de operación del reactor semicontinuo de homopolimerización en emulsión, el cual será tratado como la existencia y construcción de una trayectoria robustamente estable –entendiéndose con ésto que sus trayectorias perturbadas permanecen arbitrariamente cercanas a ella siempre y cuando las perturbaciones de índole diverso sean arbitrariamente pequeñas- (ver Álvarez *et al.*, 1995; y referencias ahí contenidas) que satisfaga la inversa dinámica del proceso. En principio, esta inversa dinámica puede ser usada no sólo para diseñar la política de operación nominal, sino que también para diseñar un esquema de control retroalimentado, ya sea convencional (Padilla & Álvarez, 1997), o avanzado (Álvarez, 1996). Un tratamiento matemático formal de este tema va más allá de los alcances de este trabajo de investigación, sin embargo, para un lector especializado interesado en la materia, en el *Apéndice B* de esta tesis se introduce este concepto, a manera de resumen, junto con otras herramientas utilizadas en el estudio de dinámica y control de sistemas no lineales.

Como se estableció en la formulación del problema (ver Sección II.2 en *Capítulo II*), el objetivo del problema de control de seguimiento de una trayectoria supone, como su nombre lo dice, el hacer que una variable de salida determinada $[z(t)]$ siga una trayectoria deseada $[z(t)]$. Una dificultad aparente es que la variable de salida z (ver Ec. II.4b) esté sólo indirectamente relacionada con la variable de entrada u a partir del conocimiento de los estados del sistema (Ec. II.4a), sin embargo, se puede intuir que esta dificultad de diseño del control con seguimiento se podría resolver si se pudiera encontrar una relación directa y simple entre la salida del sistema z y la entrada de control u (Slotine & Li, 1991). Supóngase que la manera de generar dicha relación explícita entre la salida z y la entrada u implique derivar respecto al tiempo κ veces la salida. Se dice entonces que el sistema es de grado relativo κ . Dicho de otra manera, un grado relativo de uno significa

que la entrada manipulable afecta directamente a la primera derivada temporal de la variable de salida. Un ejemplo simple de esto ocurre cuando la temperatura de un reactor batch está siendo controlada manipulando la entrada de calor al sistema (Kravaris *et al.*, 1989): dado que la primera derivada de la salida es el balance de energía, es claro que ésta debe ser afectada por la variable manipulable. Sistemas con grado relativo uno surgen de manera natural en el control de procesos químicos, siendo éstos dinámicamente más rápidos que aquellos con grados relativos más altos, es decir, a medida que aumenta el grado relativo de un sistema las velocidades de respuesta se hacen más lentas, y por lo tanto, se obtiene un desempeño pobre del sistema de control. Este concepto es equivalente a la lentitud o retraso que es característico de sistemas dinámicos a medida que aumenta el número de capacitancias a través de las cuales fluye materia o energía (Stephanopoulos, 1984).

En concreto, en esta tesis, el problema de diseño proceso-control consistirá en determinar simultáneamente: (i) una evolución nominal del reactor que sea admisible $\bar{x}(t)$; (ii) sus correspondientes entradas nominales admisibles $\bar{u}(t)$ y $\bar{d}(t)$; (iii) un diseño admisible del reactor p_p ; y (iv) la especificación básica del esquema de control.

De la misma forma que en el enfoque de control geométrico (Wonham, 1985), se pueden distinguir dos niveles igualmente importantes para confrontar el problema de diseño proceso-control: (i) resolubilidad del problema y su naturaleza; y (ii) diseño de la estrategia proceso-control. En el primero, se hace énfasis en estudiar la existencia de una solución y su estructura mediante un enfoque que es independiente de dimensiones específicas del equipo de proceso o de controladores específicos. Una vez determinada la resolubilidad del problema proceso-control en el nivel estructural, en la etapa de diseño se establecen valores reales de las cotas para los diversos conjuntos mencionados, trayectorias admisibles, ganancias para las retroalimentaciones e índices de desempeño. De hecho, un enfoque formal para esta cuestión de diseño conduciría a un problema de síntesis de procesos dentro de un marco de optimización (Biegler *et al.*, 1997).

III.3. DISEÑO DE LA OPERACIÓN NOMINAL.

III.3.1. Metodología para el diseño del proceso-control.

En términos generales y principalmente en lo que se refiere a la cuestión de resolubilidad, se sugiere el siguiente procedimiento sistemático para diseñar el proceso y su control, en el entendido que esta metodología será más clara para el lector cuando se ilustre posteriormente con un caso práctico:

- a) Seleccionar una configuración de equipo (geometría del reactor, sistema de agitación, sistema de intercambio de calor, etc.) de entre todas las posibles combinaciones propuestas que se desee evaluar, así como sus respectivas condiciones de proceso.
- b) Entonces, dado ese conjunto de parámetros del equipo y del proceso (p_p, p_r), elegir una salida candidata $g(x)$ y proceder a construir su inversa dinámica. En un lenguaje más técnico esto equivale a probar las condiciones (ii), (iii) y (iv) del teorema enunciado en el *Apéndice B*. En caso de que la salida elegida satisfaga las citadas condiciones, construir el control, es decir, la función de retroalimentación (ver Ec. B.3b del *Apéndice B*). En caso contrario, probar con una nueva $g(x)$.
- c) Para las trayectorias candidatas $\bar{z}(t)$ y $\bar{d}(t)$, determinar la trayectoria nominal de estados $\bar{x}(t)$ y su correspondiente trayectoria nominal de entradas $\bar{u}(t)$.
- d) Probar la estabilidad (nominal y robusta) de la trayectoria nominal de estados $\bar{x}(t)$. Si $\bar{x}(t)$ es inestable, considerar una salida nominal diferente $\bar{z}(t)$. Continuar con este procedimiento hasta lograr que $\bar{x}(t)$ sea robustamente estable. En caso de que esto no fuera posible, escoger un nuevo mapa de salidas y comenzar otra vez el procedimiento (regresar al inciso b).
- e) Una vez probada la estabilidad de la trayectoria nominal de estados $\bar{x}(t)$, verificar que la correspondiente trayectoria nominal de entradas $\bar{u}(t)$ sea admisible (es decir, que satisfaga las especificaciones y restricciones de diseño del proceso). En caso afirmativo, evaluar la función objetivo $J_0 = t_f$ (tiempo de proceso), de lo contrario proponer otra trayectoria candidata $\bar{z}(t)$ y regresar al inciso c.

- f) Ajustar $\bar{z}(t)$ de tal forma que dadas X_0 y $\bar{d}(t)$, se obtengan trayectorias admisibles para los estados y las entradas. Para cada $\bar{z}(t)$ evaluada obtener la correspondiente función objetivo J_0 . Repetir esta operación tantas veces hasta que J_0 ya no cambie apreciablemente (e.g., ± 5 minutos). Este valor se considerará entonces como el tiempo mínimo de duración del proceso.
- g) Repetir el procedimiento completo para el resto de combinaciones propuestas de configuración del equipo, obteniendo en cada caso su correspondiente tiempo mínimo de duración del proceso. Habiendo hecho esto se obtendrá el diseño nominal de la operación del reactor para cada una de las configuraciones de equipo evaluadas, de los cuales se seleccionará como el óptimo aquel cuyo tiempo mínimo de duración del proceso sea el más bajo.

Típicamente, con la información, experiencia y criterios disponibles de la escena industrial, este diseño recursivo sólo toma, para una configuración de equipo determinada, de 3 a 5 iteraciones (Álvarez *et al.*, 1995), y en principio, puede ser sistematizado mediante el uso de herramientas de optimización directa disponibles para procesos batch.

III.3.2. La elección de las salidas.

El propósito de esta sección es justificar la elección de las variables de salida establecida en la Sección II.1 de acuerdo al marco teórico expuesto anteriormente. Cuando se llevó a cabo la formulación del problema (ver Sección II.2), se propusieron como variables de salida (variables a ser controladas) la fracción masa de monómero sin reaccionar (z_m) y la temperatura del reactor (z_T), mientras que las correspondientes variables de entrada (variables a ser manipuladas para lograr el control) fueron el flujo másico de adición de monómero al reactor (w) y la velocidad de intercambio de calor a través de la camisa o serpentín (Q_J), ésto con el fin de lograr la máxima velocidad de producción bajo condiciones seguras para obtener un polímero con ciertas propiedades específicas.

Sin embargo, cabe preguntarse, ¿es esta elección de variables de salida la adecuada? La respuesta a esta interrogante es afirmativa, de acuerdo a los argumentos que se discuten a continuación.

Como en cualquier proceso de polimerización, la temperatura es una variable clave que afecta la cinética de la reacción, por lo que ésta debe ser considerada forzosamente como una salida. Otra variable que es común considerar en procesos de polimerización es la conversión global (definida como $\chi = P/M_L$), ya que ésta está íntimamente ligada a los aspectos cinéticos y a la calidad y productividad del proceso ¿Se podría considerar esta variable como una salida en lugar de la fracción de monómero libre? Para responder a esta cuestión, considérese entonces a $z_1 = \chi$ y $z_2 = T$. Los grados relativos asociados a estas salidas son: $\kappa_1 = 2$ y $\kappa_2 = 1$ (ya que para z_1 en su primera derivada $\dot{z}_1 = \dot{\chi} = R/M_L$ no aparece explícitamente una entrada de control, por lo que se requiere derivar una vez más, es decir, obtener $\ddot{z}_1 = \ddot{\chi} = (1/M_L) [\partial_{\chi} R \dot{\chi}]$, en donde al sustituir las derivadas de los estados $\dot{\chi}$ aparecen automáticamente las entradas de control; para el caso de z_2 basta con obtener su primera derivada $\dot{z}_2 = \dot{T}$, que de hecho es el balance de calor del contenido del reactor dado por la Ec. II.1b), es decir, $\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 = 3$.

Analizando un perfil típico de conversión vs. tiempo en cualquier proceso de homopolimerización de acetato de vinilo en semicontinuo, éste normalmente presenta una forma sigmoide, por lo que al inicio del proceso $[\partial_{\chi} R] \rightarrow 0$ (siendo R la pendiente de dicha curva), lo cual significa que no es posible calcular la entrada de control a partir del conocimiento de $\ddot{\chi}$, o dicho de otra manera, la elección de la conversión como variable de salida daría lugar a un problema extremadamente mal condicionado. Desde el punto de vista físico ésto significaría que durante el comienzo del proceso de polimerización en emulsión, las entradas de control no tienen un efecto significativo sobre la curva conversión - tiempo. En conclusión, la conversión no resulta ser una salida de control adecuada (Álvarez *et al.*, 1995). La razón de ésto, como se discute en Padilla y Álvarez (1997), es que altos grados relativos implican derivadas parciales de alto orden de cinéticas de polimerización, que a su vez tienen incertidumbres paramétricas y funcionales, por lo

que se esperaría que conduzcan a trayectorias poco robustas (como es este caso de la conversión).

Entonces, ¿existirá otra salida que conserve la esencia o lleve implícito el significado de la conversión pero que conduzca a grados relativos bajos? La respuesta es afirmativa y la variable de salida seleccionada es la fracción de monómero remanente en el reactor (Álvarez *et al.*, 1995).

Para este caso se eligen entonces: $z_1 = m$ y $z_2 = T$. Bajo esta situación la salida g_1 tiene un grado relativo $\kappa_1 = 1$ (ya que basta con derivar a z_1 una sólo vez $\dot{z}_1 = \dot{m} = \{-R + [1 - m]w\}/M$ para obtener explícitamente su relación con la entrada de control w).

Contrariamente al caso anterior, esta elección de salidas resulta ser muy conveniente ya que evita el mal condicionamiento causado por $[\partial_x R]$, que de acuerdo a lo explicado anteriormente, conduce a procesos potencialmente inestables en cuanto a robustez.

III.3.3. Inversión dinámica.

Como se mencionó previamente, el problema de inversión dinámica consiste en determinar la trayectoria de control única $u(t)$ asociada a una realización dada entrada-salida $[d(t), z(t)]$ sobre un período en el intervalo $[0, t_f]$. Habiéndose demostrado en la Sección III.3.2 las condiciones de resolubilidad del problema, a continuación se procede a construir la inversa dinámica del reactor de homopolimerización en emulsión usando las variables de salida a regular cuya elección fue sustentada anteriormente.

La manera sistemática y rigurosa de construir la inversa dinámica se describe con cierto detalle en el *Apéndice B*, sin embargo, dado que este material pertenece al ámbito del control teórico y por lo tanto va más allá de los alcances de este proyecto de investigación, en esta tesis se optó por un enfoque más acorde a la ingeniería de reactores

de polimerización el cual se basa, esencialmente, en balances de materia y energía aunados al modelo cinético y de transporte de calor del reactor.

De esta forma, para la construcción de la inversa dinámica (ver Álvarez *et al.*, 1995 y Zaldo & Álvarez, 1998) se toma la derivada temporal de las salidas $z = g(x)$ (Ec. II.4b), se sustituye \dot{x} por f (Ec. II.4a) y se obtiene el siguiente par de ecuaciones algebraicas (dado que la metodología a seguir propone que z y \dot{z} son conocidas):

$$\dot{z}_m = [-R + (1 - z_m)w]/M \quad (\text{III.1a})$$

$$\dot{z}_T = C^{-1}[R\Delta + c_m(T_e - z_T)w - U(z_T - T_j)] \quad (\text{III.1b})$$

Obsérvese en este sistema de ecuaciones que la primera entrada de control a determinar [el flujo de alimentación de monómero al reactor $w(t)$] puede ser obtenida fácilmente a partir de la Ec.(III.1a), sin embargo, la segunda entrada de control [la velocidad de calor extraído por el fluido que circula a través de la camisa o serpentín de enfriamiento Q_J] no aparece explícitamente en la Ec. (III.1b), por lo que se requiere volver a derivar esta ecuación (es decir, se requiere obtener \ddot{z}_T) lo cual conlleva a la problemática de requerirse del conocimiento de la función no lineal F (Ec. II.5) y su matriz Jacobiana $\partial_x F$. Dicho de otra manera, el mapa de salidas tendría como grados relativos al par (1, 2), pero por lo explicado anteriormente, esto podría conducir a problemas de robustez (por el grado relativo mayor a uno de la segunda salida escogida). Para evitar este inconveniente y poder construir un controlador independiente del conocimiento de la función F (que como ya se explicó anteriormente posee incertidumbre de la cinética de polimerización y de la correlación para evaluar el transporte de calor) se recurre al artificio de considerar a la temperatura de la camisa/serpentín T_j como una entrada de control "virtual" (en lugar de Q_J), por lo que entonces se pueden resolver las Ecs. (III.1) para (w, T_j) y así obtener lo que sería el *control primario* (o maestro):

$$w = (R + M \dot{z}_m)/(1 - z_m) \quad (\text{III.2a})$$

$$T_j = z_T + U^{-1}[C\dot{z}_T - R\Delta - wc_m(T_e - z_T)] \quad (\text{III.2b})$$

Una vez que se conoce T_j (Ec. III.2b), se hace uso del balance de calor en la camisa/serpentin (Ec. II.1a) para obtener la velocidad de intercambio de calor con el fluido que circula a través de ellos (Q_j), a partir del cual se puede obtener el flujo de servicios requerido (vapor saturado o agua de enfriamiento) que es precisamente la segunda entrada de control. Dado que para hacer esto se requiere del conocimiento de la primera derivada de la temperatura de la camisa/serpentin \dot{T}_j , es necesario construir un filtro de segundo orden por medio del cual se estima esta derivada:

$$\hat{T}_j = \hat{v}_j + 2\omega^*(T_j - \hat{T}_j), \quad \hat{T}_j(0) = y_{j0} \quad (\text{III.3a})$$

$$\dot{\hat{T}}_j = \omega^{*2}(T_j - \hat{T}_j), \quad \dot{\hat{T}}_j(0) = \dot{\hat{v}}_{j0} \quad (\text{III.3b})$$

siendo ω^* la frecuencia (ajustable) del filtro y \hat{v}_j el estimado de \dot{T}_j . Entonces, a partir de la Ec. (II.1a) se obtiene

$$Q_j = C_j \hat{v}_j - U(T - T_j) + U_j(T_j - T_s) \quad (\text{III.3c})$$

valor que al ser substituido en la Ec. (II.2) permite finalmente obtener la entrada de control a manipular (flujo de vapor o agua de enfriamiento) o *control secundario* (o esclavo):

$$w_j = v(Q_j, T_j, T_{je}) \quad (\text{III.3d})$$

En resumen, la aplicación de la restricción $g(x) = \bar{z}(t)$ al modelo del reactor (Ec. II.1) en conjunto con el empleo de las ecuaciones de los controladores primario (Ec. III.2) y secundario (Ec. III.3) da lugar a la inversa dinámica. Mediante integración numérica y análisis de sensibilidad (como se verá posteriormente en este capítulo) se puede demostrar que esta inversa dinámica es RE(robustamente exponencialmente)-estable, lo cual significa, en un lenguaje más técnico, el cumplimiento de la condición (v) del teorema enunciado en el **Apéndice B** y la existencia de una operación nominal también RE-estable.

La consideración formal del tema de la estabilidad robusta de una trayectoria va más allá de los alcances de esta tesis por lo que aquí basta con mencionar que este estudio está fundamentado por la definición de estabilidad exponencial (creciente o decreciente) de una trayectoria en tiempo finito: una trayectoria es robustamente estable si sus trayectorias perturbadas permanecen admisiblemente cercanas a ella cuando las perturbaciones en las condiciones iniciales, entradas exógenas y parámetros son admisiblemente pequeñas (Álvarez *et al.*, 2004).

Finalmente, vale la pena recordar aquí que la inversa dinámica representa el comportamiento límite a alcanzar por cualquier tipo de controlador.

III.3.4. Controlador con retroalimentación de estados.

Para construir este controlador en línea del reactor de polimerización, supóngase que se conocen los estados del sistema x y las funcionalidades del modelo F (Ec. II.5); sean ω_T (u ω_j) las ganancias del controlador primario (o secundario) de temperatura e impóngase la siguiente dinámica a lazo cerrado para seguimiento de las salidas:

$$z_m = \bar{z}_m, \quad \dot{z}_T = \dot{\bar{z}}_T - \omega_T(T - \bar{z}_T), \quad \dot{T}_j = \dot{T}_j^* - \omega_j(T_j - T_j^*)$$

donde T_j^* es el punto de consigna (set-point) para la temperatura de la camisa/serpentín determinado por el controlador primario, de acuerdo a la siguiente ecuación algebraica

$$T_j^* = T + [Cz_T - R\Delta - wc_m(T_e - z_T)]/U$$

La substitución de estas expresiones en las ecuaciones de la inversa dinámica para el controlador primario (Ecs. III.2) y secundario (Ecs. III.3) dan lugar al controlador en cascada con retroalimentación de estados (con $T_j = T_j^*$)

$$\begin{aligned} T_j^* &= T - \{f_R(x) \Delta + wc_m(T_e - T) - C[\dot{\bar{z}}_T - \omega_T(T - \bar{z}_T)]\} / f_U(x) \\ Q_j &= C_j[\dot{T}_j^* - \omega_j(T_j - T_j^*)] - f_U(x)(T - T_j) + U_j(T_j - T_s) \\ w &= [f_R(x) + M\dot{\bar{z}}_m] / (1 - \bar{z}_m), \quad w_j = v(Q_j, T_j, T_{j,e}) \end{aligned} \quad (III.4)$$

Así bien, este controlador no lineal no puede ser implementable desde el punto de vista práctico dado que tanto los estados x como las funciones no lineales $f_R(x)$ y $f_U(x)$ no están disponibles para control en línea, por lo que realmente debe considerarse como un punto de partida y de comparación para el funcionamiento y construcción de un controlador implementable con retroalimentación de salidas (a ser presentado en el *Capítulo V*), que en el caso de esta tesis, estará basado en un observador calorimétrico (cuyo desarrollo se presenta en el *Capítulo IV*). En el supuesto caso que las funciones del modelo $f_R(x)$ y $f_U(x)$ fueran conocidas exactamente, el controlador anterior (Ecs. III.4) representaría el comportamiento límite alcanzable con cualquier controlador exacto basado en modelo, no lineal, con retroalimentación de estados.

III.3.5. Operación nominal del reactor.

Sin restringir la metodología y únicamente para propósitos ilustrativos, en esta sección se mostrará su aplicación (ver Sección III.3.1) para llevar a cabo, mediante simulaciones numéricas, el diseño de la operación nominal del reactor de homopolimerización considerando los dos casos que se describen a continuación (CASO A y B). El sistema de prueba seleccionado fue la polimerización en emulsión de acetato de vinilo en semicontinuo, reconocido éste por ser un proceso complejo y altamente exotérmico (ver modelo detallado de este proceso en el *Apéndice A*). Para hacer más riguroso este diseño, se considerará que el proceso se lleva a cabo en un reactor hipotético a escala industrial, el cual al estar desprovisto de un condensador, tiene una capacidad limitada para extracción de calor.

De acuerdo al establecimiento del problema descrito en la Sección II.2, para construir la operación del reactor respetando ciertas especificaciones de diseño del proceso y restricciones, se habían considerado varias alternativas para configurar los diversos equipos que integran el sistema de polimerización (geometría del reactor, sistema de agitación e intercambio de calor, etc.), las cuales están contenidas en el vector p_p . Dado que el número de combinaciones es muy alto y como el objetivo de esta sección es sólo mostrar una metodología, se restringirá el diseño a seleccionar el sistema de agitación y de

intercambio de calor más convenientes para esta aplicación, manteniendo una misma geometría del reactor (L/D_T) y seleccionando un intercambiador de calor vapor saturado-agua, del tipo coraza-tubos, como equipo para suministro de calor al fluido de calentamiento, así como una bomba de alto flujo para recirculación de agua de enfriamiento. Respecto al sistema de agitación y mezclado se deberá elegir entre una paleta de 2 hojas rectas sin deflectores en el tanque y un impulsor tipo turbina de 4 hojas a 45° incluyendo tales deflectores, mientras que la selección del medio para intercambio de calor con la emulsión considerará, ya sea una camisa con deflectores internos, o bien un serpentín interno. Las correlaciones para el cálculo del coeficiente interno de transferencia de calor para estas 4 combinaciones a evaluar fueron tomadas del libro de Holland y Chapman (1966) y no serán mostradas aquí para brevedad de la explicación.

Respecto al diseño del proceso de polimerización, se considerará que la cantidad total de agua requerida por la formulación, así como todo el emulsificante y todo el iniciador, son cargados desde el inicio del mismo y sólo el monómero será alimentado al reactor de acuerdo a cierto flujo a ser determinado. El objetivo es llevar a cabo la polimerización a la máxima velocidad posible bajo condiciones controladas de temperatura y operando de manera segura.

Para tales efectos, considérese un reactor semicontinuo de polimerización en emulsión con una capacidad nominal de 10 TM ($L/D_T = 1.05$) al cual se deberán alimentar $M_L = 4500$ Kg de acetato de vinilo (suministrados a una temperatura $\bar{T}_c = 20^\circ\text{C}$) usando persulfato de amonio como iniciador y lauril sulfato de sodio como emulsificante, con la idea de obtener un látex con un contenido de sólidos del 55%. Los valores iniciales de las temperaturas del reactor, camisa/serpentín y alrededores son: $\bar{T}_o = 80^\circ\text{C}$ (CASO A) y 70°C (CASO B), $\bar{T}_{jo} = 97^\circ\text{C}$ (CASO A) y 75°C (CASO B) y $\bar{T}_s = 20^\circ\text{C}$ (en ambos casos). La temperatura a la cual deberá ser llevada a cabo la polimerización es $\bar{T} = 80^\circ\text{C}$, permitiendo que una vez alimentado todo el monómero, sólo se incremente 5°C durante el período correspondiente al agotamiento en el cual se deberá alcanzar una conversión global de mínimo 99.5% ($\bar{\chi} \geq 0.995$). La trayectoria $\bar{z}_m(t)$ debe ser escogida de tal forma que el contenido de monómero no reaccionado dentro del reactor se incremente paulatinamente

con el tiempo hasta alcanzar un valor límite (seguro) de 300 Kg (CASO A) y 250 Kg (CASO B), el cual permanecerá constante hasta finalizar el período de adición del monómero. Para esta planta en particular, se ha considerado que se dispone de los siguientes servicios: vapor saturado de $5 \text{ kg}\tilde{\text{g}}/\text{cm}^2$ ($T_j^+ = 150^\circ\text{C}$) y agua provista ya sea por una torre de enfriamiento ($T_j^- = 20^\circ\text{C}$) (CASO A), o bien por una unidad enfriada por amoníaco (CASO B) de tal forma que se puedan alcanzar temperaturas muy bajas.

Entonces, las condiciones nominales iniciales son: $\bar{x}(0) = [T_{j_0}, T_o, \bar{M}_o, \bar{P}_o, I_o, \bar{N}_o] =$
[370 K, 353 K, 3900 Kg, 0 Kg, 7.9E-03 M, 0 partículas/Litro agua] (CASO A)
[348 K, 343 K, 3900 Kg, 0 Kg, 7.9E-03 M, 0 partículas/Litro agua] (CASO B)

Es importante mencionar aquí que mientras en el primer caso a estudiar (CASO A) el énfasis se hará en diseñar la operación del reactor en cuestión seleccionando la configuración de equipo más propicia para las condiciones de proceso señaladas, en el segundo caso (CASO B) se evaluará el efecto que tiene en la operación el cambio en condiciones de proceso usando la misma configuración de equipo encontrada en el primer caso.

Especificaciones y restricciones para el diseño del proceso

Desde el punto de vista de la operación del proceso, se deben considerar las siguientes especificaciones y restricciones:

Parámetros de diseño:

- i) Sistema de intercambio de calor:
 - Tipo: A seleccionar entre una camisa o un serpentín interno.
- ii) Aquellos relacionados a la determinación del coeficiente global de transferencia de calor (ver *Apéndice A*).
- iii) El área de intercambio de calor (cambiante con el llenado del tanque).
- iv) Equipo para mezclado y agitación:
 - Tipo: A seleccionar.
 - Tamaño: $0.4D_T$.
 - Número de impulsores en la flecha: Uno.
 - Velocidad de agitación: 80 rpm.
- v) Bomba de recirculación de agua de enfriamiento:
 - Caudal de agua máximo a manejar: 5000 L/min.
- vi) Sistema de suministro de calor al fluido de calentamiento:
 - Intercambiador de calor vapor saturado-agua.
 - Tipo: Coraza y tubos.

Restricciones:

- i) La cantidad total de monómero (M_L) a ser alimentada al reactor a lo largo del período semicontinuo está fija:

$$M_L = \int_0^t w(\tau) d\tau = 4500 \text{ Kg}$$

- ii) Conversión global mínima a alcanzar: $\bar{\chi} \geq 0.995$.
- iii) Flujo volumétrico de monómero a alimentar al reactor: $0 \leq q_m(t) \leq 40 \text{ L/min}$.
- iv) Debido a la disponibilidad de servicios en la planta [agua de la torre de enfriamiento a $\sim 20^\circ\text{C}$ (CASO A) o agua provista por una unidad enfriada por amoniaco (CASO B) y vapor saturado de $\sim 5 \text{ kg/cm}^2$ (para ambos casos)], los niveles permisibles para la temperatura de la camisa están comprendidos en el intervalo:

$$30^\circ\text{C} \text{ (incluye margen de seguridad)} = T_j^- \leq T_j \leq T_j^+ = 150^\circ\text{C} \text{ (CASO A)}$$

$$5^\circ\text{C} \text{ (incluye margen de seguridad)} = T_j^- \leq T_j \leq T_j^+ = 150^\circ\text{C} \text{ (CASO B)}$$

Con base a estas especificaciones y restricciones, el problema de diseño proceso-control consistirá en determinar simultáneamente:

- Un diseño admisible del sistema de polimerización p_p (sistema de agitación e intercambio de calor).
- Una evolución nominal del reactor que sea admisible $\bar{x}(t)$ y sus correspondientes entradas nominales admisibles $\bar{u}(t)$ y $\bar{d}(t)$.
- La especificación básica del esquema de control.

Construcción de la operación nominal

CASO A

Aplicando el procedimiento descrito en la Sección III.3.1 y tomando como salidas a la fracción masa de monómero no reaccionado ($z_1 = m$) y a la temperatura del reactor ($z_2 = T$), después de cierto número de iteraciones (4 o 5) para cada una de las 4 configuraciones de equipo evaluadas, en las que se conjuntaron aspectos físicos y consideraciones de diseño del proceso, se obtuvo la operación del reactor ilustrada en la Figura III.1 (en líneas gruesas). Esta operación corresponde a la configuración en la cual el reactor está equipado con un agitador tipo turbina de 4 hojas a 45° con deflectores en su pared interna, mientras que el sistema de intercambio de calor resultante fue una camisa con deflectores internos, ya que fue precisamente esta configuración con la cual se logró obtener el menor tiempo de proceso. También, como se describe a continuación, se encontró que esta operación es robustamente estable.

Para propósitos comparativos y a fin de corroborar mediante simulación el análisis teórico de las implicaciones (mal condicionamiento del sistema) de una elección inapropiada de salidas (ver Sección III.3.2), en la misma Figura III.1 (en líneas delgadas) se incluye el diseño de la operación del reactor que hubiera resultado de haber elegido justamente como salidas a la conversión ($z_1 = \chi$) y a la temperatura del reactor ($z_2 = T$), usando la misma configuración de equipo encontrada.

Para la interpretación de los resultados mostrados en la Figura III.1, es importante aclarar que el perfil de fracción masa de monómero remanente a seguir $[z_i(t)]$, se eligió de tal suerte que diera lugar a una trayectoria de contenido de monómero libre que fuera aumentando paulatinamente en el tiempo hasta estacionarse en un valor predeterminado y seleccionado arbitrariamente de 300 Kg [línea gruesa de la Figura III.1(a)].

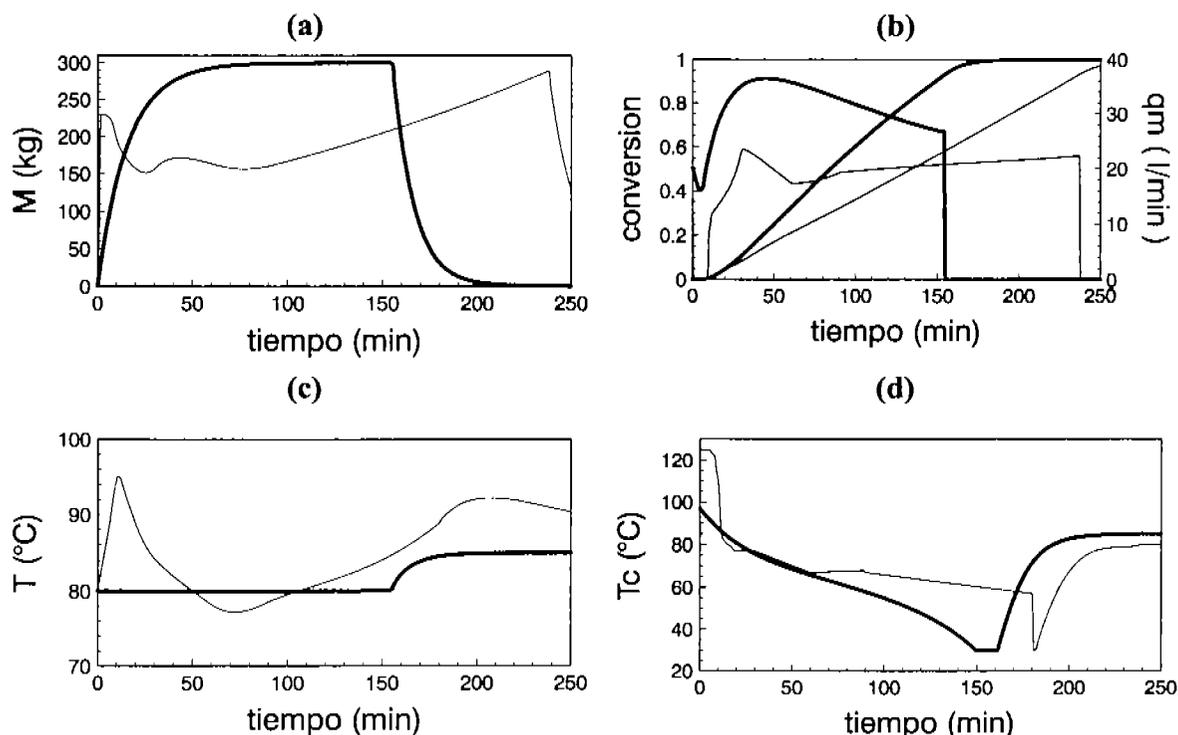


Figura III.1. Operación nominal del reactor de homopolimerización para el CASO A.

Como puede apreciarse en la Figura III.1(a) (línea gruesa), la trayectoria propuesta para la evolución del monómero remanente en el reactor (línea punteada no visible en la figura) es seguida a la perfección (línea gruesa), por lo que en esta figura sólo se observa una curva (por estar sobrepuestas).

En la Figura III.1(b) aparece el correspondiente perfil de conversión y la manera como se dosificó el monómero (ambas en líneas gruesas). Obsérvese de esta última figura que en aproximadamente 160 minutos se adiciona todo el monómero y se alcanza una conversión mayor a 99.5% después de aproximadamente 210 minutos de operación. En la

Figura III.1(c) (línea gruesa) se puede apreciar que la temperatura de la polimerización se mantuvo en 80°C durante los 160 minutos que duró la adición del monómero, y posteriormente durante el período de agotamiento, se observa que la temperatura se elevó a ~85°C. Este aumento en temperatura se debe a que, a partir de que todo el monómero se ha alimentado al reactor, deja de existir una de las entradas de control (que es precisamente el flujo de adición del monómero al reactor que actúa como un enfriante al ser alimentado a una temperatura cercana a la del ambiente). La Figura III.1(d) (línea gruesa) muestra la temperatura de la camisa de calentamiento/enfriamiento. Obsérvese que al llegar a 150 minutos de operación, la temperatura de la camisa se estaciona en 30°C (saturación del control), que fue el valor mínimo permisible fijado en las especificaciones de proceso para esta variable y que queda prácticamente determinado por la temperatura del agua de la torre de enfriamiento de la planta (que se consideró era de ~20°C pero se incluye un cierto margen de seguridad). Esta situación se mantiene unos 10 minutos más hasta que todo el monómero finalmente ha entrado al reactor. A partir de este momento, la exoterma producida por los 300 kilogramos de monómero sin reaccionar no es suficiente para mantener la temperatura en el reactor, y por lo tanto, se observa un incremento en la temperatura de la camisa a fin de calentarlo. Es importante mencionar aquí que de haberse diseñado una operación más rápida que ésta, la saturación del controlador hubiera durado un mayor tiempo y esto hubiera conducido a una situación potencialmente peligrosa pues es una señal de demanda de agua más fría y de la cual no se dispone en la planta.

Resulta obvio decir que el diseño de la operación nominal previamente presentado fue obtenido para un equipo específico (geometría del reactor, sistema de agitación e intercambio de calor, etc.) y ciertas condiciones de operación, por lo que si alguno de estos factores cambiara (como se mostrará posteriormente en el CASO B), la operación que se obtendría sería completamente diferente.

Una vez presentado el diseño de la operación nominal (CASO A) del reactor de homopolimerización en cuestión, a continuación se muestran los resultados (líneas delgadas de la Figura III.1), únicamente para propósitos ilustrativos, que se hubieran obtenido (para este mismo CASO A) de haber seleccionado a la conversión ($z_1 = \chi$) y a

la temperatura del reactor ($z_2 = T$) como las salidas a seguir (para la misma configuración de equipo obtenida), sin haber llevado a cabo previamente un análisis teórico como el presentado en la Sección III.3.2. Para tales propósitos, se eligió la trayectoria nominal de conversión obtenida anteriormente [línea gruesa de la Figura III.1(b)] como salida nominal a seguir $\bar{z}(t)$.

Nuevamente, se generaron las trayectorias de estado nominales $\bar{x}(t)$ y sus correspondientes trayectorias nominales para las entradas $\bar{u}(t)$ (Ecs. B.3 del *Apéndice B*). De la Figura III.1(b) se observa que la trayectoria de conversión para este caso (línea delgada) es incapaz de seguir la trayectoria nominal dada por la línea gruesa, tal como se esperaba del análisis teórico. De igual manera, en la Figura III.1(c) se puede observar que la temperatura del reactor (línea delgada) no puede ser mantenida en 80°C, como previamente se especificó. Sale a la luz en este momento la importancia que tiene el simple análisis de la matriz de desacoplamiento, ya que sin tener que hacer simulación alguna, indica el comportamiento que se espera de una elección de salidas determinada. En resumidas cuentas, se dice entonces para este caso que aunque la operación a lazo cerrado sea nominalmente estable, no es robustamente estable.

CASO B

De nueva cuenta, siguiendo la metodología para diseño recursivo descrita en la Sección III.3.2, se obtuvo (después de 3 iteraciones y manteniendo la misma configuración de equipo encontrada anteriormente) la operación nominal mostrada en la Figura III.2 (en líneas discontinuas casi imperceptibles), a partir de la cual se pueden hacer las siguientes observaciones: (i) el tiempo de proceso queda determinado por la capacidad de extracción de calor del reactor (considerando un margen de seguridad), la cual a su vez está determinada por la trayectoria nominal impuesta para la fracción de monómero remanente a seguir; (ii) los perfiles de monómero remanente y temperatura del reactor seleccionados deben ser lo suficientemente suaves (como los mostrados en la figura) para evitar la saturación del control; (iii) la duración del lote de $t_f = 4$ horas representa un compromiso adecuado entre seguridad, productividad y calidad de producto (respecto a ciertas especificaciones predeterminadas); (iv) justo antes del término del período de dosificación

del monómero, el incremento de la viscosidad del látex originado por el aumento de la fracción volumen de sólidos, trae como consecuencia un requerimiento fuerte de extracción de calor que se ve reflejado en un rápido decremento de la temperatura de la camisa.

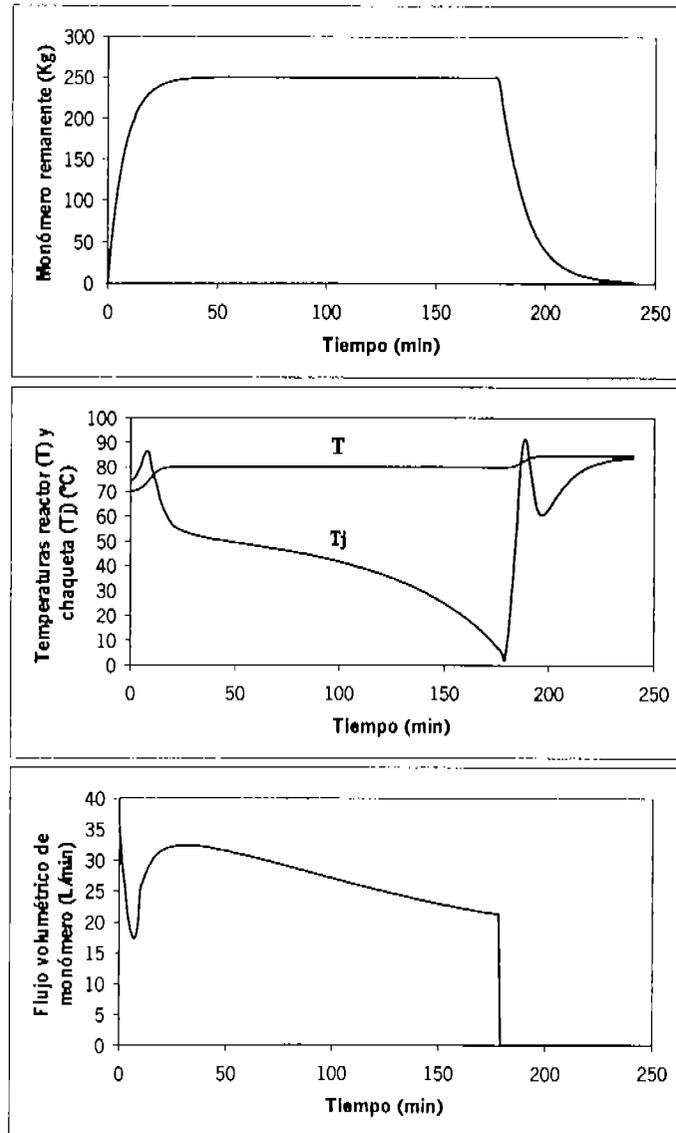


Figura III.2. Operación nominal del reactor de homopolimerización para el CASO B.

Las características descritas anteriormente coinciden bien con las experiencias observadas en la operación real de reactores de polimerización en emulsión a escala industrial.

De la Figura III.2 es claro que, al haberse variado las condiciones de reacción respecto al caso anterior (CASO A) manteniendo la misma configuración de equipo, principalmente en lo que se refiere a la cantidad máxima permitida de monómero sin reaccionar, la operación nominal del reactor que resulta es totalmente distinta. Esta operación nominal en semicontinuo de 4 horas de adición de monómero se dice que es estable en el sentido de que es robusta ante perturbaciones en las condiciones iniciales, en las entradas exógenas y en los parámetros del modelo (para brevedad del análisis no se incluyen los gráficos donde se demuestra esto).

En la Figura III.3 se muestra la prueba de robustez de estabilidad para una variante de los casos previamente analizados, en la que a propósito se hizo más lenta la operación. Estas simulaciones se hicieron a lazo abierto (sin control) utilizando un perfil predeterminado para la temperatura de la camisa de calentamiento/enfriamiento que fue obtenido en anteriores simulaciones y dosificando el monómero en 5 horas a flujo constante para una configuración del reactor idéntica a la obtenida anteriormente. Para probar la robustez del sistema se perturbaron a propósito las condiciones iniciales en un 5% hacia arriba y hacia abajo. Como puede verse en la citada figura, en la que por cierto sólo se muestran aquellos estados que exhibieron la mayor desviación (monómero remanente e iniciador), cada una de las dos trayectorias mostradas está delimitada por un par extra de curvas (las cuales aparecen con líneas punteadas), las cuales corresponden a las trayectorias perturbadas. Para los demás estados del sistema (no mostrados) la trayectoria a lazo abierto y las correspondientes trayectorias perturbadas aparecen sobrepuestas. Se concluye entonces que la operación es robustamente estable.

Es importante señalar en este punto que la forma tan peculiar de las curvas mostradas en la Figura III.3 obedece al también peculiar perfil de temperatura del reactor obtenido para estas simulaciones (no mostrado).

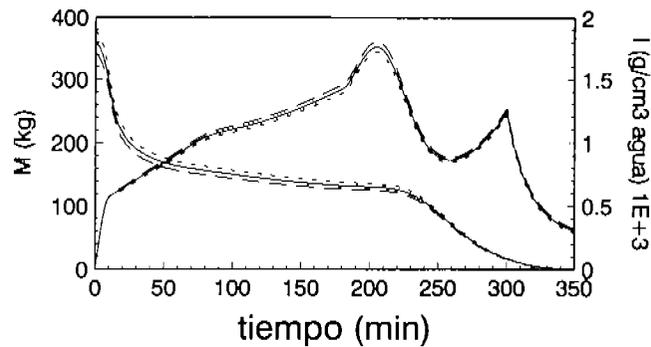


Figura III.3. Prueba de estabilidad robusta (variando condiciones iniciales) para el caso de una operación más lenta que la de los CASOS A y B.

Caso contrario al anterior es aquel mostrado en la Figura III.4, el cual y al igual que antes, es una variante a los casos nominales previamente obtenidos (CASO A y B) pero que en esta ocasión representa una operación que es mucho más rápida. Para llevar a cabo estas simulaciones a lazo abierto, nuevamente se empleó un perfil predeterminado para la temperatura de la camisa de calentamiento/enfriamiento y el monómero se dosificó a flujo constante durante 30 minutos (usando la misma configuración de equipo encontrada). Procediendo de la misma manera, para probar la robustez del sistema se perturbaron las condiciones iniciales 5% hacia arriba y hacia abajo.

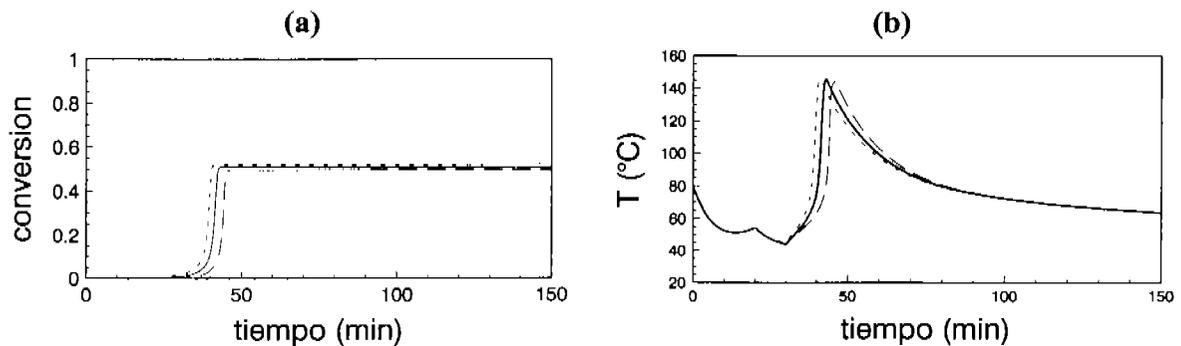


Figura III.4. Prueba de inestabilidad para el caso de una operación más rápida que la de los CASOS A y B.

En la Figura III.4(a) se muestran las trayectorias nominal y perturbadas (en líneas punteadas) de conversión, mientras que en la Figura III.4(b) aparecen las trayectorias nominal y perturbadas (líneas punteadas) correspondientes a la temperatura del reactor.

Obsérvese de las citadas figuras que una súbita excursión en temperatura provoca la descomposición excesiva del iniciador (perfil no mostrado), y por lo tanto, la conversión sólo alcanza un determinado valor con lo cual la operación es inestable.

En conclusión, a medida que el tiempo de polimerización disminuye como resultado de una velocidad de adición del monómero más alta, la operación se va haciendo inestable y en el límite puede ocurrir una explosión catastrófica, como se ilustró anteriormente.

III.3.6. Especificación básica de la configuración de control.

De la información obtenida en el inciso anterior, se cuenta con las trayectorias nominales (para cualquiera de los dos casos, A o B) del flujo másico $\bar{w}(t)$ o volumétrico (obtenido a partir del anterior y la densidad del monómero) de adición de monómero al reactor $\bar{q}_m(t)$ y de la temperatura del mismo $\bar{T}(t)$. Una alternativa para la especificación básica de la configuración de control del reactor de homopolimerización consistiría en fijar $q_m(t) = \bar{q}_m(t)$ en modalidad prealimentada y usar a $\bar{T}(t)$ como un punto de consigna (set-point) variable en tiempo de un controlador en cascada de temperatura. Otra alternativa sería emplear un controlador con retroalimentación de salidas basado en un observador, tal y como se ilustra en el *Capítulo V*. Por medio de simulaciones se puede demostrar que ambos esquemas de control dan lugar a una operación a lazo cerrado robustamente estable.

III.3.7. Comentarios finales.

Como cualquier otra estrategia a lazo abierto publicada anteriormente, la mostrada en este capítulo no es la excepción y presenta una serie de inconvenientes. Por un lado, la imperfección del modelo matemático a partir del cual se desarrolla la estrategia de control, la presencia de perturbaciones desconocidas que entran al reactor (niveles variables de inhibidor en el monómero, la presencia de impurezas que pueden afectar la velocidad de descomposición del iniciador, etc.), errores causados por desviaciones en las predicciones del modelo (incertidumbre de algunos parámetros cinéticos) e inclusive un mal mezclado durante la polimerización, pueden afectar drásticamente el desempeño de la operación a

lazo abierto y provocar que la trayectoria de la polimerización siga un camino distinto al determinado cuando se diseñó la operación nominal del reactor. Por otro lado, las dificultades que representa el monitoreo continuo del reactor para obtener información confiable de las principales variables de la polimerización y la falta de instrumentos robustos en línea, los cuales en el mejor de los casos sólo proveen mediciones retrasadas de algunas propiedades de interés del polímero, ha traído como consecuencia que el control de los reactores de polimerización sea una tarea bastante compleja. Para dar un ejemplo de esto, en la estrategia propuesta presentada previamente, se debe conocer el contenido de monómero no reaccionado dentro del reactor, pero de acuerdo a algunos de los argumentos aquí descritos, sólo es posible contar con mediciones retrasadas de esta variable (y probablemente con cierta incertidumbre) y a lo mejor no con la frecuencia debida, por lo tanto representa un inconveniente considerable y una clara limitación y riesgo para su implementación práctica.

Para hacer frente a estas dificultades, en los siguientes capítulos de esta tesis se desarrollarán una serie de herramientas a fin de obtener finalmente una estrategia de control a lazo cerrado con retroalimentación de mediciones (de variables que puedan ser fácilmente medibles con precisión usando instrumentación estándar, como flujos y temperaturas), la cual permitirá obtener información confiable (*e.g.*, conversión, contenido de monómero libre, etc.) y casi continua acerca de las características de la reacción de polimerización.

III.4. CONCLUSIONES.

En este capítulo se abordó, dentro de un marco de sistemas dinámicos no lineales, el problema de obtener un homopolímero en emulsión mediante un proceso en semicontinuo operando a la máxima capacidad de producción y bajo condiciones reguladas de temperatura. Se trataron dos aspectos básicos los cuales fundamentan la resolubilidad robusta de cualquier estrategia de operación-control (a lazo abierto o cerrado) del reactor: la existencia y la construcción de una operación nominal robusta. En otras palabras, la propiedad de invertibilidad dinámica (Hirschorn, 1979) asociada, constituye una condición necesaria de existencia y un prerrequisito de construcción para el diseño de una versión a

lazo cerrado con retroalimentación, ya sea convencional (Padilla & Álvarez, 1997) o avanzada (Álvarez, 1996).

Usando este enfoque de la inversa dinámica, se estableció la existencia de una operación nominal robusta para el reactor de homopolimerización así como un procedimiento sistemático para el diseño de la misma. Este mismo procedimiento puede ser usado: (i) para resolver interactivamente problemas de diseño de procesos; (ii) como punto de partida para formular y resolver un problema de optimización bien condicionado (Biegler *et al.*, 1997). De hecho, la aplicación recursiva de esta inversa dinámica al problema del reactor de homopolimerización en emulsión demostró que en pocas iteraciones es capaz de conducir a un diseño (casi) óptimo, similar al que se podría obtener mediante técnicas, a la mejor demasiado complejas, de optimización.

Siguiendo una estrategia unificada de diseño equipo-operación-control (Álvarez *et al.*, 1995), se estableció la conexión básica entre el diseño de la operación nominal vista como una trayectoria que evoluciona en el tiempo y la estructura básica y propiedades del controlador que da seguimiento en forma robusta a dicha trayectoria. Recuperar el comportamiento de este control a lazo cerrado, cuyo desempeño representa el límite a alcanzar por cualquier controlador, será precisamente el objetivo del problema de control con retroalimentación de salidas a diseñar posteriormente, bajo las restricciones de modelado y disponibilidad de mediciones en línea establecidas en el planteamiento del problema (ver *Capítulo II*). La construcción de la versión basada en observador de tal controlador será justamente el material de los siguientes dos capítulos de esta tesis.

La metodología propuesta fue ilustrada con la homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo en un reactor industrial cuyas características de diseño asemejan las de una unidad real a escala de producción.

III.5. BIBLIOGRAFÍA.

- Álvarez, J., F. Zaldo, and S. Padilla, "Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods", *Proc. DYCORDER + '95*, 363 (1995).
- Álvarez, J., "Output-feedback Control of Nonlinear Plants", *AIChE J.*, **42** (9), 2540 (1996).
- Álvarez, J., T. López, and E. Hernández, "Robust Geometric Nonlinear Control of Process Systems", *Proc. ADCHEM 2000*, 395 (2000).
- Álvarez, J., F. Zaldo, and G. Oaxaca, "Towards a Joint Process and Control Design for Batch Processes: Application to Semibatch Polymer Reactors", In: *The Integration of Process Design and Control* (P. Seferlis and M. C. Georgiadis, Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, **17**, 604, Elsevier (2004).
- Álvarez-Ramírez, J. J., J. Álvarez, and R. Monroy-Loperena, "Backstepping Design of Composition Cascade Control for Distillation Columns", *AIChE J.*, **48** (8), 1705 (2002a).
- Álvarez-Ramírez, J. J., J. Álvarez, and A. Morales, "An Adaptive Cascade Control for a Class of Chemical Reactors", *Int. J. of Adaptive Control and Signal Processing*, **16**, 681 (2002b).
- Amrehn, H., "Computer Control in the Polymerization Industry", *Automatica*, **13**, 533 (1977).
- Arzamendi, G., and J. M. Asua, "Monomer Addition Policies for Copolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Copolymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2019 (1989).
- Arzamendi, G., and J. M. Asua, "Copolymer Composition Control During the Seeded Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 249 (1990).
- Arzamendi, G., and J. M. Asua, "Copolymer Composition Control of Emulsion Copolymers in Reactors with Limited Capacity for Heat Removal", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1342 (1991).
- Asua, J. M., I. Sáenz de Buruaga, M. Arotçarena, and A. Urretabizkaia, "On-line Control of Emulsion Polymerization Reactors", In: *International Workshop on Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and H. U. Moritz, Eds.), 655 (1995).
- Asua, J. M., Control of Emulsion Polymerization Reactors Using a Hierarchical Fuzzy Logic/Model-Based Controller, *Polym. Reaction Eng.*, **9**(1), 37 (2001).
- Biegler, L. T., I. E. Grossmann, and A. W. Westerberg, *Systematic Methods of Chemical Process Design*, Prentice Hall PTR, New Jersey (1997).
- Broadhead, T. O., A. E. Hamielec, and J. F. MacGregor, "Dynamic Modelling of the Batch, Semibatch and Continuous Production of Styrene/Butadiene Copolymers by Emulsion Polymerization", *Makromol. Chem., Suppl.* **10/11**, 105 (1985).
- Canegallo, S., P. Canu, M. Morbidelli, and G. Storti, "Composition Control in Emulsion Copolymerization. II. Application to Binary and Ternary Systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1919 (1994).
- Canu, P., S. Canegallo, M. Morbidelli and G. Storti, "Composition Control in Emulsion Copolymerization. I. Optimal Monomer Feed Policies", *J. of Appl. Polym. Science*, **54**, 1899 (1994).
- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Control of Product Composition in Emulsion Copolymerization" In: *Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and W. Geiseler, Eds.), 33 (1989a).

- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Dynamic Modeling and State Estimation for an Emulsion Copolymerization Reactor", *Comp. Chem. Eng.*, **13** (1/2), 21 (1989b).
- Dubé, M.A., J. B. P. Soares, A. Penlidis, and A. E. Hamielec, "Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 966 (1997).
- Guyot, A., J. Guillot, C. Pichot, and L. Ríos-Guerrero, "New Design for Producing Constant Composition Copolymers in Emulsion Polymerization", In: *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization* (D. R. Basset and A. E. Hamielec, Eds.), ACS Symposium Series, **165**, 415 (1981).
- Hamielec, A. E., J. F. MacGregor, and A. Penlidis, "Multicomponent Free Radical Polymerization in Batch, Semibatch and Continuous Reactors", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11**, 521 (1987).
- Hammouri, H., T. F. McKenna, and S. Othman, "Applications of Nonlinear Observers and Control: Improving Productivity and Control of Free Radical Solution Copolymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4815 (1999).
- Hirsch, W. H., and S. Smale, *Differential Equations, Dynamical Systems, and Linear Algebra*, Academic Press, New York (1974).
- Hirschorn, R. M., "Invertibility of Multivariable Nonlinear Control Systems", *IEEE Trans. Automat. Contr.*, **AC-24**, 855 (1979).
- Holland, F. A., and F. S. Chapman, *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*, Reinhold Publ. Corp., New York (1966).
- Isidori, A., *Nonlinear Control Systems*, Springer-Verlag, New York (1995).
- Kozub, D., and J. F. MacGregor, "Feedback Control of Polymer Quality in Semi-batch Copolymerization Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **47** (4), 929 (1992).
- Kravaris, C., R. A. Wright, and J. F. Carrier, "Nonlinear Controllers for Trajectory Tracking in Batch Processes", *Comput. Chem. Eng.*, **13** (1/2), 73 (1989).
- Krstic, M., I. Kanellakopoulos, and P. Kokotovic, *Nonlinear and Adaptive Control Design*, Wiley, New York (1995).
- Leiza, J. R., G. Arzamendi, and J. M. Asua, "Copolymer Composition Control in Emulsion Polymerization Using Technical Grade Monomers", *Polymer International*, **30**, 455 (1993a).
- Leiza, J. R., J. C. De la Cal, G. R. Meira, and J. M. Asua, "On-line Copolymer Composition Control in the Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate", *Polym. React. Eng.*, **1** (4), 461 (1993b).
- Moritz, H. U., "Polymerization Calorimetry – A Powerful Tool for Reactor Control" In: *Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and W. Geiseler, Eds.), Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 248 (1989).
- Mutha, R. K., W. R. Cluett, and A. Penlidis, "On-line Nonlinear Model-based Estimation and Control of a Polymer Reactor", *AIChE J.*, **43** (11), 3042 (1997).
- Othman, N., G. Févotte, and T. F. McKenna, "Nonlinear State Estimation and Control of a Semibatch Terpolimerisation Reactor", *ADCHEM 2000, Intern. Symp. on Advanced Control of Chem. Processes*, Pisa, Italy – June 14-16, 521 (2000).
- Padilla, S., and J. Álvarez, "Control of Continuous Copolymerization Reactors", *AIChE J.*, **43** (2), 448 (1997).

- Ríos, L., and J. Guillot, "Polymerisation Acrylonitrile-Styrene-Acrylate de Methyle, 2. Synthèse de Terpolymères Homogènes en Composition par Polymerisation en Emulsion", *Makromol. Chem.*, **183**, 531 (1982).
- Sáenz de Buruaga, I., P. D. Armitage, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Nonlinear Control for Maximum Production Rate of Latexes of Well-Defined Polymer Composition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4243 (1997).
- Saldívar, E., and W. H. Ray, "Control of Semicontinuous Emulsion Copolymerization Reactors", *AIChE J.*, **43** (8), 2021 (1997).
- Sepulchre, R., M. Jancovic, and P. V. Kokotovic, *Constructive Nonlinear Control*, Springer-Verlag, New York (1977).
- Shinskey, F. G., *Process Control Systems*, McGraw-Hill, New York (1979).
- Slotine, J. E., and W. Li, *Applied Nonlinear Control*, Prentice Hall, New Jersey (1991).
- Soroush, M., and C. Kravaris, "Nonlinear Control of a Batch Polymerization Reactor: an Experimental Study", *AIChE J.*, **38** (9), 1429 (1992).
- Stephanopoulos, G., *Chemical Process Control. An Introduction to Theory and Practice*, Prentice Hall, New Jersey (1984).
- Tyner, D., M. Soroush, and M. C. Grady, "Adaptive Temperature Control of Multiproduct Jacketed Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4337 (1999).
- Urretabizkaia, A., G. Arzamendi, M. J. Unzué, and J. M. Asua, "High Solids Content Emulsion Terpolymerization of Vinyl Acetate, Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate. II. Open Loop Composition Control", *J. od Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, **32**, 1779 (1994a).
- Urretabizkaia, A., J. R. Leiza, and J. M. Asua, "On-line Terpolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Polymerization", *AIChE J.*, **40** (11), 1850 (1994b).
- Van Doremaele, G. H. J., H. A. S. Schoonbrood, J. Kurja, and A. L. German, "Copolymer Composition Control by Means of Semicontinuous Emulsion Copolymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 957 (1992).
- Vicente, M., J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Simultaneous Control of Copolymer Composition and MWD in Emulsion Copolymerization", *AIChE J.*, **47** (7), 1594 (2001).
- Wonham, W. M., *Linear Multivariable Control: A Geometric Approach*, Springer Verlag, New York (1985).
- Zaldo, F., and J. Álvarez, "A Composition-Temperature Control Strategy for Semibatch Emulsion Copolymer Reactors", *Proc. DYCOPS-5*, 217 (1998).

CAPÍTULO IV

ESTIMACIÓN CALORIMÉTRICA

RESUMEN

De acuerdo con las conclusiones del capítulo anterior, el problema de control con retroalimentación de salidas deberá consistir en la construcción de un controlador basado en observador, que en el caso de esta tesis se propone sea de naturaleza calorimétrica y cuya implementación requiere entonces del conocimiento en línea de estimados de las velocidades de generación e intercambio de calor (que equivale a conocer en línea la velocidad de polimerización y el coeficiente global de transferencia de calor). Es por esta razón que en este capítulo se trata el problema de estimación en línea de tales variables para el caso de reactores semicontinuos de homopolimerización en emulsión, empleándose exclusivamente las ecuaciones de conservación junto con mediciones en línea de temperaturas y flujos. Se presenta una metodología para confrontar el problema de diseño del estimador calorimétrico dentro de un marco unificado no lineal donde: (i) la resolubilidad del problema es explicada con base a nociones de observabilidad y detectabilidad no lineales, (ii) una condición robusta de convergencia acoplada a un procedimiento sistemático y transparente de construcción y sintonización, (iii) la robustez de la resolubilidad y del funcionamiento es interpretada en términos de nociones y conceptos de ingeniería de reactores de polimerización. Esta metodología es puesta en perspectiva con enfoques previos, proporcionando un marco unificado para analizar y comparar con las técnicas existentes, además de que fue verificada experimentalmente.

IV.1. MOTIVACIÓN.

Como se concluyó en el capítulo anterior, el punto de partida para la construcción del controlador con retroalimentación de salidas deberá consistir de un observador combinado con alguna realización del controlador con retroalimentación de estados desarrollado previamente, además de que debe satisfacer los requerimientos de modelado mínimo especificados en la formulación del problema (debe evitar el uso del modelo cinético y de la correlación para transferencia de calor).

Siguiendo la idea de la técnica calorimétrica en su llamada forma diferencial y sus extensiones recientes para estimación y control de procesos, a sabiendas que tales desarrollos adolecen de procedimientos sistemáticos que dificultan su aceptación y sobre

todo que están desconectados de los aspectos de diseño de equipo y operación nominal, la manera de diseñar tal realización consistiría, esencialmente, en reescribir las ecuaciones del controlador con retroalimentación de estados reemplazando las funcionalidades no lineales $f_R(x)$ y $f_U(x)$ por sus valores estimados. La factibilidad de lograr esto, como se discute en este capítulo, se puede concluir fácilmente con argumentos de balances de materia y energía en conjunto con técnicas de estimación diferencial. Para aquellos lectores especializados familiarizados con el tema de estimación no lineal vienen al caso un par de comentarios, en el entendido que no es el objetivo de esta tesis tratarlos: (i) De acuerdo a las definiciones de estimabilidad (Álvarez, 2000) o detectabilidad (Hernández & Álvarez, 2003) no lineales, basadas en nociones de observabilidad instantánea no lineal (Hermann & Krener, 1977) y asintótica (Sontag, 1990), la trayectoria del reactor calorimétrico es detectable si a cada tiempo t el estado del reactor x es determinado únicamente por su estado inicial, las entradas-salidas $d(t)$ - $y(t)$ y sus derivadas temporales (Hernández & Álvarez, 2003); (ii) El que se satisfaga en forma robusta esta propiedad de detectabilidad significa que la trayectoria de estados del reactor $x(t)$ puede ser reconstruida por medio de un estimador dinámico no lineal.

Debido a que el problema de estimación calorimétrica es importante *per se* y sujeto todavía a investigación, a continuación se presenta una reseña crítica del estado del arte correspondiente con la finalidad de delimitar la contribución de este trabajo de investigación.

IV.2. ESTADO DEL ARTE EN ESTIMACIÓN CALORIMÉTRICA.

Como se mencionó en el primer capítulo de esta tesis, uno de los principales retos de la ingeniería de reactores de polimerización es el desarrollar herramientas robustas que permitan el monitoreo y control de la operación del reactor de tal forma que se pueda obtener un producto con la calidad deseada a altas velocidades de producción y bajo condiciones seguras. Esto explica el porqué la estimación de estados en reactores de polimerización se ha vuelto tan importante durante los últimos años. La mayoría de los trabajos de estimación y control en este campo involucran el uso de los llamados filtros (extendidos) de Kalman (EKF) (Jo & Bankoff, 1976; Hyun & Bankoff, 1976; Kiparissides

et al., 1981; Gagnon & MacGregor, 1991; Kozub & MacGregor, 1992; Dimitratos *et al.*, 1989a, b, 1991; Leiza *et al.*, 1993; Eliçabe *et al.*, 1995; Mutha *et al.*, 1997), sin embargo, es bien sabido que esta técnica posee muchas desventajas (falta de un criterio de convergencia robusto, carencia de un procedimiento sistemático de sintonización) que limitan su uso, como ha sido ampliamente discutido en diferentes publicaciones (Álvarez & López, 1999; McKenna *et al.*, 2000).

Por otro lado, el uso de la calorimetría para propósitos de estimación y control ha sido ampliamente explorado en la literatura, principalmente debido a su robustez y facilidad de implementación aún en ambientes industriales. La aplicación de esta técnica calorimétrica comenzó apenas a mediados de los 60's con el desarrollo de los primeros calorímetros isotérmicos a escala para pruebas (bench-scale) (Moritz, 1989). Posteriormente, diferentes autores (Regenass 1985; Karlsen & Villadsen, 1987a, b; Bonvin *et al.*, 1989; De Valliere & Bonvin, 1989, 1990; Chen & Reichert, 1992) reconocieron la importancia del uso de modelos basados en balances de calor para la obtención de información sobre las características térmicas de un sistema reaccionante como son la generación y transporte de calor, la cual podía ser usada para propósitos de diagnóstico y escalamiento de un proceso. Desde el punto de vista industrial, también se han publicado muchos trabajos en la literatura abierta, entre los que sobresalen los de Amrehn (1977), Wu (1985), Schmidt & Reichert (1988), Moritz (1989), Mosebach & Reichert (1997) y Gugliotta *et al.* (1999).

La calorimetría también ha sido utilizada con éxito como un método para determinar la política de mínimo tiempo de adición de monómeros para control de composición en sistemas de copolimerización en emulsión donde no se emplea una semilla, o bien en combinación con sistemas de control retroalimentado para el desarrollo de estrategias para maximizar producción bajo condiciones seguras (Urretabizkaia *et al.*, 1993; Gugliotta *et al.*, 1995a, b; Asua *et al.*, 1995; Sáenz de Buruaga *et al.*, 1996, 1997a, b, 2000), sin embargo, estos enfoques adolecen de algunos inconvenientes: i) requieren del conocimiento *a priori* de la variación del coeficiente global de transporte de calor (U) con el contenido de sólidos del látex (Othman *et al.* 1999); ii) no reconocen el hecho de que la

observabilidad (estimabilidad) puede ser diferente a lazo abierto/cerrado dependiendo de la clase específica del esquema de control empleado. Es importante resaltar aquí que en todos estos trabajos la técnica calorimétrica (principio de conservación de energía – en forma de calor – aunada a conservación de masa) ha sido concebida e implementada en forma directa (también llamada diferencial), es decir, en forma tal que los estimados de velocidad de generación e intercambio de calor (reactor – camisa de enfriamiento) son obtenidos mediante la resolución de un conjunto de ecuaciones algebraicas a través del conocimiento de mediciones de temperatura (del contenido del reactor, del agua como medio enfriante y del medio ambiente) y sus derivadas. En este método diferencial, como era de esperarse, el ruido asociado a las mediciones y su propagación son un elemento clave, ya que su manejo apropiado determina en buena medida el funcionamiento del estimador calorimétrico. De hecho, MacGregor (1986) discute el uso de balances de energía en línea junto con filtros de Kalman para monitoreo del progreso de reacciones exotérmicas en reactores batch y continuos y, como ya lo había declarado anteriormente Wu (1985), enfatiza que la propagación de errores de medición en ausencia de alguna clase de filtro impide seriamente la determinación confiable del calor generado por la reacción (que es una medida de la velocidad de la misma). Schuler y Schmidt (1993) describen en su artículo el uso de herramientas modernas de estimación y control, proponiendo el empleo de un procesador dinámico de datos determinístico (Luenberger) y estocástico (EKF) para hacer frente al problema de ruido en las mediciones. La importancia de estos últimos trabajos radica en que abordan dos puntos clave en el entendimiento de la estimación calorimétrica y el problema del manejo de señales de medición ruidosas desde el punto de vista de un marco de observación dinámica: i) la posibilidad de tener un estimador diferencial fue identificada a través de la propiedad de observabilidad, y ii) el empleo de un estimador dinámico (estocástico o determinístico) permite obtener un compromiso adecuado entre velocidad de convergencia del mismo y tolerancia a errores de modelado y ruido. Si bien es cierto que este marco de estimación dinámica es apropiado para hacer frente al problema del ruido, este enfoque ignora dos importantes consideraciones: i) la caracterización de la convergencia del estimador, y ii) la falta de sistematización y transparencia del esquema de sintonización del EKF.

Eliçabe y Meira (1988) y McKenna *et al.* (2000) han publicado revisiones exhaustivas sobre calorimetría y estimación de estados en reactores de polimerización, sin embargo, la mayor parte de la discusión, principalmente en esta última investigación, aborda las obras publicadas por estos autores en el pasado y poco mencionan sobre otros trabajos. Contrariamente, el trabajo de Schuler y Schmidt (1992) representa una excelente visión sobre estimadores calorimétricos de estados en reactores químicos.

Estimadores determinísticos (tipo Luenberger) no lineales de alta ganancia nominalmente convergentes también han sido usados recientemente para predecir la evolución de la composición monomérica en reactores batch y semibatch (Févotte *et al.*, 1996a, b, 1998; McKenna *et al.*, 1996, 1998; Othman *et al.*, 1999; Hammouri *et al.*, 1999; Guinot *et al.*, 2000) o en el diseño de controladores no lineales a lazo cerrado para sistemas de terpolimerización en emulsión en procesos en semicontinuo (Othman *et al.*, 2000). La principal desventaja de esta clase de estimador es que la evolución del coeficiente global de transferencia de calor (U) no puede ser seguida a lo largo de la reacción a menos que se disponga de mediciones en tiempo real (por medio de gravimetría, por ejemplo). Resulta un tanto cuanto sorprendente que estos trabajos académicos de investigación han pasado por alto los trabajos pioneros con orientación industrial de Wu (1985), MacGregor (1986), Moritz (1989), y Schuler y Schmidt (1992, 1993), en los cuales no sólo el calor generado por la reacción puede ser monitoreado en línea, sino que también la velocidad de transferencia de calor puede ser predicha a través de un balance de calor dinámico de la camisa de enfriamiento, a partir del cual se puede obtener en línea el coeficiente de transporte de calor. Un problema adicional de este enfoque, como supone el marco conceptual de diseño del observador de alta ganancia original, es que no puede manejar un aspecto básico de los reactores industriales de polimerización en emulsión: siendo éstos sistemas no autónomos y no completamente observables, el desempeño de alta robustez requiere de un marco robusto no local, lo cual hace que el uso de estos observadores tipo Luenberger de alta ganancia sean inadecuados para esta clase de procesos.

En este trabajo de investigación se presenta una metodología de diseño soportada con una fundamentación adecuada para estudiar el problema de estimación simultánea, vía

un enfoque calorimétrico, de la velocidad de generación de calor y la velocidad de intercambio de calor entre el reactor y su camisa de enfriamiento (o equivalentemente, la velocidad de polimerización y el coeficiente global de transporte de calor), atendiendo a condiciones de resolubilidad, criterios robustos de convergencia acoplados a un procedimiento de sintonización sistemático y transparente en términos de un esquema convencional de localización de polos (Álvarez & López, 1999), y sus interpretaciones en términos de nociones y léxico tomado de la operación de reactores industriales y técnicas lineales convencionales para el diseño de controladores de entrada única y filtros con salida única. Tal metodología, la cual en principio puede ser considerada como una técnica de propósito general que igualmente aplica a reactores de laboratorio, plantas piloto o reactores industriales, pretende unificar en un marco único todos los trabajos previos además de que provee fundamento para explicar el funcionamiento, capacidades y limitaciones del estimador calorimétrico. El estimador calorimétrico de estados que se presenta en este capítulo está basado en las ecuaciones de conservación y hace uso exclusivamente de mediciones fácilmente disponibles como son temperaturas y flujos, y está desacoplado de las complejas ecuaciones cinéticas que describen la polimerización en emulsión, por lo que su funcionamiento no requiere del uso de determinaciones fuera de línea en oposición a otros enfoques discutidos anteriormente. Este estimador calorimétrico fue exitosamente probado a escala de laboratorio mediante experimentación bajo condiciones de reacción severas (alto contenido de sólidos, política de operación industrial escalada a nivel de operación en laboratorio, capacidad de intercambio de calor restringida, etc.) para la homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo.

IV.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE ESTIMACIÓN.

Considérese de nueva cuenta el reactor industrial con operación en semicontinuo para homopolimerización (sin empleo de semilla) en emulsión descrito en la Sección II.1. Para este sistema, el modelo calorimétrico estándar (Regenass, 1985; Moritz, 1989; Schuler & Schmidt, 1992) se diseña bajo dos suposiciones básicas: (i) la transferencia de calor a través de las paredes del reactor, camisa de enfriamiento y aislante térmico, ocurre bajo condiciones de estado estacionario, y (ii) las temperaturas promedio de estas paredes son

muy cercanas a la del fluido en la camisa de enfriamiento. Los correspondientes balances de masa y calor para este modelo agregado son:

$$\dot{T}_j = C_j^{-1} \{H - U_J [T_j - T_s(t)] + Q_J(t)\}, \quad T_j(0) = T_{j0}, \quad t \in [0, t_f] \quad (\text{IV.1a})$$

$$\dot{T} = C^{-1} \{Q + c_m [T_e(t) - T]w(t) - H\}, \quad T(0) = T_0 \quad (\text{IV.1b})$$

$$\dot{M} = w(t), \quad M(0) = M_0 \quad (\text{IV.1c})$$

$$\dot{P} = Q/\Delta, \quad P(0) = P_0 \quad (\text{IV.1d})$$

donde w es el flujo másico de alimentación del monómero al reactor y c_m es la capacidad calorífica específica del monómero; M y P son respectivamente las masas de emulsión y polímero; T , T_j , T_e y T_s son las temperaturas de la emulsión, del fluido en la camisa de enfriamiento, de la alimentación del monómero y del medio ambiente, respectivamente. Q es la velocidad de generación de calor por reacción química, Q_J es la velocidad de intercambio de calor entre el fluido en la camisa y el sistema de calentamiento/enfriamiento, H es la velocidad de intercambio de calor entre la emulsión y el fluido en la camisa, $U_J(T_j - T_s)$ es la velocidad de calor perdido al medio ambiente por el fluido en la camisa siendo U_J el correspondiente coeficiente de transferencia de calor (incluida el área de transferencia relacionada) y Δ es el calor de polimerización expresado por unidad de masa de monómero transformado a polímero. C es la capacidad calorífica del contenido del reactor incluyendo a la emulsión, agitador, deflectores y demás internos del mismo, mientras que C_j es la correspondiente al sistema completo de la camisa.

De acuerdo al modelo de conservación de masa y calor presentado anteriormente, la velocidad de intercambio de calor emulsión-camisa (H), la velocidad de polimerización (R), conversión global del monómero (χ) y fracción masa de monómero no reaccionado (m), están dados por:

$$H = U(T - T_j), \quad R = Q/\Delta, \quad \chi = P/M_L, \quad m = (M - M_0 - P)/M \quad (\text{IV.3})$$

donde U (incluye la respectiva área de transferencia) es el coeficiente global de transferencia de calor entre la emulsión y el fluido de la camisa de enfriamiento y $M_L = \int_0^t w(\tau) dt$ es la masa total de monómero a ser alimentado durante el proceso.

Las entradas exógenas medibles (d_a), las salidas medibles (x_T), los parámetros calorimétricos (p_c) y las variables (v) a ser estimadas están dadas por:

$$\begin{aligned} d_a &= (w, Q_J, T_e, T_{je}, T_S)', & x_T &= (T, T_j), \\ p_c &= (c_m, c_p, c_w, C_j, \Delta, U_j)', & v &= (Q, H, U, \chi, m)' \end{aligned} \quad (IV.4a)$$

Las entradas (y_d) y salidas (y_T, y_j) medibles están dadas por:

$$y_d = d_a + e_d, \quad y_T = T + e_T, \quad y_j = T_j + e_j \quad (IV.4b)$$

siendo e_d, e_T y e_j los errores asociados a la medición.

En términos de primeros principios de cinética de polimerización y modelado de transferencia de calor en reactores químicos (Dubé *et al.*, 1997), la velocidad real de generación de calor Q_R por reacción química y el coeficiente global de transporte de calor en estado estacionario entre la emulsión y el fluido de la camisa U_S están dados por:

$$Q_R = R_R \Delta, \quad R_R = f_R(T, M, P, W, I, N); \quad U_S = f_U(T, M, P, W) \quad (IV.4c)$$

donde R_R es la velocidad real de polimerización. Nótese que en los capítulos anteriores tanto R_R como U_S habían sido denotados simplemente como R y U , sin embargo, para propósitos de claridad en las explicaciones de este capítulo, se decidió manejar este par de variables con esta nueva nomenclatura. El par de funciones no lineales (f_R, f_U) depende de dos estados que no fueron incluidos en el modelo calorimétrico presentado anteriormente: la concentración de iniciador (I) y el número total de partículas de látex por unidad de

volumen de fase acuosa (N). La idea del método de estimación calorimétrica parte de la suposición de que $Q = Q_R$ y $U = U_S$ para inferir la velocidad de generación de calor (Q) y el coeficiente global de transporte de calor (U) sin que se requiera de modelos cinéticos (por lo general inciertos) ni de transporte de calor (Amrehn, 1977; Wu, 1985; MacGregor 1986).

Por lo tanto, el problema de estimación que se plantea en este trabajo de investigación consiste en diseñar un procesador dinámico de datos

$$\hat{\dot{x}} = f_e[\hat{x}, y_d(t), y_T(t), y_j(t), \hat{p}_c], \quad \hat{x}(0) = \hat{x}_0, \quad \hat{v} = h(\hat{x}, \hat{p}_c), \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (\text{IV.5})$$

basado en balances de materia y de calor (como modelo agregado), con parámetros aproximados (\hat{p}_c) y accionado por mediciones de entradas (y_d) y salidas (y_T, y_j), el cual debe ser capaz de proporcionar estimados en línea $\hat{v}(t)$ de las variables de interés.

Metodológicamente hablando, en esta tesis se tiene interés en: (i) identificar la propiedad de detectabilidad, sobre la cuál está basado el funcionamiento robusto de cualquier estimador calorimétrico, (ii) la derivación de un estimador con un procedimiento sistemático de construcción y sintonización acoplado a un criterio de convergencia robusto, (iii) la caracterización de los errores de estimación a la luz de errores de modelado y medición, (iv) la validación de este esquema de estimación usando datos experimentales.

IV.4. EL ESTIMADOR CALORIMÉTRICO.

En esta sección se presenta la aplicación del enfoque geométrico no lineal (Álvarez, 2000; Álvarez *et al.*, 2000; Hernández & Álvarez, 2003) al problema de estimación del reactor semicontinuo de polimerización en emulsión, incluyendo condiciones robustas de resolubilidad, la construcción del estimador, su condición de convergencia y la sintonización de sus ganancias.

Para propósitos de simplicidad, las velocidades de intercambio (H) y generación (Q) de calor se expresarán en las siguientes coordenadas

$$\eta = H/C_j, \quad \theta = Q/C(M, P, p_c)$$

para entonces reescribir los balances de masa y calor (Ec. IV.1) en la forma siguiente:

$$\dot{T}_j = \eta + q_j[T_j, d_a, p_c], \quad T_j(0) = T_{j0} \quad (\text{IV.6a})$$

$$\dot{T} = \theta - \eta\kappa(M, P, p_c) + q_T[T, M, P, d_a, p_c], \quad T(0) = T_0 \quad (\text{IV.6b})$$

$$\dot{M} = w(t), \quad M(0) = M_0 \quad (\text{IV.6c})$$

$$\dot{P} = R(\theta, M, P, p_c), \quad P(0) = P_0 \quad (\text{IV.6d})$$

con

$$H = \eta C_j, \quad U = \eta C_j [T(t) - T_j(t)]^{-1} \text{ si } T \neq T_j \quad (\text{IV.7a})$$

$$Q = \theta C(M, P, p_c), \quad \chi = P/M_L, \quad m = (M - M_0 - P)/M \quad (\text{IV.7b})$$

donde:

$$q_T(T, M, P, d_a, p_c) = [w c_m (T_e - T)]/C(M, P, p_c) \quad (\text{IV.8a})$$

$$q_j(T_j, d_a, p_c) = [Q_j - U_j(T_j - T_s)]/C_j \quad (\text{IV.8b})$$

$$\kappa(M, P, p_c) = C_j/C(M, P, p_c) \quad (\text{IV.8c})$$

$$R(\theta, M, P, p_c) = [\theta C(M, P, p_c)]/\Delta \quad (\text{IV.8d})$$

Las funcionalidades mostradas en las Ecs. (IV.6 a IV.8) serán omitidas en lo sucesivo para efectos de simplicidad en las manipulaciones matemáticas y se escribirán sólo ocasionalmente cuando la situación lo amerite.

IV.4.1. Resolubilidad del problema de estimación.

Considérese el problema de reconstruir Q y H (o equivalentemente θ y η) a partir de los balances de masa y calor (Ecs. IV.1) en conjunto con las mediciones (y_T , y_j) (Ecs. IV.4b) y sus derivadas temporales (\dot{y}_T , \dot{y}_j). Para tales propósitos, se reemplazan las temperaturas del reactor y de la camisa de enfriamiento por sus correspondientes valores de las mediciones, es decir, $y_T = T$ y $y_j = T_j$, luego se toma la derivada de estas ecuaciones ($\dot{y}_T = \dot{T}$, $\dot{y}_j = \dot{T}_j$) para posteriormente substituir \dot{T} y \dot{T}_j por los lados derechos de las Ecs. (IV.6a y b) y así obtener el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\dot{y}_j = \eta + q_j, \quad (IV.9a)$$

$$\dot{y}_T = \theta - \kappa\eta + q_T, \quad (IV.9b)$$

$$\dot{M} = w(t), \quad M(0) = M_0 \quad (IV.9c)$$

$$\dot{P} = \theta C/\Delta, \quad P(0) = P_0 \quad (IV.9d)$$

Obsérvese que al hacer esto, el par de balances dinámicos (Ecs. IV.6a y b) que anteriormente representaban los balances de energía del reactor y de su camisa de enfriamiento, se convierten ahora en un par de ecuaciones algebraicas (IV.9a y b) dado que los términos relativos a las acumulaciones (\dot{y}_T , \dot{y}_j) son conocidos. A continuación, el par de ecuaciones (IV.9a y b) es resuelto simultáneamente para η y θ , y se reemplaza la solución de θ en la Ec. (IV.9d) de tal forma que se obtenga:

$$\dot{M} = w(t), \quad \dot{P} = C [\dot{y}_T + \kappa(\dot{y}_j - q_j) - q_T] / \Delta \quad (IV.10a)$$

$$\eta = \dot{y}_j - q_j, \quad \theta = \dot{y}_T + \kappa(\dot{y}_j - q_j) - q_T \quad (IV.10b)$$

Este sistema de ecuaciones constituido por dos ecuaciones diferenciales ordinarias y las dos ecuaciones algebraicas comentadas anteriormente, representa la solución en línea de los balances de materia y calor del reactor y es conocido como el estimador calorimétrico en su forma diferencial o estimador directo. Es importante señalar que este estimador diferencial no requiere de un modelo cinético (la velocidad de polimerización fue escrita en términos de la velocidad de generación de calor) ni de correlación alguna para la transferencia de calor, ya que para su funcionamiento hace uso exclusivamente de mediciones en línea de temperaturas (y flujos) y requiere del conocimiento de un número mínimo de constantes físicas y parámetros fácilmente disponibles en la literatura.

Basándose en argumentos de conservación de masa y calor aunados a la naturaleza semicontinua del reactor, se puede concluir que la trayectoria del balance de masa (Ecs. IV.10a) es robusta con respecto a errores en los datos, en el sentido de que:

- i. se pueden obtener errores de estimación arbitrariamente pequeños haciendo que los errores en los datos sean lo suficientemente pequeños.
- ii. los errores de estimación crecen lentamente en el tiempo pero permanecen acotados.

Por lo tanto, el hecho de que dados los balances de masa y calor en conjunto con otros datos se pueda reconstruir la trayectoria del reactor y la de las variables de interés por estimar, es lo que se conoce como la resolubilidad del problema de estimación calorimétrica diferencial y es equivalente a la propiedad de detectabilidad de la trayectoria del reactor (Álvarez, 2000; Hernández & Álvarez, 2003).

Esta evaluación de la resolubilidad robusta y sus implicaciones es válida para prácticamente cualquier trayectoria posible en reactores de polimerización por radicales libres, tanto en procesos en solución como en emulsión e inclusive para el caso de múltiples componentes (multipolimerizaciones).

IV.4.2. Construcción del estimador y sintonización.

Como se indicó en la Sección IV.2, el principal problema del método de estimación diferencial es la propagación de los errores de las mediciones (Wu, 1985; MacGregor, 1986). Matemáticamente hablando, esto significa que la diferenciación de las señales de medición de las temperaturas que aparecen en los balances de calor (Ecs. IV.10b), las cuales inevitablemente contienen errores aleatorios de medición, es un propagador de ruido y consecuentemente cualquier intento por estimar el calor generado por la polimerización (y también el intercambiado con la camisa de enfriamiento) será impreciso y por lo mismo inaceptable. Una idea muy simple para superar esta dificultad consistiría en incorporar un par de filtros estándar lineales de segundo orden, con lo cual se podría filtrar en línea cada señal de temperatura y además estimar sus derivadas, o dicho de otra forma, se podría llevar a cabo una suavización en línea de las mediciones evaluando también sus pendientes para entonces correr el estimador diferencial pero con datos filtrados ($v_j = \dot{\hat{T}}_j$, $v_T = \dot{\hat{T}}$):

$$\dot{\hat{T}}_j = \hat{v}_j + 2\zeta\omega(y_j - \hat{T}_j), \quad \hat{v}_j = \omega^2(y_j - \hat{T}_j) \quad (\text{IV.11a})$$

$$\dot{\hat{T}} = \hat{v}_T + 2\zeta\omega(y_T - \hat{T}), \quad \hat{v}_T = \omega^2(y_T - \hat{T}) \quad (\text{IV.11b})$$

$$\dot{\hat{M}} = \hat{w}(t), \quad \hat{P} = \hat{\theta}C/\Delta \quad (\text{IV.11c})$$

$$\hat{\eta} = \hat{v}_j - \hat{q}_j, \quad \hat{\theta} = \hat{v}_T + \kappa(\hat{v}_j - \hat{q}_j) - \hat{q}_T \quad (\text{IV.11d})$$

donde $(\hat{\cdot})$ denota el estimado de (\cdot) .

Las ganancias del estimador están escritas en términos de la frecuencia característica ω y el factor de amortiguamiento ζ asociados a la dinámica q (cuasi)LNPA(lineal no interactiva de polo asignable) del error de estimación de las temperaturas de salida:

$$\ddot{\tilde{y}}_j + 2\zeta\omega \dot{\tilde{y}}_j + \omega^2 \tilde{y}_j \approx 0, \quad \tilde{y}_j = \hat{y}_j - y_j \quad (\text{IV.12a})$$

$$\ddot{\tilde{y}}_T + 2\zeta\omega \dot{\tilde{y}}_T + \omega^2 \tilde{y}_T \approx 0, \quad \tilde{y}_T = \hat{y}_T - y_T \quad (\text{IV.12b})$$

Nótese que este observador dinámico (Ecs. IV.11) requiere exactamente la misma información que el estimador diferencial, pero con la ventaja de ser un filtro para las señales ruidosas de temperatura debido a su naturaleza integral, en comparación con la naturaleza diferencial del estimador directo, y por lo tanto, es capaz de proveer estimados (en línea) aceptables de las velocidades de generación e intercambio de calor. Es importante también hacer notar aquí que la simplicidad de este estimador dinámico permitirá un fácil diseño y construcción del controlador con retroalimentación de salidas, el cual se espera sea altamente robusto.

Dado que estimar-filtrar (T y \dot{T}) es equivalente a estimar (T, θ), así como estimar-filtrar (T_j y \dot{T}_j) es equivalente a estimar (T_j , η), entonces el estimador dinámico calorimétrico (Ecs. IV.11) presentado anteriormente es equivalente a:

$$\dot{\hat{T}}_j = \hat{\eta} + q_j + 2\zeta\omega[y_j(t) - \hat{T}_j], \quad \hat{T}_j(0) = y_{j0} \quad (\text{IV.13a})$$

$$\dot{\hat{\eta}} = \omega^2[y_j(t) - \hat{T}_j], \quad \hat{\eta}(t_0) = \hat{\eta}_0 \quad (\text{IV.13b})$$

$$\dot{\hat{T}} = \hat{\theta} - \kappa\hat{\eta} + q_T + 2\zeta\omega[y_T(t) - \hat{T}], \quad \hat{T}(0) = y_{T0} \quad (\text{IV.13c})$$

$$\dot{\hat{\theta}} = \omega^2\kappa[y_j(t) - \hat{T}_j] + \omega^2[y_T(t) - \hat{T}], \quad \hat{\theta}(t_0) = \hat{\theta}_0 \quad (\text{IV.13d})$$

$$\dot{\hat{M}} = \hat{w}(t), \quad \hat{M}(0) = \hat{M}_0 \quad (\text{IV.13e})$$

$$\dot{\hat{P}} = \hat{\theta} C/\Delta, \quad \hat{P}(0) = \hat{P}_0 \quad (\text{IV.13f})$$

$$\hat{Q} = \hat{\theta} C, \quad \hat{\chi} = \hat{P}/M_L, \quad \hat{H} = \hat{\eta}\hat{C}_j \quad (\text{IV.13g})$$

$$\hat{m} = (\hat{M} - \hat{M}_0 - \hat{P})/\hat{M}, \quad \hat{U} = \hat{\eta}\hat{C}_j(\hat{T} - \hat{T}_j)^{-1} \text{ si } \hat{T} \neq \hat{T}_j \quad (\text{IV.13h})$$

Para el caso de aquellos lectores especializados en el tema de estimación no lineal, vale la pena aclarar que habiendo caracterizado la propiedad de detectabilidad robusta de una trayectoria para el reactor semicontinuo de homopolimerización en emulsión, la construcción del correspondiente estimador del tipo geométrico resultante de la aplicación directa del procedimiento descrito en Álvarez y López (1999) al modelo calorimétrico (Ecs. IV.6), aumentado con el modelo dinámico desconocido $\dot{\eta}, \dot{\theta} \approx 0$, daría lugar exactamente al mismo estimador dado por las Ecs. (IV.13).

La sintonización del par (ω, ζ) se puede llevar a cabo con las técnicas y nociones estándar empleadas en el diseño de controladores de segundo orden con entrada única y filtros para medición única (D'azzo & Houpis, 1981), con una relación clara entre la elección de (ω, ζ) y la forma de la respuesta del error de las salidas. Si se requiere de estimados suaves (es decir, sin ruido), la frecuencia del estimador ω no debe ser escogida significativamente más rápida (e.g., más de 5 veces) que la frecuencia característica dominante más rápida del sistema, la cual corresponde a la dinámica de la camisa de enfriamiento

$$\omega_j = \min_{t \in [0, t_r]} [U(t) + U_J + w_j(t)c_w]/C_j \quad (\text{IV.14})$$

donde w_j es el flujo másico del agua que circula por la camisa de enfriamiento.

Siguiendo el enfoque de estimación geométrica no lineal presentado en Álvarez y López (1999), considérense dos esquemas diferentes de sintonización de las ganancias:

(i) El *estimador-Q* basado en el criterio determinístico de manejo de picos

$$\omega \approx \omega_j, \quad \zeta > 1 \quad (\text{IV.15a, b})$$

para atenuar el efecto de la dinámica no modelada, o equivalentemente, para minimizar los errores de los estimados de las velocidades de intercambio ($\hat{\eta}$) y generación ($\hat{\theta}$) de calor e inferencias relacionadas (\hat{Q} , \hat{H} , \hat{U} , $\hat{\chi}$).

(ii) El *estimador-m* basado en el criterio estocástico óptimo

$$\omega > (\approx 5 \text{ a } 50)\omega_j, \quad \zeta = 2^{-1/2} \quad (\text{IV.16a, b})$$

para producir un error blanco Gaussiano (es decir, de alta frecuencia oscilatoria) en $\hat{\theta}$ con el fin de que el error del estimado de la (generalmente pequeña) fracción de monómero sin reaccionar (\hat{m}) sea minimizado por la capacidad natural de filtrado que se logra con la integración del balance de masa llevado a cabo por el estimador en línea (Ecs. IV.13e y f).

Aunque de primera instancia estos esquemas de sintonización parecen paradójicos, serán mejor comprendidos en la Sección IV.4.5 relativa al funcionamiento del estimador y en la Sección IV.5.2 referente a la aplicación de los mismos usando la información experimental generada para el caso de una reacción de homopolimerización en emulsión llevada a cabo en laboratorio.

IV.4.3. Convergencia del estimador.

Como se mencionó en el *Capítulo I*, este trabajo de investigación está delimitado al campo de ingeniería de reactores de polimerización y formó parte de un conjunto de estudios llevados a cabo simultáneamente involucrando distintas disciplinas para hacer frente a la problemática planteada. El caso específico de la convergencia del estimador fue abordado dentro de la parte matemática en la línea de teoría de control geométrico no lineal, razón por la cual no se presentará en esta tesis ya que va más allá de los alcances y objetivos de la misma. Es por esto que, en esta sección sólo se presentará un resumen de los principales resultados obtenidos en dicho estudio.

Para hacer este análisis se requirió del uso del criterio práctico o semiglobal (es decir, no local) de convergencia del estimador en la línea de pensamiento presentada en Álvarez *et al.* (2000) y Álvarez (2000), adaptado al caso presente de una trayectoria semicontinua en tiempo finito. Los detalles técnicos pueden revisarse en Álvarez *et al.* (2004).

Álvarez *et al.* (2004) demostraron que la condición de convergencia robusta del estimador es fácilmente cumplida para cualquier valor $\zeta > 0$ y $\omega \geq \omega_j$. Otro resultado importante que obtuvieron los mismos autores fue que los estimados de la temperatura de la camisa de enfriamiento (\hat{T}_j), de la velocidad de intercambio de calor ($\hat{\eta}$), de la temperatura de la emulsión (\hat{T}) y de la velocidad de generación de calor ($\hat{\theta}$), convergen con una velocidad exponencialmente decreciente y un sesgo (offset) arbitrariamente pequeño, mientras que los estimados de las masas de emulsión (\hat{M}) y polímero formado (\hat{P}), convergen en el sentido de que permanecen acotados y exhiben un error pequeño pero que crece lentamente de manera exponencial debido al efecto acumulativo de los errores en las condiciones iniciales, en los parámetros y en las mediciones a lo largo de todo el período semicontinuo. Se pudo determinar también que los errores de los estimados de la velocidad de generación de calor (\tilde{Q}), del coeficiente global de transporte de calor (\tilde{U}) y de la fracción de monómero no reaccionado en el reactor (\tilde{m}) están acotados.

En el caso de las llamadas polimerizaciones bajo condiciones hambrientas (donde la velocidad de adición de monómero es muy lenta y por lo mismo la cantidad del mismo sin reaccionar dentro del reactor es muy baja, es decir, $m \ll 1$), el estimado de monómero no reaccionado (\hat{m}) deberá tener un error relativo (\tilde{m}/m) considerablemente mayor que los correspondientes a la velocidad de generación de calor (\tilde{Q}/Q), al de la velocidad de intercambio de calor (\tilde{H}/H) y al de conversión global del monómero ($\tilde{\chi}/\chi$), debido a que el estimador calorimétrico calcula (ver Ec. IV.13h) la pequeña cantidad ($\hat{m}\hat{M}$) de monómero sin reaccionar por medio de una substracción que involucra dos magnitudes

considerablemente grandes: el estimado de la masa de polímero formado en el reactor (\hat{P}) y el estimado de la masa de monómero adicionado al reactor ($\hat{M} - \hat{M}_0$).

IV.4.4. Efecto de la dinámica térmica no modelada.

En esta sección se discute el significado de los estimados calorimétricos a la luz de la dinámica térmica no modelada, esto como consecuencia de las suposiciones sobre las cuales está fundamentado el modelo de estimación calorimétrica desarrollado y que se refieren específicamente a: (i) la transferencia de calor a través de las paredes del reactor ocurre en régimen estacionario; (ii) el término de velocidad de generación de calor del modelo calorimétrico (Q) coincide ($Q = Q_R := R \Delta$) con el valor real de velocidad de generación de calor (Q_R) (Ec. IV.4c) por reacción química.

Estrictamente hablando, la suposición de un modelo calorimétrico agregado para describir la temperatura de la camisa (Ec. IV.1a) no es válida cuando existen estados transitorios en los procesos de transferencia de calor a través de las paredes del reactor, dependiendo de la intensidad y duración de los cambios en las temperaturas (Gordon & Weidner, 1981; Lee *et al.*, 1995). Por lo tanto, debe existir una diferencia (e_Q) entre la velocidad de generación de calor (Q) del modelo calorimétrico y la velocidad real (Q_R) debida a la reacción química, además de que el correspondiente coeficiente global de transferencia de calor (U) debe contener un término referente al estado estacionario (U_S) y un término correspondiente al estado transitorio (e_U) (U_R , K_R y U_{Tj} están definidos en el *Apéndice C*):

$$Q = Q_R + e_Q, \quad U = U_S + e_U, \quad U_S = (U_R^{-1} + K_R^{-1} + U_{Tj}^{-1})^{-1} \quad (\text{IV.17})$$

Consecuentemente, el error de estimación \tilde{Q}_R de la velocidad de generación de calor por reacción química (Q_R) y el estimado \hat{U} del coeficiente “efectivo” de transferencia de calor (U) están dados por las siguientes expresiones:

$$\tilde{Q}_R = \tilde{Q} + e_Q, \quad \tilde{Q}_R = \hat{Q} - Q_R; \quad \hat{U} = U_S + \tilde{U} + e_U \quad (\text{IV.18})$$

donde \tilde{Q} y \tilde{U} son los errores de convergencia, los cuales se desvanecen exponencialmente con velocidad ajustable (ver Sección IV.4.3), mientras que e_Q y e_U son los términos transitorios debidos a la dinámica térmica no modelada. Para caracterizar estos términos transitorios se consideró la dinámica térmica del reactor mostrada en la Figura C.1 presentada en el *Apéndice C*, donde $T_S(s, t)$ denota el perfil de temperatura de la pared $S = R, J, I$ (R: reactor, J: camisa, I: aislante térmico) con espesor L_S . Como se muestra en el *Apéndice C*, la aplicación del teorema de Green da lugar a dos balances de calor macroscópicos cuya comparación con el modelo calorimétrico (Ecs. IV.1) proporciona el significado de los términos e_Q y e_U en la Ec. (IV.17), así como también el de la velocidad de intercambio de calor (H):

$$e_Q = C_j(\dot{T}_j^* - \dot{T}_j) + (H_J - H_I), \quad e_U = (e_Q + H_R)/(T - T_j) - U_S \quad \text{si } T \neq T_j \quad (\text{IV.19a})$$

$$H = H_R + e_Q \quad (\text{IV.19b})$$

$$(e_Q, e_U) = (0, 0) \Leftrightarrow (\dot{T}, \dot{T}_j) = (0, 0) \quad (\text{IV.19c})$$

donde H_R es la velocidad de intercambio de calor entre la emulsión y la pared interna del reactor, T_j^* es la temperatura promedio del sistema completo de la camisa, H_J es la velocidad de pérdida de calor al medio ambiente en estado estacionario, mientras que H_I es esta misma velocidad pero bajo condiciones no estacionarias (ver las definiciones de estos términos en el *Apéndice C*). Por lo tanto, e_Q es el error en las velocidades de generación e intercambio de calor debido al estado transitorio inducido por las suposiciones del modelo calorimétrico respecto a transferencia de calor en estado estacionario y el hecho de ser de naturaleza agregada (lumped), tal como se discutió durante su establecimiento en la Sección IV.3, mientras que e_U es el correspondiente error debido al estado transitorio presente en el coeficiente “efectivo” de transporte de calor U .

De acuerdo a la Ec. (IV.19a), cuando las temperaturas de la emulsión (T) y del fluido en la camisa (T_j) coinciden (es decir, $T = T_j$), lo cual sucede normalmente durante una operación de transporte de calor bajo condiciones de régimen no estacionario, el término del componente transitorio e_U del coeficiente de transporte de calor (U) diverge (es decir, $e_U = \infty$), lo cual está de acuerdo con la Ec. (IV.7a), la cual establece que U no está definido cuando $T = T_j$.

En resumen, el error de estimación de cualquier técnica calorimétrica es resultado de los errores en las condiciones iniciales, en parámetros y en las mediciones, así como también de la dinámica térmica no modelada, la cual se manifiesta en los estados transitorios como un error (e_Q) en el estimado de la velocidad de generación de calor ($\hat{Q}_R = \hat{Q}$) y como un componente transitorio (e_U) en el estimado del coeficiente de intercambio de calor (\hat{U}). La magnitud de la propagación del error depende de cada técnica de estimación en particular y de su esquema de sintonización. Precisamente, el estimador dinámico propuesto en esta tesis minimiza la propagación de este error.

IV.4.5. Implementación y funcionamiento del estimador.

El estimador calorimétrico propuesto (Ecs. IV.13) consiste de seis ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales y su implementación requiere del conocimiento de seis parámetros calorimétricos (\hat{p}_c) (listados en la Ec. IV.4a), seis condiciones iniciales y dos parámetros de ganancias de sintonización (ζ , ω). Los estimados de velocidad de intercambio y generación de calor deben ser obtenidos con el *estimador-Q* (lento – amortiguado) (Ecs. IV.13 y IV.15) y el estimado de monómero sin reaccionar debe ser determinado con el *estimador-m* (rápido – oscilatorio) (Ecs. IV.15 y IV.16), con ambos estimadores corriendo en paralelo. En el caso del *estimador-Q*, la ganancia (de frecuencia) se fija en el valor característico de frecuencia de la dinámica de la camisa térmica ω_j (Ec. IV.14) y el factor de amortiguamiento se selecciona en un valor de $\zeta > 1$. En el caso del *estimador-m*, el factor de amortiguamiento se fija en $\zeta = 0.71$ y el valor de la frecuencia

ω se escoge que sea más rápido que ω_j . En cada caso, la sintonización de las ganancias implica un procedimiento sistemático debido a la baja dosis de prueba y error requerida.

Mientras que los errores de los estimados de las velocidades ($\hat{\eta}$ y $\hat{\theta}$) se desvanecen con el tiempo debido a la adición de innovación (es decir, la información contenida en las mediciones y no en el modelo) a la parte observable del estimador (Ecs. IV.13a - d), los errores de los estimados de las variables no observables (\hat{M} y \hat{P}) (Ecs. IV.13e y f) se acumulan en el tiempo. Como consecuencia, el error relativo del estimado de la fracción masa de monómero sin reaccionar (\hat{m}) debería ser comparativamente más grande que los estimados de las velocidades de generación de calor ($\hat{Q}_R = \hat{Q}$), intercambio de calor (\hat{H}), coeficiente de transferencia de calor (\hat{U}) y conversión ($\hat{\chi}$), dependiendo de que tan severas sean las condiciones hambrientas bajo las cuales opera el reactor. Dado que el coeficiente de transferencia de calor emulsión – fluido de la camisa (U) no está definido cuando $T = T_j$, no debe ser estimado cuando T es próxima a T_j , ya que de lo contrario los estimados de este coeficiente carecen de sentido o bien el estimador falla.

En ausencia de errores de medición, el comportamiento límite del estimador de alta ganancia se aproxima al del estimador directo (Ecs. IV.10) (Álvarez, 2000; Hernández & Álvarez, 2003). El estimador calorimétrico puede ser visto como la combinación adecuada del estimador diferencial con dos filtros de segundo orden los cuales proporcionan señales suavizadas de las mediciones de temperatura y de sus derivadas temporales. La notable característica de robustez del estimador calorimétrico reside en el hecho de que la dinámica no observable está conformada por balances de masa y calor, los cuales son independientes de modelos mecanísticos cinéticos y de intercambio de calor.

IV.4.6. Comentarios finales.

Sobre la base de un enfoque de detectabilidad robusta, se estableció la viabilidad de estimar en línea simultáneamente la velocidad de generación de calor y el coeficiente global de transporte de calor, lo cual verifica algunos reportes previos en la literatura sobre

estimación calorimétrica en reactores (Wu, 1985; MacGregor, 1986; Schmidt & Reichert, 1988; Schuler & Schmidt, 1992) y constituye una mejora respecto a los estimadores calorimétricos desarrollados más recientemente para el caso de reactores de polimerización, los cuales requieren de mediciones independientes (de tipo gravimétrico) para desempeñar la misma labor (Othman *et al.*, 1999).

La elección del par frecuencia – factor de amortiguamiento asociado a la sintonización de ganancias fue identificado como un grado de libertad clave para diseño, además de que se propuso el empleo de dos estimadores en paralelo, uno para estimar las velocidades de generación e intercambio de calor y el otro para estimar el contenido de monómero remanente en el reactor. Del hecho bien conocido de que el diseño estocástico óptimo del filtro extendido de alta ganancia de Kalman (EKF) está basado en el esquema de colocación de polos de Butterworth (Kwakernaak & Sivan, 1972), se deriva que un EKF calorimétrico adecuadamente sintonizado es equivalente a haber escogido $(\omega, \zeta) \approx (\omega_j, 2^{-1/2})$ en la técnica geométrica propuesta (Álvarez & López, 1999). Por otro lado, el esquema de sintonización de ganancias del observador calorimétrico tipo Luenberger (Gauthier *et al.*, 1992) equivale a escoger $(\omega, \zeta) \approx (\omega_j, 1)$, o bien, a una dinámica del error de las salidas (qLNPA; Ec. IV.12) sintonizada con un esquema de polos de forma binomial (D'azzo & Houpis, 1981; Álvarez & López, 1999), sin embargo, en filtrado y control prácticos, esta forma binomial no es recomendable ya que no está basada en un criterio óptimo (D'azzo & Houpis, 1981). La comparación entre el esquema de sintonización propuesto y el correspondiente al de los estimadores calorimétricos tipo EKF y Luenberger, será un punto central a discutir en la sección experimental.

IV.5. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL.

El objetivo de esta sección es presentar los experimentos mediante los cuales se probó el esquema de estimación calorimétrica propuesto discutiendo aspectos como la sintonización, funcionamiento y propagación de errores de modelado a la luz del comportamiento del estimador bajo condiciones normales y anormales (con inhibición provocada a propósito en una etapa determinada de la reacción de polimerización) de

operación del reactor. Los detalles experimentales pueden consultarse en Hernández (2003).

IV.5.1. Esquema experimental y corridas de prueba.

Se diseñaron y ejecutaron dos reacciones de homopolimerización en emulsión sin empleo de semilla y operando bajo condiciones casi hambrientas en un reactor experimental de vidrio a escala laboratorio, una emulando la operación normal de un reactor industrial y la otra representando una operación anormal con posibilidades de disparo térmico debido a la acumulación de monómero después de un período de inhibición repentino provocado intencionalmente. En oposición a estudios recientes sobre estimación calorimétrica que emplean reactores calorimétricos comerciales (*e.g.*, RC-1 de Mettler-Toledo), en este trabajo de investigación se montó un reactor de laboratorio estándar, con sistema de calentamiento – enfriamiento y un sistema de adquisición de datos. El esquema experimental propuesto se ilustra en la Figura IV.1 (Hernández, 2003).

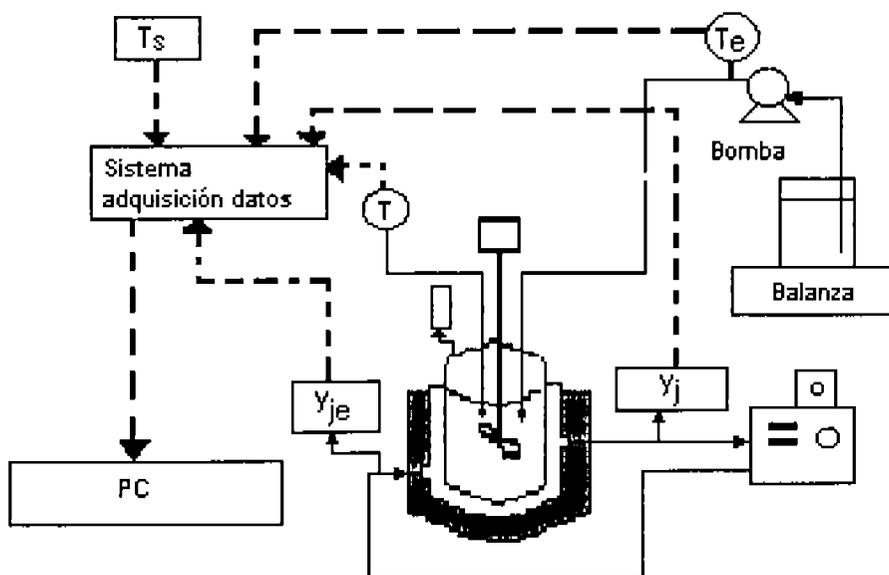


Figura IV.1. Reactor calorimétrico escala laboratorio.

Como se puede observar en la citada figura, el sistema de polimerización consta de un reactor enchaquetado de vidrio de 5 litros de capacidad provisto de un aislante térmico y equipado con agitador, baño controlador de temperatura, bomba de engranes para dosificación de monómero y cinco sensores de temperatura para monitorear y grabar (cada 8 segundos) las correspondientes a la emulsión, entrada y salida de la camisa, alimentación de monómero y la del medio ambiente. Estas mediciones de temperatura fueron colectadas en una computadora personal equipada con un sistema comercial de adquisición de datos (Fieldpoint™) y procesadas por medio de un software (LabView™).

La corrida normal fue diseñada para polimerizar en emulsión acetato de vinilo a 60°C (para evitar reflujo) usando persulfato de amonio como iniciador bajo un esquema de operación a régimen semihambriento, de tal forma que se asemejara a la operación nominal de un reactor industrial real de 10,000 litros (Álvarez *et al.*, 1995). Las correspondientes dimensiones del reactor de laboratorio así como las propiedades de los materiales empleados en su manufactura se muestran en la Tabla IV.1, mientras que la formulación empleada y las condiciones de operación aparecen en la Tabla IV.2. Para propósitos de comparación y validación, durante la reacción se tomaron muestras de látex, aproximadamente cada 30 minutos, empleando hidroquinona para detener el avance de la reacción. Estas muestras fueron posteriormente analizadas por gravimetría y cromatografía de gases (GC) para determinar la conversión global y la fracción masa de monómero sin reaccionar en el reactor. Premeditadamente, el control de temperatura se llevó a cabo en forma manual para probar el esquema de estimación bajo fluctuaciones persistentes en la temperatura de la emulsión.

Para comparar los estimados en línea del coeficiente de transferencia de calor entre la emulsión y el fluido de la camisa (U) con sus valores experimentales obtenidos fuera de línea a régimen estacionario, se llevó a cabo una prueba estándar de respuesta a temperaturas (Holland & Chapman, 1966) sobre una serie de emulsiones previamente preparadas cada una con una fracción de sólidos diferente ($\sigma = P/M$), obteniéndose la secuencia $\{U_S(\sigma_1), \dots, U_S(\sigma_5)\}$ de coeficientes de transferencia de calor en estado estacionario listada en la Tabla IV.3.

Tabla IV.1. Dimensiones del reactor de laboratorio y propiedades de los materiales usados en su fabricación.

	Reactor Vidrio (borosilicato)	Camisa térmica Vidrio (borosilicato)	Aislante térmico Fibra de vidrio
Densidad (Kg/m ³)	2227	2227	151
Conductividad térmica (W/m K)	1.089	1.089	0.039
Capacidad calorífica (J/Kg K)	779	779	779
Masa (Kg)	1.262	1.542	0.228
Espesor (m)	0.0040	0.0038	0.0254

Geometría: D = 0.185 m (diámetro del reactor), L = 1.05 x D (altura del reactor),
b = 0.4 x D (diámetro del agitador), n₁ = 3 (número de impulsores).

Tabla IV.2. Formulación y condiciones de reacción para las dos corridas experimentales.

<i>Fórmula</i>			
Agua (Kg)	1.350	Persulfato de amonio (Kg)	0.0066
Acetato de vinilo (Kg)	1.650	Acetato de sodio (Kg)	0.0041
Lauril sulfato de sodio (Kg)	0.051		

<i>Condiciones experimentales</i>	<i>Condiciones experimentales</i>	
	Corrida normal	Corrida anormal
Velocidad de agitación (rpm)	180	180
Temperatura de polimerización (K)	333	333
Tiempo dosificación monómero (min)	210	210
Tiempo de agotamiento (min)	30	30
Gasto másico de monómero (Kg/min)	7.85 x 10 ⁻³	7.85 x 10 ⁻³
Gasto de agua de enfriamiento (Kg/min)	1.25	1.25
Masa inicial de emulsión (Kg)	1.412	1.412
Temperatura inicial de la emulsión (K)	333.5	332.7
Temperatura inicial de la camisa (K)	329	331.5

Tabla IV.3. Coeficiente de transferencia de calor en estado estacionario (U_s) como una función de la fracción masa del contenido de sólidos en el látex (σ).

σ	0	0.20	0.30	0.45	0.55
U_s (W/K)	12.08	11.79	11.63	10.53	10.18

El coeficiente de transferencia de calor en estado estacionario entre el fluido de la camisa y el medio ambiente U_j (definido en el *Apéndice C*) fue determinado experimentalmente a partir de una metodología bien conocida para sistemas no reaccionantes (Karlsen & Villadsen, 1987a; Moritz, 1989) en el entendido que dicho valor es requerido para la construcción del estimador. El valor obtenido para este coeficiente así como el de los parámetros calorimétricos empleados para correr el estimador se presentan en la Tabla IV.4.

Tabla IV.4. Parámetros calorimétricos del estimador y condiciones iniciales.

Parámetros

$$\hat{c}_m \text{ (capacidad calorífica específica del monómero)} = 1.8 \times 10^3 \text{ J/Kg K}$$

$$\hat{c}_p \text{ (capacidad calorífica específica del polímero)} = 1.5 \times 10^3 \text{ J/Kg K}$$

$$\hat{c}_w \text{ (capacidad calorífica específica del agua)} = 4.2 \times 10^3 \text{ J/Kg K}$$

$$\hat{C}_j \text{ (capacitancia térmica del sistema global de la camisa)} = 9.5 \times 10^3 \text{ J/K}$$

$$\hat{\Delta} \text{ (calor de polimerización)} = 1.04 \times 10^6 \text{ J/Kg}$$

$$\hat{U}_j \text{ (coef. de transf. de calor entre el fluido de camisa y los alrededores)} = 1.42 \text{ W/K}$$

Condiciones iniciales (n = corrida normal, a = corrida anormal)

$$\hat{M}_0 \text{ (masa inicial de emulsión)} = 1.41 \text{ Kg}$$

$$\hat{P}_0 \text{ (masa inicial de polímero)} = 0 \text{ Kg}$$

$$\hat{T}_{j0} \text{ (temperatura inicial del fluido de la camisa)} = 329 \text{ K para } n \text{ (o } 331.5 \text{ para } a)$$

$$\hat{T}_0 \text{ (temperatura inicial de la emulsión)} = 333.5 \text{ K para } n \text{ (o } 332.7 \text{ para } a)$$

$$\hat{\eta}_0 \text{ (vel. inicial de intercambio de calor)} = 0.34 \text{ K/min para } n \text{ (o } 0.091 \text{ K/min para } a)$$

$$\hat{\theta}_0 \text{ (vel. inicial de generación de calor)} = 0 \text{ K/min}$$

Dinámica dominante de la camisa

$$\omega_j \text{ (frecuencia característica)} = 0.66 \text{ min}^{-1}$$

En la Figura IV.2 se muestran las mediciones en línea de las temperaturas del reactor, del fluido a la entrada y salida de la camisa de calentamiento/enfriamiento, de la alimentación de monómero y del medio ambiente, así como también el perfil de adición del monómero al reactor para el caso de la operación normal. Una vez que la polimerización comienza, el calor generado por la reacción tiende a incrementar la temperatura del látex por lo que la temperatura de la camisa debe disminuirse $\sim 10^{\circ}\text{C}$ para poder mantener la temperatura del reactor en su punto de consigna (setpoint) que es de 60°C . Después de los primeros 15 minutos de adición de monómero se alcanza el estado estacionario, en el sentido de que tanto las temperaturas como los flujos no cambian con el tiempo, el cual se extiende hasta el momento en el cual se ha alimentado la carga total de monómero al reactor. Al final del período de adición (a $t = 210$ min), la velocidad de generación de calor disminuye considerablemente, por lo que la temperatura de la camisa debe ser incrementada con el fin de mantener constante la temperatura de la emulsión. Treinta minutos adicionales (no mostrados en la gráfica) son indispensables para agotar completamente el monómero hasta alcanzar un valor preespecificado lo suficientemente pequeño, el cual fue previamente establecido de acuerdo a las propiedades de desempeño buscadas en este producto. En la misma Figura IV.2 también se muestran los resultados de las determinaciones hechas fuera de línea para obtener la conversión (por gravimetría) y el contenido de monómero libre (por GC), de las cuales se puede decir lo siguiente: (i) la reacción de polimerización ocurre bajo condiciones casi hambrientas ($m \approx 0.01$); (ii) la velocidad de polimerización permanece aproximadamente constante durante la mayor parte de la operación semicontinua; (iii) la corrida experimental se asemejó mucho a la operación del reactor industrial a partir de la cual se diseñó.

La corrida experimental para una operación anormal se diseñó para emular una situación industrial potencialmente peligrosa debido a la acumulación de monómero provocada intencionalmente, la cual se originó como consecuencia de una inhibición repentina e inesperada que afecta a la velocidad de polimerización disminuyéndola drásticamente, de tal suerte que una vez que cesa, la polimerización recomienza bajo condiciones de exceso de monómero, razón por la cual se requiere ajustar la velocidad de intercambio de calor para controlar la reacción.

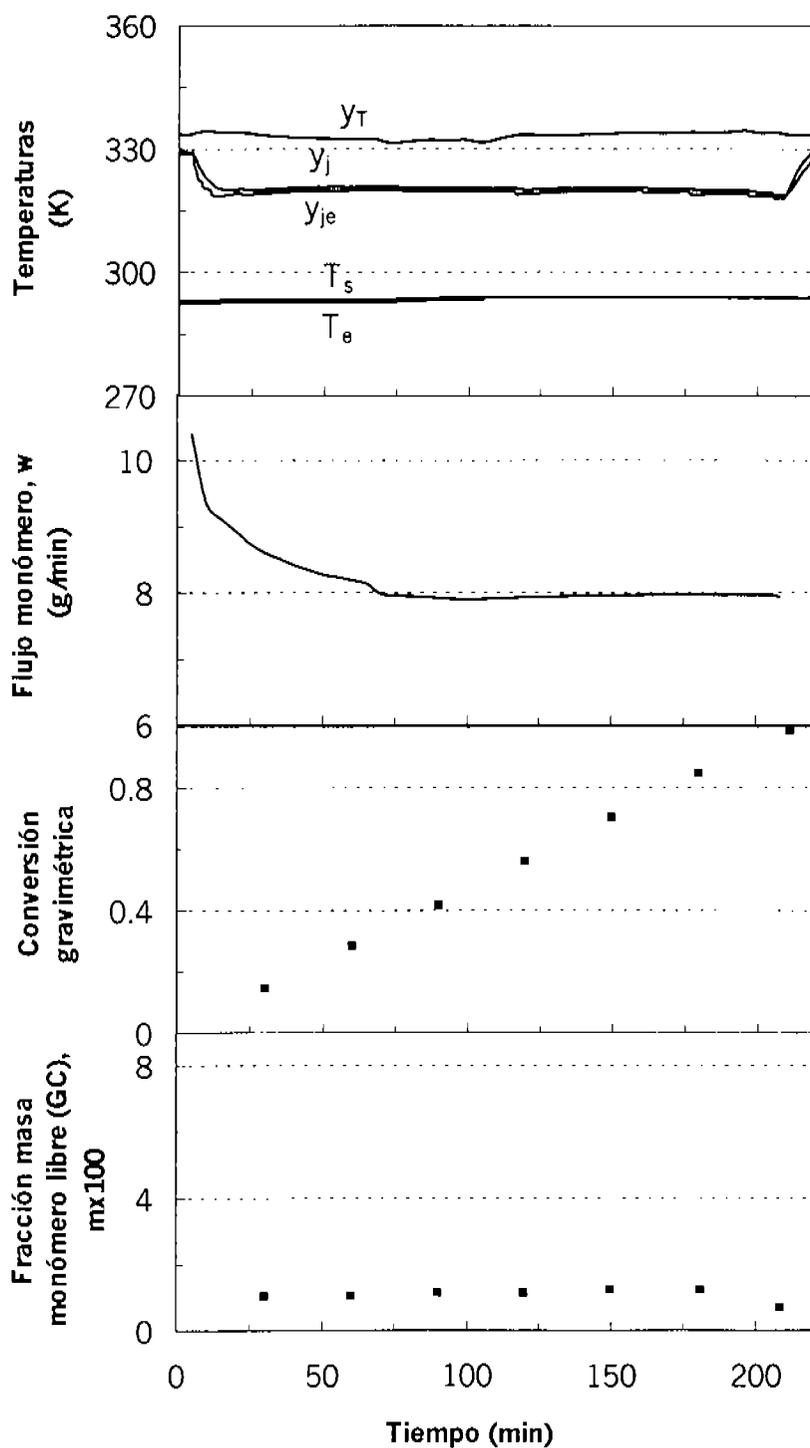


Figura IV.2. Mediciones en línea (—) de temperaturas (y_T , y_j , y_{je} , T_e , T_s) y flujo másico de alimentación de monómero (w) y determinaciones fuera de línea (■) de conversión (gravimetría) y monómero libre (GC) para el caso de la operación normal.

Para tales propósitos, se repitió exactamente la ya mencionada operación normal pero con una modificación: se adicionaron a la mezcla de reacción dos pulsos de una solución de inhibidor (solución acuosa de hidroquinona al 5%), el primero de 1 mL a la mitad de la operación (a $t \approx 100$ minutos), y el segundo de 0.7 mL justo antes del fin de la etapa de dosificación del monómero (a $t \approx 180$ minutos). Los resultados experimentales para esta corrida se presentan en la Figura IV.3. Como se puede ver ahí, la primera inhibición fue manejada con un control manual retardado, por lo que hubo un descenso en la temperatura de la emulsión (de 62°C a 54°C) a $t \approx 100$ minutos, y consecuentemente la temperatura de la camisa se tuvo que incrementar para hacer frente a este hecho. Una vez que este primer período de inhibición cesa, la reacción de polimerización comienza una vez más, pero el exceso de monómero acumulado (ver Figura IV.3) genera una cantidad considerable de calor al convertirse en polímero que se refleja en un rápido incremento de la temperatura del reactor y la temperatura de la camisa debe ser nuevamente ajustada para poder controlar la temperatura de la emulsión. La segunda inhibición fue manejada con una mejor estrategia de control, de tal suerte que se logró mantener la temperatura de la emulsión casi constante debido a una rápida acción para cambiar la temperatura de la camisa, por lo que en esta ocasión se redujo la acumulación de monómero en forma importante. Después de esto, el proceso continuó y terminó tal como en el caso de la operación normal. Por lo tanto, esta operación anormal representó acertadamente una situación industrial extrema la cual fue manejada con y sin un esquema adecuado de control.

IV.5.2. Sintonización del estimador y análisis de su comportamiento.

En esta sección se presenta la sintonización de los *estimadores* $-Q$ y $-m$ empleando la información experimental generada en la corrida referente a la operación normal y de acuerdo a las directrices explicadas en secciones precedentes. También se discute el comportamiento del estimador en función de los parámetros de sintonización frecuencia – factor de amortiguamiento (ω , ζ) a la luz del marco de estimación presentado en la Sección IV.4.

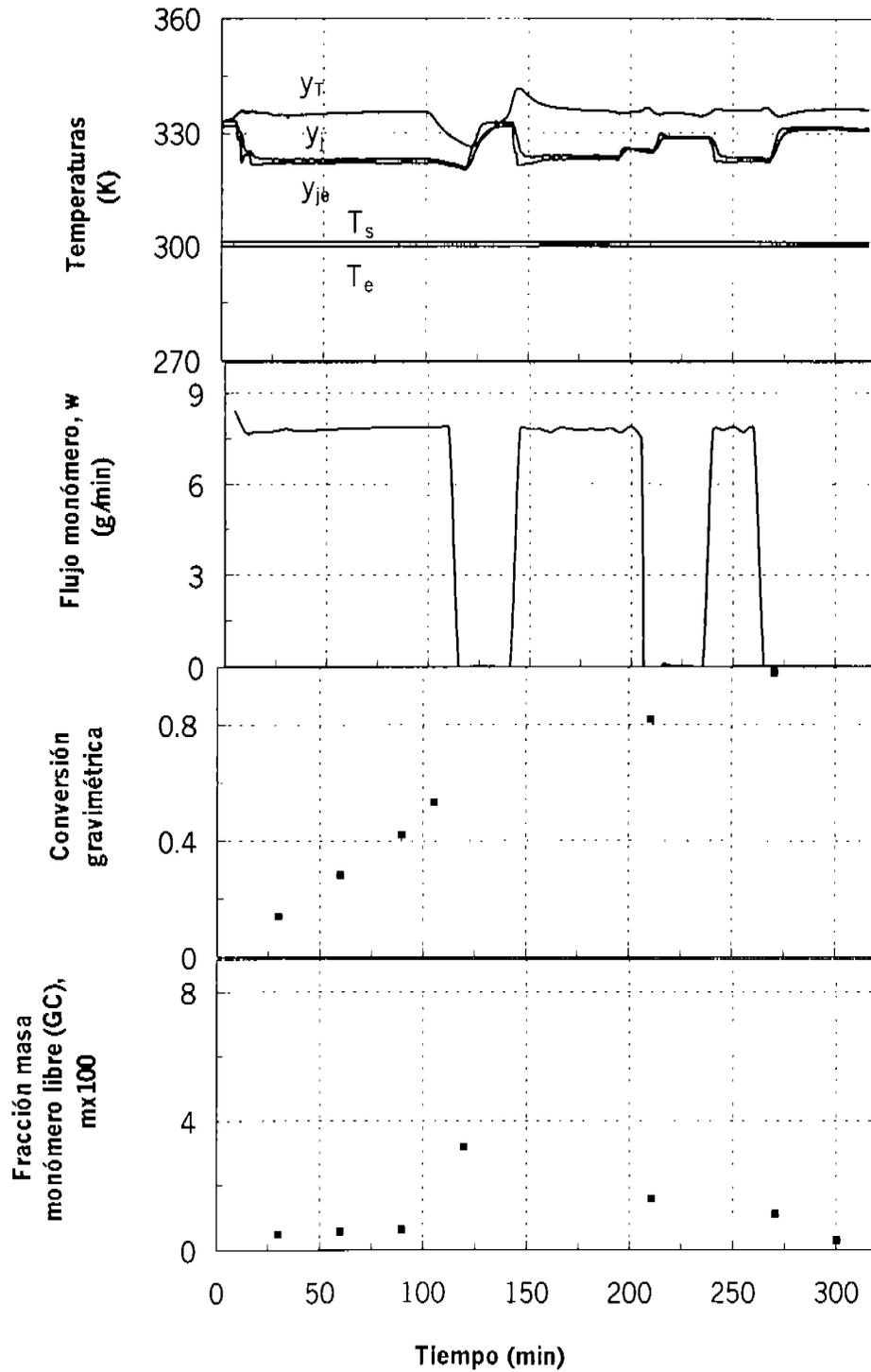


Figura IV.3. Mediciones en línea (—) de temperaturas (y_T , y_j , y_{je} , T_e , T_s) y flujo másico de alimentación de monómero (w) y determinaciones fuera de línea (■) de conversión (gravimetría) y monómero libre (GC) para el caso de la operación anormal.

De acuerdo a las guías de sintonización presentadas anteriormente, la frecuencia característica de la camisa ω_j es el punto de partida para la sintonización de los *estimadores* $-Q$ y $-m$. Usando los datos listados en las Tablas IV.3 y IV.4 en conjunto con la Ec. (IV.14), se puede obtener un valor estimado de $\omega_j \approx 0.66 \text{ min}^{-1}$.

Estimador-Q. Siguiendo las guías de sintonización descritas en la Sección IV.4.2 y fijando la frecuencia del estimador ω en el valor ω_j correspondiente a la dinámica de la camisa (Ec. IV.14), se corrió el estimador para distintos valores de ζ en el intervalo (1, 4). Como se esperaba de acuerdo al marco teórico expuesto anteriormente, en todos los casos el estimador convergió. Los resultados correspondientes se muestran en la Figura IV.4, en la cual, para propósitos comparativos, se incluyó una corrida adicional ($\zeta = 0.71$) la cual corresponde a la sintonización del estimador calorimétrico tipo EKF (MacGregor, 1986), mientras que el caso donde $\zeta = 1$ corresponde a la sintonización del estimador calorimétrico tipo Luenberger (Gauthier *et al.*, 1992; Farza *et al.*, 1999). Como se puede observar en la citada figura, tanto el estimado de la velocidad de generación de calor como el del coeficiente global de transferencia de calor exhiben una respuesta oscilatoria a los cambios en la temperatura de la camisa, o dicho de otra manera, a los errores de modelado durante el estado transitorio, y cuya magnitud es función del valor empleado del factor de amortiguamiento. Esta característica oscilatoria disminuye a medida que se incrementa el factor de amortiguamiento hasta un valor límite de $\zeta \approx 4$, donde el estimado de la velocidad de generación de calor (\hat{Q}) prácticamente no muestra sobretiro (overshoot) y el estimado del coeficiente global de transferencia de calor (\hat{U}) exhibe un comportamiento aún oscilatorio, aunque en menor grado. Estos resultados conducen a la conclusión de que este comportamiento límite refleja básicamente el efecto de la dinámica térmica no modelada, el cual resulta ser más pronunciado en el coeficiente de transporte de calor que en la velocidad de generación de calor. En otras palabras, las excursiones observadas en la velocidad de generación de calor cuando el estimador es sintonizado de acuerdo a las técnicas calorimétricas del EKF ($\zeta = 0.71$, MacGregor, 1986) o Luenberger ($\zeta = 1$, Gauthier *et al.*, 1992; Farza *et al.*, 1999), son principalmente debidas a una elección inadecuada del factor de amortiguamiento, lo cual pone en tela de juicio las conjeturas establecidas en trabajos

anteriores (Guinot *et al.*, 2000), los cuales adjudican erróneamente este comportamiento oscilatorio a aspectos cinéticos anómalos. Por otro lado, el error de estimación de la fracción de monómero sin reaccionar (ver Figura IV.4) disminuye a medida que decrece el factor de amortiguamiento, lo cual confirma que la propagación del error de modelado a estimado crece con el incremento de ese factor.

Estimador-m. Siguiendo las guías de sintonización expuestas en la Sección IV.4.2 y fijando el factor de amortiguamiento en $\zeta = 0.71$, se procedió a acelerar la frecuencia ω para producir un estimado de la velocidad de generación de calor con un comportamiento oscilatorio y casi simétrico del error, de tal forma que éste pudiera ser filtrado mejor por la integración pura asociada a la estimación de la fracción de monómero sin reaccionar. En la Figura IV.5 se presentan los resultados del estimador para tres valores de la frecuencia ω : el primero corresponde a la dinámica de la camisa (ω_j) o *estimador-Q*, el segundo a una que es seis veces más rápida que la anterior ($\omega = 6\omega_j$) y el último que corresponde a un caso treinta veces más rápido que el primero ($\omega = 30\omega_j$). Los estimados resultantes tanto de la velocidad de generación de calor como del coeficiente de transporte del mismo se muestran en la Figura IV.5. Obsérvese que a un tiempo $t \approx 15$ minutos, las curvas de velocidad de generación de calor muestran un pico cuya ocurrencia coincide con el decremento repentino de la temperatura de la camisa. Curvas similares han sido reportadas en estudios previos (McKenna *et al.*, 2000; Guinot *et al.*, 2000) en donde se ha conjeturado que dichos picos podrían ser debidos a factores cinéticos (Guinot *et al.*, 2000) como resaturación de la fase látex o períodos de renucleación, sin embargo, los mismos autores sugieren que estas ideas preliminares deben ser confirmadas mediante experimentos fuera de línea. Nótese que en el mismo período, los estimados en línea del coeficiente de transferencia de calor muestran un comportamiento definitivamente oscilatorio (ver Figura IV.5). Como puede observarse también en esta figura, la ganancia $\omega = 6\omega_j$ produce un estimado de la fracción de monómero sin reaccionar cuyo error: (i) es bastante diferente respecto al obtenido con el *estimador-Q* con frecuencia $\omega = \omega_j$ (ver Figura IV.4); y (ii) es bastante cercano al obtenido con la frecuencia más rápida $\omega = 30\omega_j$ (ver Figura IV.5).

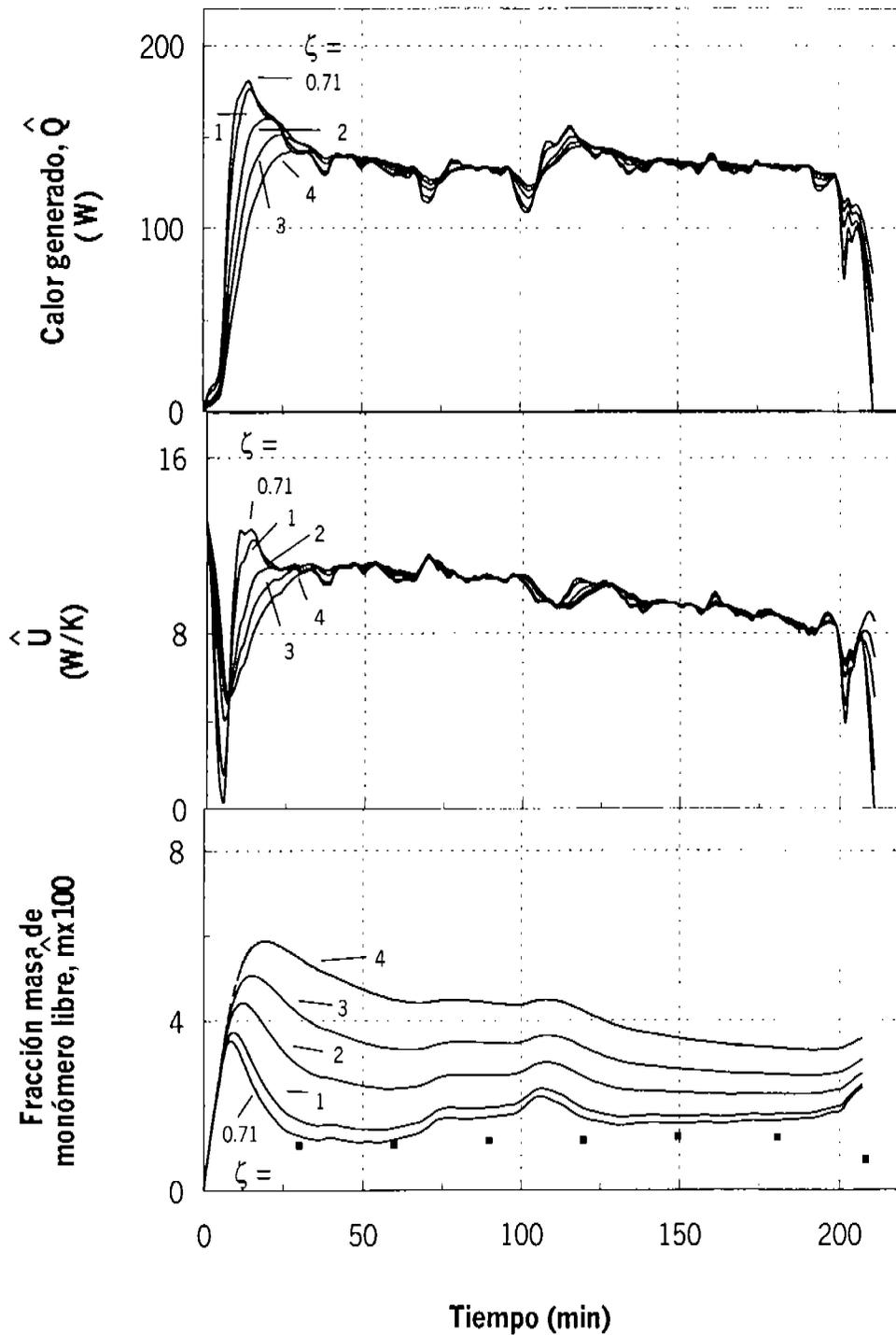


Figura IV.4. Funcionamiento del estimador-Q para el caso de la operación normal como una función del factor de amortiguamiento ζ , con $\omega = \omega_j = 0.66 \text{ min}^{-1}$.

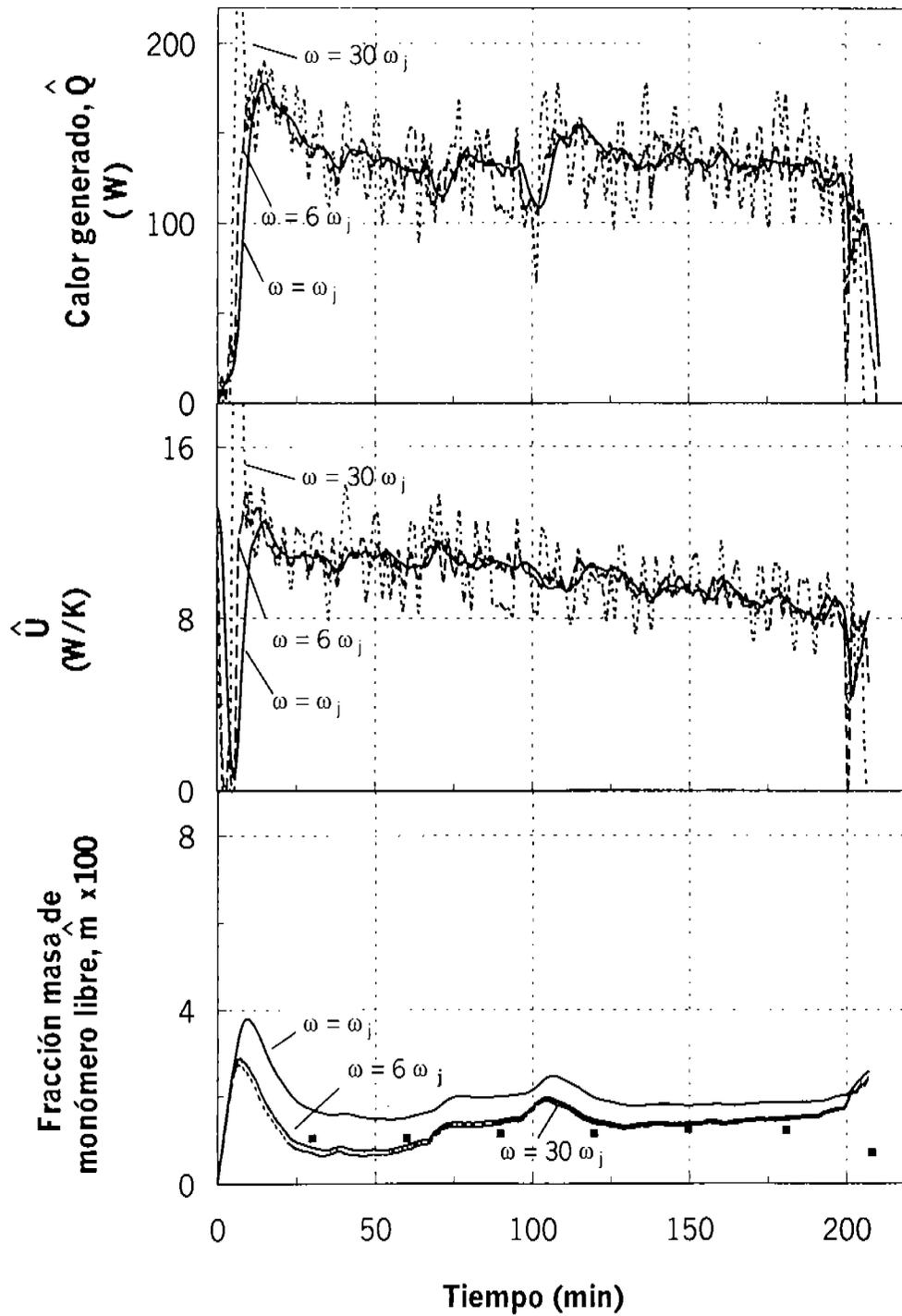


Figura IV.5. Funcionamiento del estimador-m para el caso de la operación normal como una función de la frecuencia ω , con $\zeta = 0.71$.

En comparación con el *estimador-Q*, la mejora en la estimación del monómero libre es lograda a expensas de un considerable error oscilatorio en los estimados de la velocidad de generación de calor y del coeficiente de transporte del mismo. Debido al comportamiento oscilatorio casi simétrico del estimado de la velocidad de generación de calor, el cual acciona al integrador puro (balance masa-calor) carente de innovación que produce el estimado de la fracción de monómero remanente, se puede concluir que la incertidumbre en la estimación de éste es consecuencia de las incertidumbres persistentes de los parámetros calorimétricos y de las condiciones iniciales del balance de masa, así como también del efecto acumulativo de los períodos relativamente cortos donde el estimado de la velocidad de generación de calor es asimétrico. Esta observación está de acuerdo con estudios recientes donde se reporta que la estimación de monómero no reaccionado en polimerizaciones que operan bajo condiciones hambrientas es inherentemente incierta (Vicente *et al.*, 2001), lo cual pone en duda el uso de esos estimados en trabajos orientados a estudios cinéticos (Varela de la Rosa *et al.*, 1996; Févotte *et al.*, 1998; Mc Kenna *et al.*, 2000; Othman *et al.*, 2001). Por lo tanto, a medida que las condiciones de una reacción de polimerización se alejan de la operación hambrienta, el estimado de la fracción de monómero no reaccionado debería ser más preciso.

En resumen, la aplicación de ciertas guías establecidas previamente en este trabajo de investigación condujo a un esquema de sintonización bastante simple y robusto para los *estimadores -Q* y *-m*, en el sentido de que cambios razonables en los valores apropiados del par frecuencia – factor de amortiguamiento, no modifican significativamente el desempeño del estimador. Además, el análisis del efecto de este par de parámetros de sintonización sobre el comportamiento del estimador corroboró lo predicho en el análisis de errores presentado en la Sección IV.4 y delimitó las capacidades y limitaciones de las técnicas de estimación calorimétricas. En particular, se pueden establecer las siguientes conclusiones: (i) el factor de amortiguamiento ζ es un grado de libertad clave para diseño que afecta el desempeño del estimador; (ii) los *estimadores -Q* y *-m* deben ser corridos en paralelo (es decir, en forma independiente) ya que cada uno de ellos lleva a cabo una tarea diferente; (iii) en general, los errores de los estimados de la velocidad de generación de calor y del

coeficiente de transporte de calor son lo suficientemente pequeños para el *estimador-Q* como para que éste pueda ser considerado como la base para el diseño de un esquema de control retroalimentado con seguimiento de una trayectoria preestablecida de temperatura mediante la manipulación de las velocidades de intercambio de calor y de alimentación del monómero al reactor; (iv) contrariamente al punto anterior, el estimado de la fracción de monómero no reaccionado no debe ser empleado en esquemas de control retroalimentado, especialmente en los casos donde el reactor opera en condiciones cercanas al régimen hambriento; y (v) los resultados de estudios cinéticos basados en calorimetría deben ser interpretados cuidadosamente dada la gran incertidumbre inherentemente asociada a la estimación del monómero libre.

IV.5.3. Funcionamiento del estimador.

En esta sección se discute el funcionamiento general del estimador a la luz de la información experimental obtenida, en el entendido de que los *estimadores -Q* y *-m* fueron corridos con los valores obtenidos previamente para el par de parámetros de sintonización frecuencia – factor de amortiguamiento: $(\omega, \zeta) = (0.66 \text{ min}^{-1}, 4)$ para el *estimador-Q* y $(\omega, \zeta) = (20 \text{ min}^{-1}, 0.71)$ para el *estimador-m*.

Corrida para la operación normal. En la Figura IV.6 se muestran tanto las mediciones de temperatura para esta corrida -las cuales reflejan la dinámica térmica del reactor-, como los resultados del funcionamiento de los *estimadores -Q* y *-m*, incluyendo la comparación con las determinaciones fuera de línea del coeficiente de transferencia de calor en estado estacionario U_s , conversión gravimétrica y fracción de monómero no reaccionado obtenida por GC. Como se puede observar en esta figura, el estimado de la velocidad de generación de calor no exhibe una respuesta tipo sobretiro (overshoot) significativa, en oposición a reportes previos en los cuales se muestran comportamientos con presencia de picos en estas curvas (McKenna *et al.*, 2000; Guinot *et al.*, 2000). Por lo tanto, la existencia de tales picos en las curvas de \hat{Q} no puede ser atribuida a efectos cinéticos anómalos, como previamente se ha conjeturado (Guinot *et al.*, 2000). Los estimados calorimétricos del coeficiente de transferencia de calor \hat{U} (ver Figura IV.6) coinciden bien con los valores experimentales

determinados *a priori* en los períodos en donde los procesos de transporte de calor ocurren a régimen estacionario, o dicho de otra forma, cuando la temperatura de la camisa permanece constante de tal suerte que $\hat{U} \approx U_g$. Por lo tanto, las excursiones en los estimados de este coeficiente con respecto a sus valores en el estado estacionario (U_g) -cuya tendencia es decreciente- reflejan el efecto de la dinámica térmica no modelada. Mientras que la mayoría de las metodologías recientes sobre estimación calorimétrica publicadas en la literatura utilizan correlaciones generadas *a priori* entre la fracción de sólidos del látex con el coeficiente de intercambio de calor como un dato imprescindible para sus esquemas, en este trabajo de investigación es posible obtener estimados en línea de este coeficiente, lo cual es muy útil para propósitos de monitoreo (establecimiento del programa de limpieza del reactor y detección de fallas). Las predicciones calorimétricas de conversión y fracción de monómero no reaccionado dentro del reactor coinciden bien con sus respectivos valores determinados fuera de línea vía gravimetría y GC, respectivamente, mostrando en este último caso la ventaja de emplear el *estimador-m*.

Corrida para la operación anormal. En la Figura IV.7 se presentan los resultados del funcionamiento del *estimador Q-m* para el caso de la corrida anormal, mostrando que el enfoque propuesto en este trabajo de investigación es capaz de detectar los dos períodos de inhibición. Cabe hacer notar que las inferencias calorimétricas de las velocidades de generación e intercambio de calor reflejan acertadamente la disminución (y posterior incremento) de la velocidad de polimerización causada por la adición del inhibidor, además de que existe un período [~(125, 145) min] en el cual el coeficiente de transporte de calor no está definido debido a que las temperaturas de la emulsión y camisa prácticamente coinciden.

La Figura IV.7 también muestra una buena concordancia entre las inferencias calorimétricas de conversión y sus valores fuera de línea obtenidos por gravimetría, observándose inclusive que la curva de conversión estimada $\hat{\chi}$ presenta dos mesetas correspondiendo cada una de ellas precisamente a los dos períodos de inhibición.

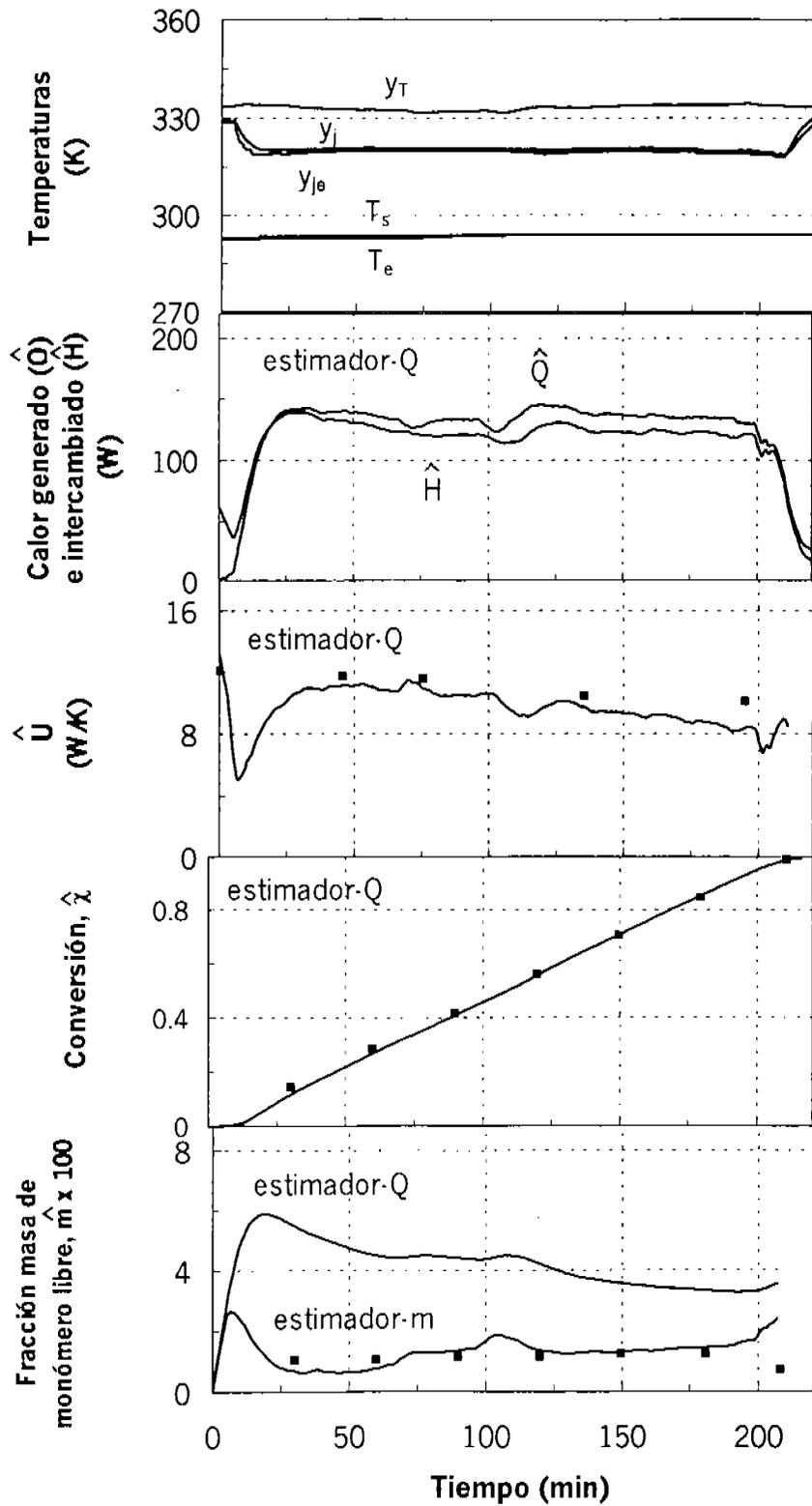


Figura IV.6. Funcionamiento de los estimadores Q- y m- para el caso de la operación normal y comparación con determinaciones experimentales fuera de línea (■).

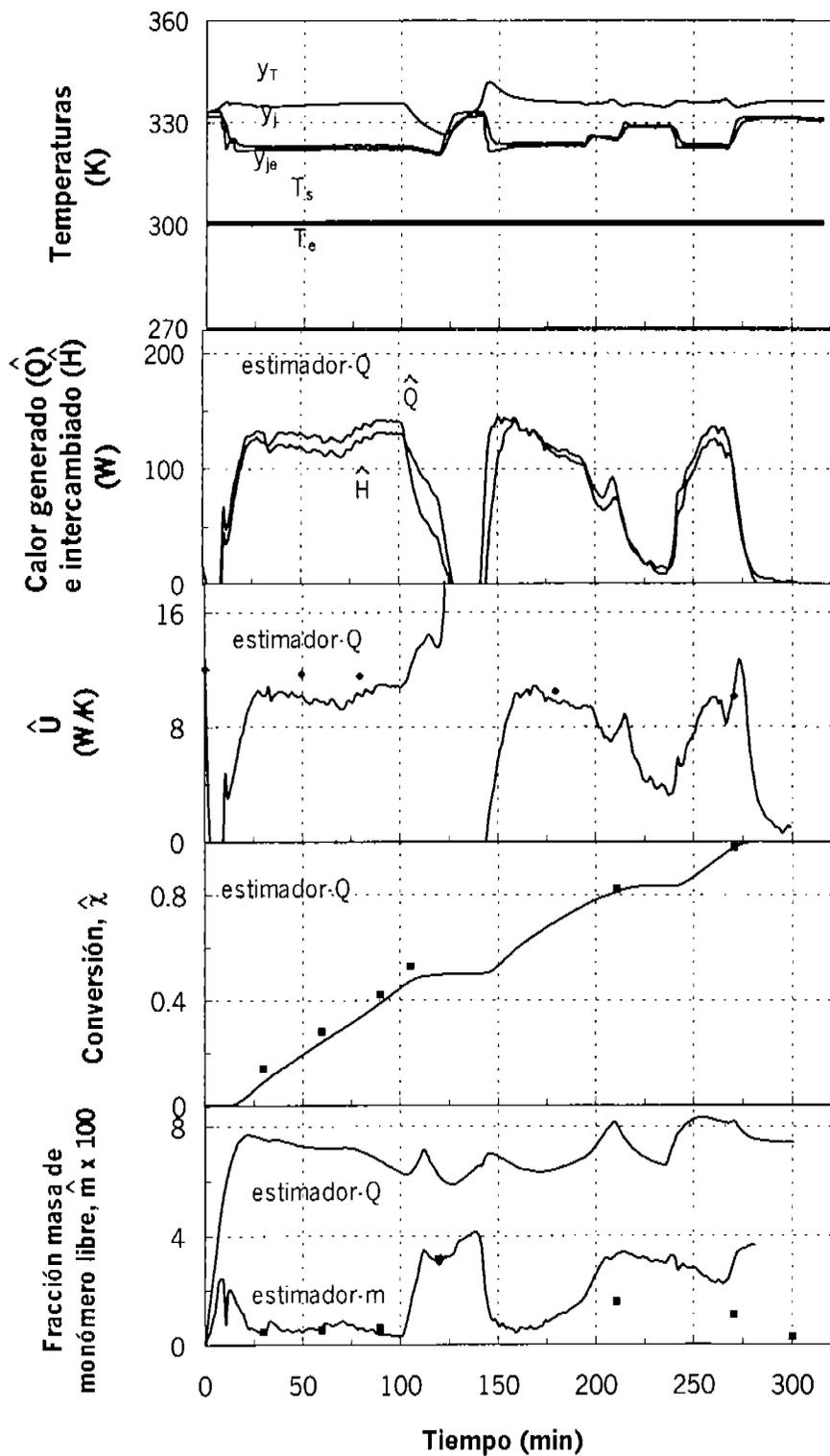


Figura IV.7. Funcionamiento de los estimadores Q- y m- para el caso de la operación anormal y comparación con determinaciones experimentales fuera de línea (■).

Respecto a la inferencia de la fracción de monómero no reaccionado, el *estimador-m* claramente detecta el incremento en la cantidad de monómero libre después del primer período de inhibición, detecta una tendencia al incremento de esta cantidad después del segundo período de inhibición y produce un estimado con un error más grande al final del proceso. Este funcionamiento está de acuerdo a las capacidades y limitaciones inherentes al esquema de estimación propuesto en la Sección IV.4 y constituye una mejora respecto a estimadores calorimétricos previamente desarrollados para el caso de reactores de polimerización por radicales libres.

IV.6. CONCLUSIONES.

El problema de estimación calorimétrica en reactores de polimerización en emulsión fue abordado sobre las bases de un enfoque constructivo que mezcla herramientas de estimación no lineal con ingeniería de reactores de polimerización. El empleo de un enfoque que puede ser visto como la combinación de un esquema de estimación diferencial con dos filtros de segundo orden, condujo a una metodología de diseño del estimador con un procedimiento de construcción sistemático, un esquema de sintonización sencillo y un criterio de convergencia robusto para el caso de reactores en semicontinuo. La propiedad fundamental de detectabilidad fue identificada a partir de la resolubilidad de la versión de estimación calorimétrica diferencial del problema y se estableció la viabilidad de estimar simultáneamente las velocidades de generación e intercambio de calor. El estudio de las fuentes de error (en medición, modelado y parámetros) del estimador y su propagación condujo a: (i) la identificación de una dinámica térmica no modelada debido a las suposiciones de un modelo agregado (lumped) para la dinámica de la camisa y del transporte de calor en estado estacionario a través de las paredes del reactor, las cuales sirvieron de base para la construcción del modelo de estimación calorimétrica; (ii) el entendimiento del significado de los estimados calorimétricos a la luz de esa dinámica no modelada; y (iii) la derivación de un esquema de sintonización para minimizar la propagación de los errores de modelado y de mediciones.

Dependiendo del tamaño del reactor y del sistema de polimerización, el estimado de la velocidad de polimerización (o del coeficiente de transporte de calor) contiene un error

transitorio debido a la dinámica térmica no modelada, el cual es inherente al modelo del estimador calorimétrico.

También se encontró que el factor de amortiguamiento de la casi lineal, desacoplada y ajustable dinámica del error de las salidas, constituye un grado de libertad clave para diseño con el fin de mejorar el compromiso entre la robustez del estimador y su velocidad de reconstrucción, lo que a su vez sugirió la consideración de dos esquemas de sintonización, uno para estimar las velocidades de generación e intercambio de calor, y el otro para estimar el contenido de monómero sin reaccionar dentro del reactor. Además, la incertidumbre en la estimación de esta última cantidad se hace mayor a medida que el reactor opera más cerca de las condiciones hambrientas. Estas consideraciones deben tomarse en cuenta para el diseño de controladores basados en observadores calorimétricos y en la interpretación de estudios cinéticos obtenidos a través de inferencias calorimétricas.

Las pruebas experimentales corroboraron los hallazgos teóricos y las características metodológicas antes mencionadas. Tras haber implementado un esquema sencillo de construcción-sintonización, el estimador propuesto se desempeñó mejor que la mayoría de las técnicas existentes, en el sentido de que se obtuvieron simultáneamente estimados de rápida convergencia y suaves (es decir, no ruidosos) de las velocidades de generación e intercambio de calor, mientras que el comportamiento atípico reportado previamente respecto a excursiones en la velocidad de polimerización (o equivalentemente de la cantidad de calor generado) fue prácticamente eliminado vía una sintonización sobreamortiguada.

La idea propuesta en esta tesis sobre la estimación conjunta de las velocidades de generación e intercambio de calor, concuerda con los trabajos originales del método de estimación calorimétrica con propósitos industriales y constituye una mejora sobre las técnicas de estimación recientes aplicadas a reactores de polimerización, las cuales requieren imprescindiblemente del conocimiento *a priori* u ocasional de mediciones gravimétricas para llevar a cabo la misma función. Se concluyó también que los comportamientos atípicos observados en las curvas de generación de calor reportados en la

literatura no eran debidos a cinéticas de polimerización anómalas, sino más bien al empleo de un esquema inadecuado de sintonización de ganancias.

Aunque la metodología presentada en este trabajo fue aplicada al caso de un sistema de homopolimerización en emulsión, captura la esencia del problema de estimación calorimétrica y puede ser, sin muchas complicaciones, extendida para abordar el problema más general de multipolimerización, ya sea en procesos en solución o en emulsión.

IV.7. BIBLIOGRAFÍA.

- Álvarez, J., F. Zaldo, and S. Padilla, "Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods", *Proc. Dycord+ '95, 4th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Chemical Reactors, Distillation and Batch Processes*, Copenhagen, Denmark, 363 (1995).
- Álvarez, J., and T. López, "Robust Dynamic State Estimation of Nonlinear Plants", *AIChE J.*, **45**(1), 107 (1999).
- Álvarez, J., "Nonlinear State Estimation with Robust Convergence", *Journal of Process Control*, **10**, 59 (2000).
- Álvarez, J., T. López, and E. Hernández, "Robust Estimation of Free-Radical Homopolymer Reactors", *Journal of Process Control*, **10**, 389 (2000).
- Álvarez, J., F. Zaldo, and G. Oaxaca, "Towards a Joint Process and Control Design for Batch Processes: Application to Semibatch Polymer Reactors", In: *The Integration of Process Design and Control* (P. Seferlis and M. C. Georgiadis, Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, **17**, 604, Elsevier (2004).
- Amrehn, H., "Computer Control in the Polymerization Industry", *Automatica*, **13**, 533 (1977).
- Asua, J. M., I. Sáenz de Buruaga, M. Arotçarena, A. Urretabizkaia, P. D. Armitage, L. M. Gugliotta, and J. R. Leiza, "On-line Control of Emulsion Polymerization Reactors", *DECHEMA Monographs, International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, **131**, 655 (1995).
- Bonvin, D., P. de Valliere, and D. W. T. Rippin, "Application of Estimation Techniques to Batch Reactors-I. Modelling Thermal Effects", *Comput. Chem. Eng.*, **13**(1/2), 1 (1989).
- Chen, M., and K. H. Reichert, "Studies on Free Radical Polymerization by Adiabatic Reaction Calorimetry", *Polym. React. Eng.*, **1**(1), 145 (1992).
- D'azzo, J. J., and C. H. Houppis, *Linear Control System Analysis and Design*, McGraw Hill, New York (1981).
- De Valliere, P., and D. Bonvin, "Application of Estimation Techniques to Batch Reactors-II. Experimental Studies in State and Parameter Estimation", *Comput. Chem. Eng.*, **13**(1/2), 11 (1989).
- De Valliere, P., and D. Bonvin, "Application of Estimation Techniques to Batch Reactors-III. Modelling Refinements Which Improve the Quality of State and Parameter Estimation", *Comput. Chem. Eng.*, **14**(7), 799 (1990).

- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Control of Product Composition in Emulsion Copolymerization" In: *Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and W. Geiseler, Eds.), 33 (1989a).
- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Dynamic Modeling and State Estimation for an Emulsion Copolymerization Reactor", *Comp. Chem. Eng.*, **13** (1/2), 21 (1989b).
- Dimitratos, J., C. Georgakis, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "An Experimental Study of Adaptive Kalman Filtering in Emulsion Copolymerization", *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 12, 3203 (1991).
- Dubé, M. A., J. B. P. Soares, A. Penlidis, and A. E. Hamielec, "Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 966 (1997).
- Eliçabe, G. E., and G. R. Meira, "Estimation and Control in Polymerization Reactors. A Review", *Polym. Eng. and Sci.*, **28**(3), 121 (1988).
- Eliçabe, G. E., E. Ozdeger, and C. Georgakis, "On-Line Estimation of Reaction Rates in Semicontinuous Reactors", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1219 (1995).
- Farza, M., H. Hammouri, C. Jallut, and J. Lieto, "State Observation of a Nonlinear System: Application to (Bio)chemical Processes", *AIChE J.*, **45**(1), 93 (1999).
- Févotte, G., I. Barudio, and J. Guillot, "An Adaptive Inferential Measurement Strategy for On-Line Monitoring of Conversion in Polymerization Processes", *Thermochim. Acta*, **289**, 223 (1996a).
- Févotte, G., I. Barudio, and T. F. McKenna, "Computer-Aided Parameter Estimation and On-Line Monitoring of Emulsion and Solution Polymerisation Reactors", *Comp. Chem. Eng.*, **20**, Suppl., S581 (1996b).
- Févotte, G., T. F. McKenna, S. Othman, and A. M. Santos, "A Combined Hardware/Software Sensing Approach for On-Line Control of Emulsion Polymerisation Processes", *Comp. Chem. Eng.*, **22**, Suppl., S443 (1998).
- Gagnon, L., and J. F. MacGregor, "State Estimation for Continuous Emulsion Polymerization", *Can. J. Chem. Eng.*, **69** (3), 648 (1991).
- Gauthier, J. P., H. Hammouri, and S. Othman, "A Simple Observer for Nonlinear Systems Applications to Bioreactors", *IEEE Trans. on Automatic Control*, **AC-37**, 875 (1992).
- Gordon, D. L., and K. R. Weidner, "Control of Particle Size Distribution Through Emulsifier Metering Based on Rate of Conversion" In: *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization* (D. R. Basset and A. E. Hamielec, Eds.), ACS Symposium Series 165, American Chemical Society, 515 (1981).
- Gugliotta, L. M., M. Arotçarena, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Estimation of Conversion and Copolymer Composition in Semicontinuous Emulsion Polymerization Using Calorimetric Data", *Polymer*, **36**, 2019 (1995a).
- Gugliotta, L. M., J. R. Leiza, M. Arotçarena, P. D. Armitage, and J. M. Asua, "Copolymer Composition Control in Unseeded Emulsion Polymerization Using Calorimetric Data", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3899 (1995b).
- Gugliotta, L. M., J. R. Vega, C. E. Antonione, and G. R. Meira, "Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene in an Industrial Batch Reactor. Estimation of Conversion and Polymer Quality from On-line Energy Measurements", *Polym. React. Eng.*, **7**(4), 531 (1999).

- Guinot, P., N. Othman, G. Févotte, and T. F. McKenna, "On-Line Monitoring of Emulsion Copolymerisations Using Hardware Sensors and Calorimetry", *Polym. React. Eng.*, **8**(2), 115 (2000).
- Hamielec, A. E., J. F. MacGregor, and A. Penlidis, "Multicomponent Free Radical Polymerization in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **10/11**, 521 (1987).
- Hammouri, H., T. F. McKenna, and S. Othman, "Applications of Nonlinear Observers and Control: Improving Productivity and Control of Free Radical Solution Copolymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4815 (1999).
- Hermann, R., and A. J. Krener, "Nonlinear controllability and observability", *IEEE Trans. on Automatic Control*, **AC-22**, 5 (1977).
- Hernández, M., *Estudio Experimental sobre Estimación Calorimétrica en Reactores de Polimerización en Emulsión*, Tesis de Maestría, UAM-I (2003).
- Hernández, H., and J. Álvarez, "Robust Estimation of Continuous Nonlinear Plants with Discrete Measurements", *Journal of Process Control*, **13**, 69 (2003).
- Holland, F. A., and F. S. Chapman, *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*, Reinhold Publ. Corp., New York (1966).
- Hyun, J. C., and S. G. Bankoff, "Continuous Polymerization of Vinyl Acetate-II. On-line Estimation of Process Drift", *Chem. Eng. Sci.*, **31**, 953 (1976).
- Jo, J. H., and S. G. Bankoff, "Digital Monitoring and Estimation of Polymerization Reactors", *AIChE J.*, **22** (2), 361 (1976).
- Karlsen, L. G., and J. Villadsen, "Isothermal Reaction Calorimeters-I. A Literature Review", *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 5, 1153 (1987a).
- Karlsen, L. G., and J. Villadsen, "Isothermal Reaction Calorimeters-II. Data Treatment", *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 5, 1165 (1987b).
- Kiparissides, C., J. F. MacGregor, and A. E. Hamielec, "Suboptimal Stochastic Control of a Continuous Latex Reactor", *AIChE J.*, **27** (1), 13 (1981).
- Kozub, D., and J. F. MacGregor, "State Estimation for Semi-Batch Polymerization Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 5, 1047 (1992).
- Kristic, M., I. Kanellakopoulos, and P. Kokotovic, *Nonlinear and Adaptive Control Design*, Wiley, New York (1995).
- Kwakernaak, H., and R. Sivan, *Linear Optimal Control Systems*, Wiley, New York (1972).
- Lee, K. S., C. M. Jeong, S. Yi, J. S. Son, and S. C. Yoon, "Dynamic Heat Balance Model for Industrial Batch Reactors and its Applications", *Proc. Dycord+'95, 4th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Chemical Reactors, Distillation and Batch Processes*, Copenhagen, Denmark, 369 (1995).
- Leiza, J. R., J. C. De la Cal, G. R. Meira, and J. M. Asua, "On-line Copolymer Composition Control in the Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Ethyl Acrylate and Methyl Methacrylate", *Polym. React. Eng.*, **1** (4), 461 (1993).
- MacGregor, J. F., "On-Line Reactor Energy Balances Via Kalman Filtering", IFAC Conference on Instrumentation and Automation in Rubber, Plastics and Polymerization Industries, Akron OH, (1986).
- McKenna, T. F., G. Févotte, C. Graillat, and J. Guillot, "Joint Use of Calorimetry, Densimetry and Mathematical Modelling for Multiple Component Polymerizations", *Trans IChemE*, **74**, Part A, 340 (1996).

- McKenna, T. F., S. Othman, G. Févotte, A. M. Santos, and H. Hammouri, "Integrated Approach to Monitoring, State Estimation and Control of Polymer Reactors", *DECHEMA Monographs, 6th International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, **134**, 567 (1998).
- McKenna, T. F., S. Othman, G. Févotte, A. M. Santos, and H. Hammouri, "An Integrated Approach to Polymer Reaction Engineering: A Review of Calorimetry and State Estimation", *Polym. React. Eng.*, **8**(1), 1 (2000).
- Moritz, H. U., "Polymerization Calorimetry – A Powerful Tool for Reactor Control" In: *Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and W. Geiseler, Eds.), Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 248 (1989).
- Mosebach, M., and K. H. Reichert, "Adiabatic Reaction Calorimetry for Data Acquisition of Free-Radical Polymerizations", *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 673 (1997).
- Mutha, R. K., W. R. Cluett, and A. Penlidis, "A New Multirate-Measurement-Based Estimator: Emulsion Copolymerization Batch Reactor Case Study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1036 (1997).
- Othman, S., I. Barudio, G. Févotte, and T. F. McKenna, "On-Line Monitoring and Modelling of Free Radical Copolymerisations: Butyl Acrylate/Vinyl Acetate", *Polym. React. Eng.*, **7**(1), 1 (1999).
- Othman, N., G. Févotte, and T. F. McKenna, "Nonlinear State Estimation and Control of a Semibatch Terpolimerisation Reactor", *ADCHEM 2000, Intern. Symp. on Advanced Control of Chem. Processes*, Pisa, Italy – June 14-16, 521 (2000).
- Othman, N., G. Févotte, and T. F. McKenna, "On-line Monitoring of Emulsion Terpolymerization Processes", *Polym. React. Eng.*, **9**(4), 271 (2001).
- Penlidis, A., J. F. MacGregor, and A. E. Hamielec, "A Theoretical and Experimental Investigation of the Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Polym. Proc. Eng.*, **3**(3), 185 (1985).
- Regenass, W., "Calorimetric Monitoring of Industrial Chemical Processes", *Thermochim. Acta*, **95**, 351 (1985).
- Sáenz de Buruaga, I., M. Arotçarena, P. D. Armitage, L. M. Gugliotta, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "On-line Calorimetric Control of Emulsion Polymerization Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2781 (1996).
- Sáenz de Buruaga, I., A. Echevarria, P. D. Armitage, J. C. de la Cal, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "On-Line Control of a Semibatch Emulsion Polymerization Reactor Based on Calorimetry", *AIChE J.*, **43**(4), 1069 (1997a).
- Sáenz de Buruaga, I., P. D. Armitage, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Nonlinear Control for Maximum Production Rate of Latexes of Well-Defined Polymer Composition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4243 (1997b).
- Sáenz de Buruaga, I., J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Model-based Control of Emulsion Terpolymers Based On Calorimetric Measurements", *Polym. React. Eng.*, **8**(1), 39 (2000).
- Schmidt, Ch. U., and K. H. Reichert, "Reaction Calorimeter. A Contribution to Safe Operation of Exothermic Polymerizations", *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 8, 2133 (1988).
- Schuler, H., and Ch. U. Schmidt, "Calorimetric-State Estimators for Chemical Reactor Diagnosis and Control: Review of Methods and Applications", *Chem. Eng. Sci.*, **47**(4), 899 (1992).
- Schuler, H., and Ch. U. Schmidt, "Model-Based Measurements Techniques in Chemical Reactor Applications", *Int. Chem. Eng.*, **33**(4), 559 (1993).

- Sontag, E.D., *Mathematical Control Theory. Deterministic Finite Dimensional Systems*, Springer Verlag, New York (1990).
- Urretabizkaia, A., E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and J. M. Asua, "Calorimetric Monitoring of Emulsion Copolymerization Reactions", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **31**, 2907 (1993).
- Varela de la Rosa, L., E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **34**, 461 (1996).
- Vicente, M., S. BenAmor, L. M. Gugliotta, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Control of Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Using On-Line Reaction Calorimetry", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 218 (2001).
- Wu, R. S. H., "Dynamic Thermal Analyzer for Monitoring Batch Processes", *Chem. Eng. Prog.*, **81**, 57 (1985).

CAPÍTULO V

CONTROL DEL REACTOR

RESUMEN

En este capítulo se conjuntan los aspectos de diseño de equipo y política de operación ilustrados en el *Capítulo III* con el diseño del estimador calorimétrico presentado en el *Capítulo IV* para obtener, dentro de un marco de control basado en balances de masa y calor, el controlador calorimétrico a implementar para el reactor semicontinuo de polimerización en emulsión. El controlador calorimétrico con estructura en cascada da seguimiento al perfil prescrito temperatura del reactor-contenido de monómero sin reaccionar obtenido previamente durante el diseño de la operación nominal del reactor mediante la manipulación de las velocidades de intercambio de calor y de adición de monómero al reactor. Dicho controlador es construido a partir de las ecuaciones de conservación y requiere sólo de mediciones de flujo y temperaturas junto con el conocimiento de algunos parámetros calorimétricos (capacidades caloríficas, calor de polimerización, etc.), caracterizándose por su gran robustez ya que evita el uso de modelos cinéticos y correlaciones para transferencia de calor que por lo general son de naturaleza incierta. Como un ejemplo de aplicación representativo y con la intención de ligar los dos capítulos previos, se consideró la polimerización de acetato de vinilo, en el entendido de que ilustra un caso real de un reactor a escala industrial.

V.1. PERSPECTIVA GENERAL DEL PROBLEMA DE CONTROL DE REACTORES DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

El diseño de reactores semicontinuos de polimerización en emulsión a escala industrial consiste en encontrar un balance adecuado entre seguridad de la operación, productividad y atributos de calidad, a la luz de costos de operación e inversión (Álvarez *et al.*, 1995; Zaldo & Álvarez, 1998). En la práctica industrial es bien sabido que el diseño del proceso (el equipo y la política de operación) afecta y es afectado por el diseño del control, por lo que la interacción entre ambos diseños se maneja con cierta dosis de experiencia en conjunto con herramientas de procesos industriales, control, pruebas laboratorio-planta y escalamiento. Por lo tanto, el desarrollo sistemático de un diseño proceso-control debería conducir a una operación controlada del reactor semicontinuo mucho más efectiva.

Desde la perspectiva de sistemas dinámicos, la consideración del problema de diseño de la operación y el control está basada en una trayectoria del reactor que evoluciona sobre un período finito y por lo tanto requiere de definiciones particulares de estabilidad asintótica (Vidyasagar, 1978; Krishnan & Kosanovich, 1998; Álvarez *et al.*, 2004), de detectabilidad (Álvarez, 2000; Álvarez & López, 1999; Hernández & Álvarez, 2003) y de estabilizabilidad, ya que las definiciones estándar de estas propiedades sólo son aplicables a sistemas continuos. Por otro lado, en el área de diseño de control aplicado, se reconoce ampliamente que la elección de la estructura de control (es decir, actuadores, sensores y sus interconexiones) tiene un fuerte efecto sobre el desempeño y es mucho más importante que la elección del algoritmo de control (Morari & Stephanopoulos, 1980; Lau *et al.*, 1985; Luyben, 1999; Skogestad, 2000).

En lo que respecta a problemas de control de reactores desde el punto de vista de estimación calorimétrica (ver *Capítulo IV*), durante las pasadas dos décadas se han publicado diversos estudios llevados a cabo principalmente a escala laboratorio haciendo uso de filtros extendidos de Kalman (EKF) (MacGregor, 1986) y Luenberger (Schuler & Schmidt, 1992; McKenna *et al.*, 2000) en conjunto con diversas técnicas de control no lineal (inferencial adaptable, predictiva basada en modelo, geométrica) (Othman *et al.*, 2000; Mutha *et al.*, 1997; Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997). En algunos de estos trabajos, la temperatura es controlada por medio de un dispositivo estándar comercial (RC-1 Mettler Toledo) mientras que la velocidad de generación de calor es controlada a través de la manipulación del flujo de alimentación de monómeros, y más recientemente se ha reportado el uso de un controlador impositivo supervisorio (override supervisory controller) para detener la alimentación de monómero en caso de sobrepasar una concentración predeterminada dentro del reactor (Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997). Desafortunadamente, el uso a escala industrial de estos controladores calorimétricos posee ciertas desventajas: (i) requieren del uso de una correlación generada *a priori* (Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997) u ocasionalmente calibrada (McKenna *et al.*, 2000) para determinar el coeficiente de transferencia de calor en función del contenido de sólidos del látex, y (ii) el empleo de un controlador impositivo supervisorio (override supervisory controller) para resolver el conflicto entre la generación de calor y el contenido máximo permisible de

monómero sin reaccionar es bastante cuestionable, pues requiere de mediciones en línea de esta última cantidad, lo cual traería como consecuencia que el controlador se sature (por su naturaleza que es discontinua) trastornando entonces la operación semicontinua del reactor. Para solventar estos inconvenientes, en esta tesis se propuso (ver **Capítulo IV**) el empleo de un enfoque de estimación con estructura ajustable (Krstic *et al.*, 1995; Álvarez & López, 1999; Álvarez, 2000; Hernández & Álvarez, 2003) para formalmente explicar, simplificar y sistematizar el diseño del extraordinariamente robusto estimador calorimétrico.

En lo que se refiere al problema de diseño conjunto del proceso-control, en el **Capítulo III** de esta tesis se trató considerando aspectos de diseño de equipo y la política de operación del reactor mediante el empleo del concepto de inversión de sistemas dinámicos. Usando esta técnica, se identificó el seguimiento de la temperatura del reactor y la fracción de monómero sin reaccionar dentro del mismo como las variables primordiales a controlar, para lo cual se propuso un esquema de control consistente de un controlador en cascada para la temperatura del reactor y la adición preprogramada del monómero, sin embargo, la conexión entre el diseño del proceso y el control no se discutió formalmente (lo cual se hará en este capítulo). En pocas palabras, este problema de diseño conjunto de procesos (batch y semicontinuos, en general) involucra: la elección de la operación nominal (es decir, una trayectoria de estados en tiempo finito y sus correspondientes trayectorias de entrada y salida; ver **Capítulo III**), la elección de una estructura de control y el diseño de un controlador con retroalimentación para seguimiento de salidas.

El objetivo del presente capítulo es emplear un enfoque de control basado en las ecuaciones de conservación para conectar el diseño del proceso (**Capítulo III**) con el diseño del estimador calorimétrico (**Capítulo IV**), con el fin de obtener un control basado en observador para reactores semicontinuos de polimerización en emulsión. Una vez obtenida la inversa dinámica del proceso e identificado el comportamiento límite alcanzable de cualquier controlador con retroalimentación de estados (ver **Capítulo III**), es posible diseñar un controlador en cascada basado en observador calorimétrico (ver **Capítulo IV**) (Álvarez *et al.*, 2004), construido sobre las bases de mediciones de flujo y

temperaturas, balances de materia y calor, y parámetros calorimétricos (principalmente capacidades caloríficas, calor de polimerización y otros), evitando así tener que recurrir a modelos cinéticos y correlaciones para la transferencia de calor, cuya naturaleza es, en la mayoría de los casos, incierta. Al igual que en los capítulos anteriores, se seleccionó la polimerización en emulsión de acetato de vinilo en un reactor semicontinuo como ejemplo de aplicación, en el entendido de que éste captura las características básicas de un reactor industrial real (Álvarez *et al.*, 1995). Los resultados de este caso de estudio representativo muestran cómo el enfoque propuesto, con orientación a una aplicación real, da lugar a un controlador calorimétrico accionado por mediciones que es capaz de recuperar exactamente el comportamiento del controlador no lineal con retroalimentación de estados basado en modelo.

V.2. DISEÑO DEL CONTROLADOR CON RETROALIMENTACIÓN DE SALIDAS.

Dadas las trayectorias nominales de salida para la fracción de monómero sin reaccionar dentro del reactor [$z_m(t)$] y para la temperatura del mismo [$z_T(t)$] (obtenidas en el *Capítulo III*), la combinación del controlador no lineal en cascada con retroalimentación de estados (ver Ecs. III.4 *Capítulo III*) con el estimador calorimétrico (ver Ecs. IV.13 *Capítulo IV*) y el filtro empleado en la parte del secundario de la inversa (ver Ecs. III.3 *Capítulo III*), da lugar al siguiente controlador basado en observador calorimétrico:

Estimador a lazo cerrado (V.1a)

$$\begin{aligned} \dot{\hat{T}}_j^* &= \hat{v}_j + 2\omega^*(T_j^* - \hat{T}_j^*), & \hat{T}_j^*(0) &= \hat{T}_{j0}^* \\ \dot{\hat{v}}_j &= \omega^{*2}(T_j^* - \hat{T}_j^*), & \hat{v}_j(0) &= \hat{v}_{j0} \end{aligned}$$

$$T_j^* = \hat{T} - (H^*/\hat{H})(\hat{T} - \hat{T}_j) \quad \text{si } |\hat{H}| > \varepsilon_H \quad \text{o} \quad \dot{T}_j^* = 0 \quad \text{si } |\hat{H}| \leq \varepsilon_H$$

$$H^* = \hat{Q} + c_m[T_c(t) - \hat{T}][\hat{Q}/\Delta + \hat{M} \dot{z}_m(t)][1 - z_m(t)]^{-1} - C\{\dot{z}_T(t) - \omega_T[\hat{T} - z_T(t)]\}$$

$$\begin{aligned} \dot{\hat{T}}_j &= \hat{T}_j^* - \omega_j(\hat{T}_j - \hat{T}_j^*) + 2\zeta\omega(y_j - \hat{T}_j), & \hat{T}_j(0) &= y_{j0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \omega^2 C_j (y_j - \hat{T}_j), & \hat{H}(0) &= \hat{H}_o \\
\hat{T} &= \dot{z}_T(t) - \omega_T [\hat{T} - \bar{z}_T(t)] + C^{-1} (H^* - \hat{H}) + 2\zeta\omega (y_T - \hat{T}), & \hat{T}(0) &= \hat{T}_o \\
\hat{Q} &= \omega^2 [C_j (y_j - \hat{T}_j) + C (y_T - \hat{T})], & \hat{Q}(0) &= \hat{Q}_o \\
\hat{M} &= [\hat{Q}/\Delta + \hat{M}\dot{z}_m(t)]/[1 - \bar{z}_m(t)], & \hat{M}(0) &= \hat{M}_o \\
\hat{P} &= \hat{Q}/\Delta, & \hat{P}(0) &= \hat{P}_o
\end{aligned}$$

Controlador en cascada

(V.1b)

$$\begin{aligned}
w &= [\hat{Q}/\Delta + \hat{M}\dot{z}_m(t)]/[1 - \bar{z}_m(t)] \\
w_j &= v \{C_j [\hat{v}_j - \omega_j (\hat{T}_j - \hat{T}_j^*)] - \hat{H} + U_j [\hat{T}_j - T_s(t)], \hat{T}_j, T_{je}(t)\}
\end{aligned}$$

donde ε_H es un valor especificado lo suficientemente pequeño para evitar el período en el cual existe una falta de observabilidad calorimétrica y de controlabilidad debido a la inexistencia de un intercambio neto de calor (es decir, cuando $T \approx T_j$). Es importante observar que el controlador calorimétrico a lazo cerrado es un procesador dinámico de datos casi lineal, donde las fuertes no linealidades desconocidas son esencialmente estimadas y compensadas por el sistema lineal que provee estimados (rápidos) de las velocidades de generación (\hat{Q}) e intercambio (\hat{H}) de calor.

Mientras que la forma anterior del controlador con estimador a lazo cerrado es apropiada para propósitos de entendimiento y análisis robusto, su realización en forma de control con modelo interno (IMC) es más conveniente para implementación en línea y manejo de saturación del controlador (Álvarez-Ramírez *et al.*, 2002). Por lo tanto, el controlador calorimétrico en cascada puede reescribirse en forma IMC de la siguiente manera:

Modelo interno entrada-salida

(V.2a)

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_j &= C_j^{-1} \{ \hat{H} + \theta [w_j(t), \hat{T}, \hat{T}_j, T_{jc}(t)] - U_j [\hat{T}_j - T_s(t)] \} + 2\zeta\omega(y_j - \hat{T}_j), & \hat{T}_j(0) &= y_{j0} \\
 \hat{H} &= \omega^2 C_j (y_j - \hat{T}_j), & \hat{H}(0) &= \hat{H}_0 \\
 \hat{T} &= C^{-1} [\hat{Q} + c_m (\hat{T} - T_c) w(t) - \hat{H}] + 2\zeta\omega(y_T - \hat{T}), & \hat{T}(0) &= y_{T0} \\
 \hat{Q} &= \omega^2 [C_j (y_j - \hat{T}_j) + C (y_T - \hat{T})], & \hat{Q}(0) &= \hat{Q}_0 \\
 \hat{M} &= w(t), & \hat{M}(0) &= \hat{M}_0 \\
 \hat{P} &= \hat{Q}/\Delta, & \hat{P}(0) &= \hat{P}_0 \\
 \hat{T}_j^* &= \hat{v}_j + 2\omega^* (T_j^* - \hat{T}_j^*), & \hat{T}_j^*(0) &= \hat{T}_{j0}^* \\
 \hat{v}_j &= \omega^{*2} (T_j^* - \hat{T}_j^*), & \hat{v}_j(0) &= \hat{v}_{j0}
 \end{aligned}$$

Controlador primario

(V.2b)

$$\begin{aligned}
 w &= [\hat{Q}/\Delta + \hat{M} \dot{z}_m(t)] / [1 - \bar{z}_m(t)] \\
 H^* &= \hat{Q} + w c_m [T_c(t) - \hat{T}] - C \{ \dot{z}_T(t) - \omega_T [\hat{T} - z_T(t)] \} \\
 T_j^* &= \hat{T} - (H^*/\hat{H})(\hat{T} - \hat{T}_j) \quad \text{si } |\hat{H}| > \varepsilon_H \quad \text{o} \quad T_j^* = 0 \quad \text{si } |\hat{H}| \leq \varepsilon_H
 \end{aligned}$$

Controlador secundario

(V.2c)

$$\begin{aligned}
 Q_j &= C_j [\hat{v}_j - \omega_j (\hat{T}_j - \hat{T}_j^*)] - \hat{H} + U_j [\hat{T}_j - T_s(t)] \\
 w_j &= v [Q_j, \hat{T}_j, T_{jc}(t)]
 \end{aligned}$$

Dado que ω_j es la frecuencia dominante correspondiente a la dinámica de la camisa, el estudio de la dinámica del error a lazo cerrado con el enfoque de estabilidad presentado en Álvarez *et al.* (2004) escogiendo las ganancias $\omega_j \approx \omega > \omega_j > \omega_T$, siendo ω_j suficientemente más pequeña que ω , y ω_T suficientemente más pequeña que ω_j , da lugar a una trayectoria a lazo cerrado del reactor donde:

- (i) La temperatura es seguida asintóticamente y el contenido de monómero sin reaccionar es seguido con un error acotado.
- (ii) La trayectoria nominal es seguida con error acotado.

Desde un punto de vista más práctico y con lenguaje industrial se puede decir que, el controlador dinámico calorimétrico casi lineal presentado anteriormente (Ecs. V.1) está constituido por la interconexión de dos controladores bien conocidos: un controlador de temperatura en cascada que manipula la velocidad de intercambio de calor Q_j para un flujo determinado de alimentación de monómero w , y un controlador del tipo relacionado para la cantidad de monómero sin reaccionar dentro del reactor, en el cual la velocidad de alimentación del monómero (w) se fija de manera proporcional a la velocidad de generación de calor Q . En la Figura V.1 se muestra de manera esquemática el sistema completo de control según la descripción anterior.

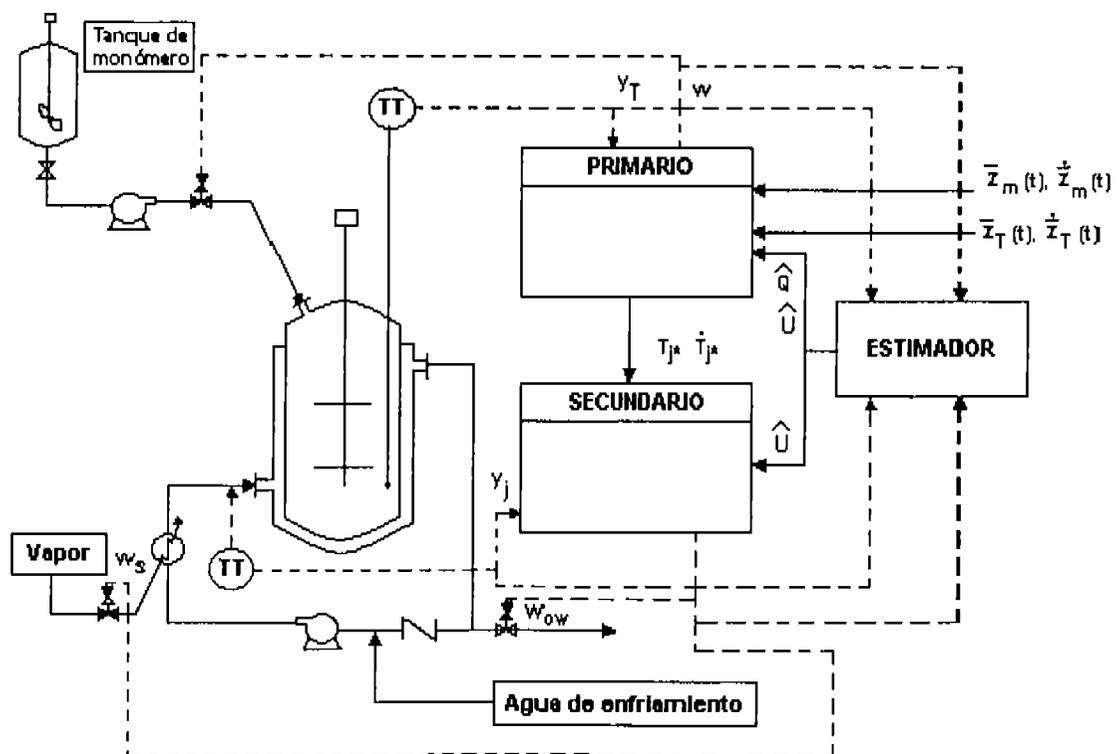


Figura V.1. Sistema completo de control para el reactor de polimerización.

También es importante mencionar que el seguimiento robusto de la trayectoria nominal implica el que se pueda obtener un polímero con una variabilidad reducida en cuanto a sus especificaciones, es decir, se satisfacen los atributos del producto.

Desde el punto de vista de seguridad en la operación, este controlador tiene la capacidad de manejar adecuadamente los peligros potenciales (prevención de disparos térmicos) debidos a la acumulación de monómero causada por inhibiciones repentinas o decremento en su velocidad de consumo (por enfriamientos súbitos del contenido del reactor): cuando el estimador detecta un decremento repentino o inesperado en el estimado de la velocidad de generación de calor \hat{Q} , el controlador en cascada inmediatamente reduce la velocidad de alimentación de monómero en forma proporcional. En comparación a otros controladores calorimétricos desarrollados previamente, el controlador propuesto: (i) no requiere de una correlación *a priori* (Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997) u ocasionalmente calibrada (McKenna *et al.*, 2000) para el cálculo del coeficiente de transporte de calor en función del contenido de sólidos del látex, y (ii) resuelve en forma efectiva el conflicto de los objetivos de control entre la velocidad de generación de calor y contenido de monómero libre con una solución mejor que la que proporciona el controlador impositivo supervisorio (override supervisory controller) que detiene la adición de monómero al sobrepasar una determinada concentración límite (Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997).

V.3. EJEMPLO DE APLICACIÓN.

Con el propósito de ilustrar la metodología desarrollada en este capítulo, a continuación se plantea el problema de diseñar el control con retroalimentación de salidas basado en observador calorimétrico para un reactor a escala industrial en el que se desea producir un polímero en emulsión bajo condiciones seguras de operación y respetando los límites de operabilidad de la planta. Para tales efectos, la política de operación del reactor seleccionada corresponde a la del CASO B discutida en la Sección III.3.5 del *Capítulo III*, la cual como se explicó ahí mismo, está sujeta a ciertas especificaciones de diseño y restricciones que en buena medida emulan las circunstancias y características básicas correspondientes a las halladas en una unidad real a escala de producción.

Siguiendo las guías de sintonización para el estimador calorimétrico descritas en el *Capítulo IV* (ver también Álvarez *et al.*, 2004), las ganancias del observador se fijaron en $\zeta = 0.71$ y $\omega = \omega_j = 40 \text{ min}^{-1}$ para tener estimados rápidos de las velocidades de generación (\hat{Q}) e intercambio (\hat{H}) de calor con una dinámica del error amortiguada y bajo nivel de ruido (los detalles teóricos detrás de esta elección pueden consultarse en Álvarez & López, 1999). Para asegurar un funcionamiento robusto del controlador en cascada, sus ganancias fueron escogidas de tal suerte que se lograra una separación dinámica típica en procesos industriales: la ganancia del control secundario (o esclavo) de temperatura se fijó 10 veces más lenta que la dinámica del observador ($\omega_j = \omega/10$), mientras que la del controlador primario (o maestro) se seleccionó también 10 veces más lenta que la del secundario ($\omega_T = \omega_j/10$). En la Figura V.2 se muestran los resultados a lazo cerrado para el controlador calorimétrico accionado por mediciones (dado por las Ecs. V.1 o V.2) (líneas continuas) así como también el desempeño de su contraparte con retroalimentación de estados no lineal basado en modelo exacto (Ecs. III.4) (líneas discontinuas), en donde se observa, como se esperaba de acuerdo a las consideraciones teóricas descritas en este capítulo, que el primer controlador (Ec. V.1b) prácticamente recupera el comportamiento del segundo (Ecs. III.4).

Finalmente, la robustez de la trayectoria a lazo cerrado fue verificada numéricamente validándose las características de estabilidad descritas cualitativamente en la Sección V.2: (i) la temperatura es seguida asintóticamente con un sesgo (offset) despreciable respecto al punto de consigna, y (ii) el contenido de monómero libre es seguido con un error acotado admisible que crece a lo largo del proceso semicontinuo.

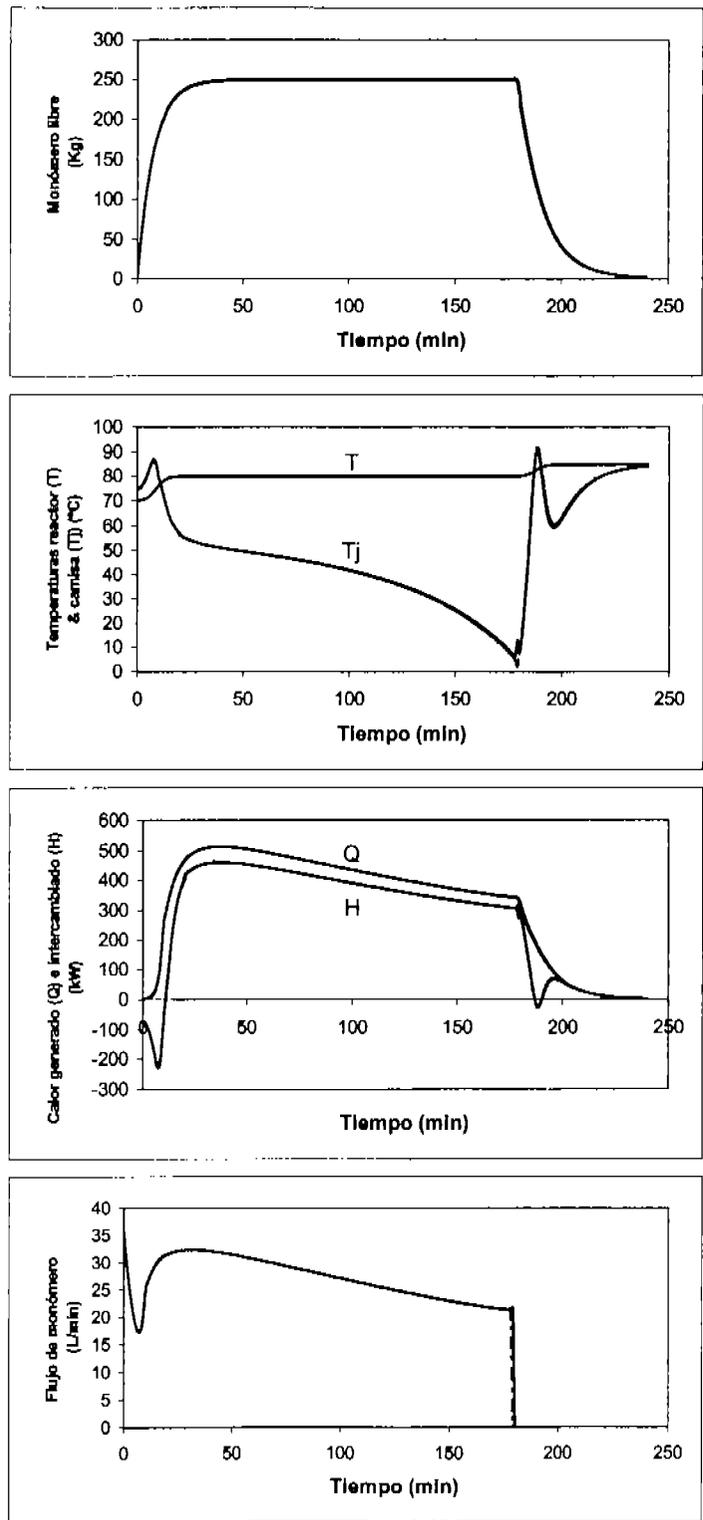


Figura V.2. Comportamiento del reactor a lazo cerrado usando: (i) control (exacto basado en modelo) con retroalimentación de estados (líneas discontinuas) y (ii) control calorimétrico (líneas continuas).

V.4. CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentó un enfoque con orientación aplicada industrial para llevar a cabo el diseño de un control calorimétrico cuya sintonización se realiza en forma simple y usando métodos convencionales. Este diseño fue logrado siguiendo ideas de control basado en las ecuaciones de conservación así como en el conocimiento del proceso desde una perspectiva que conjuga experiencia industrial, ingeniería de reactores de polimerización y herramientas de dinámica de procesos.

Los resultados muestran que tanto la temperatura del reactor como la cantidad de monómero no reaccionado dentro del mismo pueden ser seguidos de manera confiable por medio del uso de un controlador calorimétrico multivariable casi lineal que manipula el flujo másico de adición de monómero al reactor y la velocidad de intercambio de calor con la camisa de enfriamiento/calentamiento a través de un esquema de control que puede ser visto como la coordinación adecuada de dos controladores bien conocidos y aceptados en la práctica industrial: un controlador de temperatura en cascada que manipula la velocidad de intercambio de calor Q_j para una velocidad de alimentación de monómero determinada w , y un controlador de la cantidad de monómero libre del tipo relacionado que fija esa velocidad w de manera proporcional a la velocidad de generación de calor Q .

El seguimiento robusto de la trayectoria nominal por parte del controlador calorimétrico asegura el obtener un polímero con una baja variabilidad en cuanto a sus especificaciones, lo que se traduce en la satisfacción de los atributos del producto a elaborar. Desde el punto de vista de seguridad operacional, este controlador tiene la capacidad de afrontar en forma adecuada los peligros potenciales de un disparo térmico debido a la acumulación repentina de monómero sin reaccionar, causado ya sea por inhibiciones súbitas, o por disminución en su velocidad de consumo en caso de que la temperatura de la carga baje; cuando el estimador detecta un decremento súbito en el estimado de la velocidad de generación de calor \hat{Q} , el controlador en cascada inmediatamente reduce la velocidad de adición de monómero en forma proporcional.

En comparación con otros controladores de tipo calorimétrico publicados previamente, el propuesto en esta tesis no requiere del conocimiento *a priori* (Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997) u ocasionalmente calibrado (McKenna *et al.*, 2000) de una correlación para el coeficiente de transferencia de calor, además de que resuelve de manera efectiva el conflicto de los objetivos de control entre la velocidad de generación de calor y contenido de monómero libre con una mejor solución que la que proporciona un controlador impositivo supervisorio (override supervisory controller) que suspende la adición de monómero al reactor una vez que su concentración dentro del mismo sobrepasa un valor determinado (Sáenz de Buruaga *et al.*, 1997).

V.5. BIBLIOGRAFÍA.

- Álvarez, J., F. Zaldo, and S. Padilla, "Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods", *Proc. DYCORN + '95*, 363 (1995).
- Álvarez, J., and T. López, "Robust Dynamic State Estimation of Nonlinear Plants", *AIChE J.*, **45**(1), 107 (1999).
- Álvarez, J., "Nonlinear State Estimation with Robust Convergence", *Journal of Process Control*, **10**, 59 (2000).
- Álvarez, J., F. Zaldo, and G. Oaxaca, "Towards a Joint Process and Control Design for Batch Processes: Application to Semibatch Polymer Reactors", In: *The Integration of Process Design and Control* (P. Seferlis and M. C. Georgiadis, Eds.), Computer-Aided Chemical Engineering, **17**, 604, Elsevier (2004).
- Álvarez-Ramírez, J. J., J. Álvarez, and A. Morales, "An Adaptive Cascade Control for a Class of Chemical Reactors", *Int. J. of Adaptive Control and Signal Processing*, **16**, 681 (2002).
- Hernández, H., and J. Álvarez, "Robust Estimation of Continuous Nonlinear Plants with Discrete Measurements", *Journal of Process Control*, **13**, 69 (2003).
- Krishnan, A., and K. A. Kosanovich, "Batch Reactor Control Using a Multiple Model-based Controller Design", *Can. J. of Chem. Eng.*, **76**, 806 (1998).
- Kristic, M., I. Kanellakopoulos, and P. Kokotovic, *Nonlinear and Adaptive Control Design*, Wiley, New York (1995).
- Lau, H., J. Álvarez, and K. F. Jensen, "Synthesis of Control Structures by Singular Value Analysis: Dynamic Measures of Sensitivity and Interaction", *AIChE J.*, **31** (3), 427 (1985).
- Luyben, W. L., "Inherent Dynamic Problems with On-demand Control Structures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2315 (1999).
- MacGregor, J. F., "On-Line Reactor Energy Balances Via Kalman Filtering", IFAC Conference on Instrumentation and Automation in Rubber, Plastics and Polymerization Industries, Akron OH, (1986).

- McKenna, T. F., S. Othman, G. Févotte, A. M. Santos, and H. Hammouri, "An Integrated Approach to Polymer Reaction Engineering", *Polym. React. Eng.*, **8** (1), 1 (2000).
- Morari, M., and G. Stephanopoulos, "Studies in the Synthesis of Control Structures for Chemical Processes. Part III: Optimal Selection of Secondary Measurements Within the Framework of State Estimation in the Presence of Persistent Unknown Disturbances", *AIChE J.*, **26**, 47 (1980).
- Mutha, R. K., W. R. Cluett, and A. Penlidis, "On-line Nonlinear Model-based Estimation and Control of a Polymer Reactor", *AIChE J.*, **43** (11), 3042 (1997).
- Othman, N., G. Févotte, and T. F. McKenna, "Nonlinear State Estimation and Control of a Semibatch Terpolimerisation Reactor", *ADCHEM 2000, Intern. Symp. on Advanced Control of Chem. Processes*, Pisa, Italy – June 14-16, 521 (2000).
- Sáenz de Buruaga, I., P. D. Armitage, J. R. Leiza, and J. M. Asua, "Nonlinear Control for Maximum Production Rate of Latexes of Well-Defined Polymer Composition", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4243 (1997).
- Schuler, H., and Ch. U. Schmidt, "Calorimetric-State Estimators for Chemical Reactor Diagnosis and Control: Review of Methods and Applications", *Chem. Eng. Sci.*, **47**(4), 899 (1992).
- Skogestad, S., "Plant Wide Control: The Search of the Self-optimizing Control Structure", *J. Proc. Control*, **10**, 487 (2000).
- Vidyasagar, M., *Nonlinear Systems Analysis*, Prentice-Hall, New York (1978).
- Zaldo, F., and J. Álvarez, "A Composition-Temperature Control Strategy for Semibatch Emulsion Copolymer Reactors", *Proc. DYCOPS-5*, 217 (1998).

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta tesis se abordó el problema de diseño conjunto de equipo, operación y control para un reactor de homopolimerización en emulsión dentro de un marco constructivo no lineal. El enfoque propuesto combina por un lado el método de inversión de sistemas dinámicos con un observador geométrico basado en calorimetría -que puede considerarse simplemente como un estimador diferencial con filtros-, para dar lugar al diseño de un controlador retroalimentado con seguimiento de salidas.

Mediante el empleo de la inversa dinámica, generada a partir de un modelo cinético completo del proceso de polimerización en emulsión validado experimentalmente a nivel laboratorio, se estableció la existencia de una operación nominal robusta -vista como una trayectoria que evoluciona en el tiempo- para el reactor de homopolimerización así como un procedimiento sistemático para el diseño de la misma, mostrándose que esta metodología es capaz de conducir, en unas cuantas iteraciones, a un diseño cuasióptimo similar al que se podría obtener mediante técnicas complejas de optimización. La aplicación de esta técnica fue ilustrada para un par de casos que asemejan de manera fiel la operación real de un reactor a escala industrial. Como se comentó en su oportunidad, la inversa dinámica representa el comportamiento límite a alcanzar por cualquier tipo de controlador.

Un subproducto del diseño de la operación nominal fue el controlador no lineal con retroalimentación de estados, el cual aunque no puede ser implementable desde el punto de vista práctico dado que los estados del sistema no están disponibles en línea, se considera como un punto de partida y de comparación para el funcionamiento y construcción de un controlador implementable, que en el caso de esta tesis consistió en uno con retroalimentación de salidas basado en un observador de tipo calorimétrico.

La metodología seguida para el diseño del observador calorimétrico consistió simplemente en la combinación de un esquema de estimación diferencial con filtros estándar de segundo orden, para dar lugar a un estimador con un esquema de sintonización sencillo y un criterio de convergencia robusto para el caso de reactores en semicontinuo. El desempeño de este estimador, corroborado mediante experimentos especialmente diseñados, fue mejor que el de la mayoría de las técnicas existentes, en el sentido de que se obtuvieron simultáneamente estimados suaves (sin ruido) y de rápida convergencia de las velocidades de generación e intercambio de calor.

En cuanto al diseño del controlador calorimétrico con estructura en cascada presentado en esta tesis, éste fue construido a partir de las ecuaciones de conservación y requiere sólo de mediciones de flujo y temperaturas junto con el conocimiento de algunos parámetros, caracterizándose por su gran robustez ya que evita el uso de modelos cinéticos y correlaciones para transferencia de calor, que por lo general son de naturaleza incierta. Mediante simulaciones se demostró que este controlador es capaz de recuperar el comportamiento del controlador no lineal con retroalimentación de estados.

Si bien es cierto que la metodología de diseño desarrollada en esta tesis fue aplicada al caso de los reactores de homopolimerización en emulsión (y por consiguiente es igualmente aplicable a procesos en solución), se considera que fácilmente puede ser extendida al caso de copolímeros, y en general, a multipolimerización. Esto es posible ya que el caso de la homopolimerización, en principio y metodológicamente hablando, puede considerarse como un caso particular del caso más general y que corresponde al problema de copolimerización. Dicho de otra manera, el haber desarrollado en primera instancia una metodología para el caso del homopolímero de ninguna manera significa que se trivializa su resolución, pues en buena medida este caso captura la esencia del problema genérico de multipolimerización heredando la problemática de considerar simultáneamente el diseño del equipo, la operación y el control.

A diferencia de estudios previos que adolecen de procedimientos sistemáticos y en los que los aspectos de diseño de equipo y operación están desconectados del diseño del control, la metodología propuesta en este trabajo de investigación, simplifica, unifica y sistematiza la diversidad de técnicas empleadas anteriormente, siendo ésta la principal contribución de la tesis. Este enfoque unificado fue aplicado a un reactor de homopolimerización en emulsión hipotético, aunque representativo de un caso real a escala industrial, en donde la trayectoria de operación y el desempeño del controlador resultantes se asemejan a los obtenidos, aunque en forma separada, en estudios previos.

Finalmente y en lo que se refiere a la continuación de estudios sobre esta línea de investigación, se recomienda llevar a cabo la validación experimental, en laboratorio o planta piloto, del controlador calorimétrico diseñado en este trabajo y la extensión de la metodología presentada al caso de reactores de copolimerización en emulsión para atender al problema, de gran importancia industrial y académica, de control de composición y/o de pesos moleculares.

APÉNDICE A

MODELO CINÉTICO DEL REACTOR DE HOMOPOLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

A.1. DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

La polimerización en emulsión es un proceso de gran importancia industrial ya que presenta grandes ventajas sobre otros procesos de polimerización. Debido a su naturaleza multifásica y compartamentalizada, un sistema de polimerización en emulsión ofrece la posibilidad de producir un material con propiedades y características de desempeño únicas. La polimerización en emulsión es ampliamente usada en la industria para producir látexes para una gran variedad de aplicaciones tales como pinturas, adhesivos, recubrimientos, aglutinantes para papel y productos textiles, hule sintético, plásticos de ingeniería, etc.

Los principales componentes de un sistema típico de homopolimerización en emulsión son:

- El monómero
- El medio dispersante (por lo general agua)
- Emulsificantes (no-iónicos, aniónicos o mezclas de ambos)
- Iniciador soluble en agua (*e.g.*, persulfato de amonio)
- Algunos otros componentes como amortiguadores de pH (carbonato de sodio), coloides protectores que ayudan a la estabilidad del látex (alcoholes polivinílicos) y otros.

Cuando la concentración del emulsificante excede lo que se conoce como concentración micelar crítica (CMC), el exceso de moléculas se agrupan para formar agregados coloidales mejor conocidos como micelas. Durante la preparación de una

solución de este tipo de agentes con actividad superficial y a medida que se excede la CMC, va ocurriendo un cambio de una solución normal a una en el estado coloidal, transformación que se ve acompañada en cambios en la tensión superficial, conductividad eléctrica, viscosidad y otras propiedades. Los valores típicos de la CMC están en el rango de 0.001-0.1 moles/Litro.

Las micelas, de forma aproximadamente esférica, contienen alrededor de 50-150 moléculas de emulsificante arregladas de tal forma que los extremos polares se encuentran dirigidos hacia la fase acuosa, mientras que los extremos no polares se hayan dirigidos hacia el interior de las mismas. Cuando el monómero se agrega a la solución de emulsificante, una pequeña porción de éste se disuelve en el agua, mientras que una determinada cantidad también pequeña, pero un poco mayor que la anterior, se disuelve en el interior de las micelas. El resto del monómero queda disperso en la fase acuosa en forma de gotas y su tamaño depende, entre otras cosas, de la velocidad de agitación. Tales gotas monoméricas están estabilizadas por moléculas de emulsificante que se encuentran adsorbidas sobre sus superficies y tienen diámetros en el rango de 1,000 -10,000 nm o mayores. Esta adsorción es un proceso dinámico de forma que se establece un equilibrio entre el emulsificante disuelto en el agua y el adsorbido en las gotas.

El iniciador se descompone en la fase acuosa para generar los radicales libres que posteriormente darán inicio a la reacción de polimerización. Debido a que en las micelas la concentración de monómero es alta, éstas se consideran como el sitio más probable en donde ocurre la polimerización, sin embargo, como existen ciertos monómeros que muestran una apreciable solubilidad en agua, debe de considerarse a esta fase también como sitio propicio para la polimerización. A medida que la polimerización procede, las micelas van creciendo debido a que se hinchan con monómero procedente de las gotas dispersas en el agua, es decir, el monómero necesario para la polimerización es transportado por difusión desde las gotas a través de la fase acuosa, de tal suerte que la

velocidad de transporte es muy superior a la velocidad de polimerización, de forma que las concentraciones del monómero en las diferentes fases están en equilibrio termodinámico.

En la Figura A.1 se muestra esquemáticamente el proceso de polimerización en emulsión tal y como se describió anteriormente.

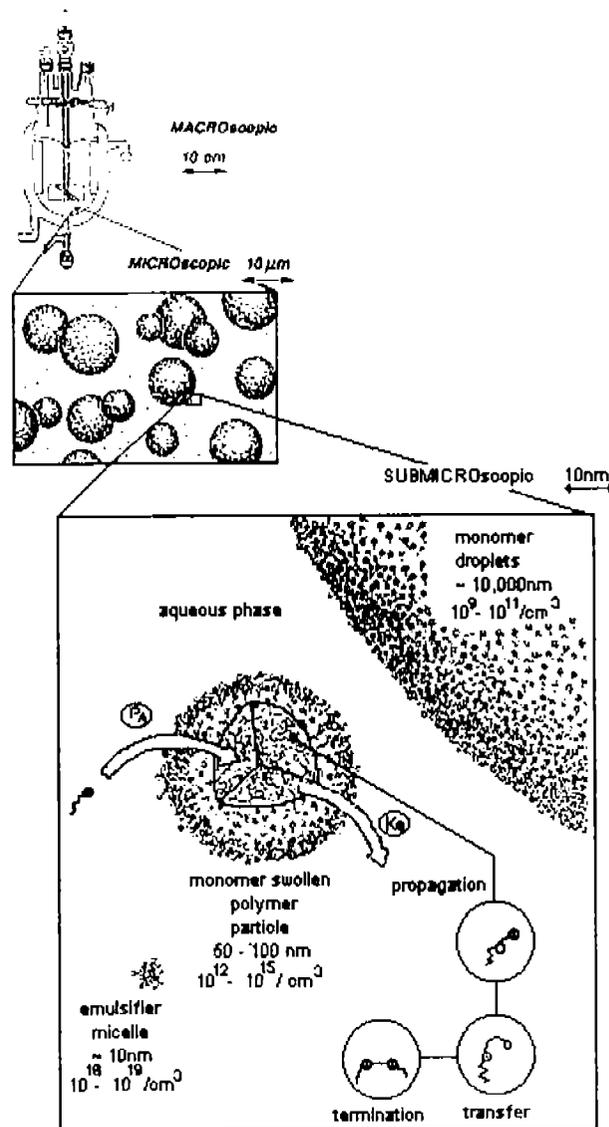


Figura A.1. El proceso de polimerización en emulsión (Sudol *et al.*, 1992).

Los mecanismos de nucleación (formación de partículas poliméricas) proceden básicamente por dos caminos simultáneos. Uno de ellos es la entrada de radicales desde la fase acuosa hacia el interior de las micelas (nucleación micelar) y el otro es conocido con el nombre de nucleación homogénea, el cual consiste en la precipitación de un oligómero presente en fase acuosa debido a que por su tamaño deja de ser soluble en dicha fase. Tales especies precipitadas se estabilizan por adsorción de emulsificante presente en el sistema y además absorben monómero, de tal suerte que podrían dar lugar a la formación de una partícula de polímero. Sin embargo, hay razones para suponer que la nucleación procede según un mecanismo más complejo. Teniendo en cuenta la baja concentración de monómero en la fase acuosa, el tiempo necesario para alcanzar la longitud crítica y producir la nucleación es muy superior al observado experimentalmente. Además, al igual que ocurre en la nucleación heterogénea (coagulativa), las pequeñas entidades que se forman tras la precipitación del oligorradical son coloidalmente inestables y es probable que coagulen durante su crecimiento.

El grado relativo de nucleación micelar y homogénea depende de la solubilidad del monómero en agua y de la concentración de emulsificante, de tal manera que un monómero altamente soluble en agua como el acetato de vinilo a bajas concentraciones de emulsificante, favorezca el predominio de la nucleación homogénea sobre la micelar.

En cuanto al papel que juega un coloide protector (*e.g.*, alcoholes polivinílicos) éste aún no es bien entendido. Una posible explicación es que como éste es un polímero soluble en agua, puede ser adsorbido sobre la superficie de las partículas poliméricas previniendo entonces que éstas se aglomeren (coagulación). Otra teoría postula que el incremento en viscosidad de la fase acuosa debido a la presencia de un alto contenido de polímero hidrosoluble provoca que una partícula difícilmente se acerque a otra, es decir, se evita la coagulación. Se sabe también que la concentración y el tipo de coloide protector elegido como medio estabilizante tiene una gran influencia sobre algunas características

del látex final como son la viscosidad, tamaño de partícula y en general, su desempeño como producto.

En cuanto al pH de un látex es importante mencionar que es muy importante controlarlo ya que hay ciertos monómeros que pueden ser hidrolizados debido a un incremento en la acidez del medio causada por residuos de iniciador y algunos subproductos de la hidrólisis de carácter ácido. El acetato de vinilo es uno de ellos y por lo tanto se recomienda que el pH se mantenga entre 4 y 5.

Para finalizar esta sección es importante citar algunas de las variables más importantes a controlar durante la polimerización (Gailius, 1993):

- **Agitación:** Mantiene un equilibrio en la transferencia de los reactantes hasta los sitios de reacción y a medida que el medio se hace más viscoso juega un papel preponderante en la transferencia de calor.
- **Temperatura:** Bajas temperaturas favorecen la formación de cadenas más lineales y por lo tanto se minimiza la formación de cadenas con ramificaciones de alto peso molecular. Sin embargo, una alta temperatura favorece la producción de radicales libres, mejora la difusión del monómero y por lo tanto se obtienen mayores velocidades de polimerización.
- **Política de adición de monómero:** En general se sabe que prolongando el tiempo de adición se obtienen látexes de más alta viscosidad, mientras que si la adición es rápida, se mejora la elongación de la película debido probablemente a los mayores pesos moleculares observados.

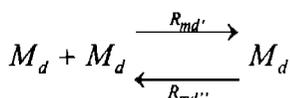
- Tiempo y temperatura durante la fase de agotamiento: Es muy importante mantener en niveles bajos el contenido de monómero remanente, ya que de lo contrario puede afectar negativamente las propiedades de uso final del producto. Las maneras más comunes de reducir el nivel de monómero libre son aumentar la temperatura después de que finalizó la adición de monómero y/o la adición de más solución de iniciador.

A.2. MECANISMO CINÉTICO.

Para un proceso convencional de polimerización en emulsión, el conjunto de eventos físicos y químicos que se presentan tanto en fase acuosa como en las partículas puede ser representado de la siguiente forma (ver simbología al final del apéndice):

1.	$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$			
2.	$R^* +$	$M \xrightarrow[k_{ia}]{} M_1$		
3.	(ó A^*)	$M_c \xrightarrow{k_{ic}} M_c \rightarrow Pd_1$		
4.		$M_d \xrightarrow{k_{id}} M_d \rightarrow Pd_1$		
5.		$M_i \xrightarrow{k_{ii}} O_i$		
6.		$P_i \xrightarrow{k_{ci}} P_{i+1}$		
7.	$R \bullet +$	$CTA \xrightarrow{k_{tr}} A \bullet$		Iniciación Competencia por radicales primarios del iniciador (R^*) o del agente de transferencia de cadena (A^*).
8.	$M_i \quad i = 1, 2, \dots, (n^* - 1)$	$M \xrightarrow{k_p} M_{i+1} \xrightarrow{i+1=n^*} Pa_1$		Transferencia de cadena de $R \bullet$ a CTA.
9.		$M_c \xrightarrow{k_{mc}} Mc \rightarrow Pc_1$		Nucleación homogénea
10.		$M_d \xrightarrow{k_{md}} M_d \rightarrow Pd_1$		Nucleación micelar
11.	M_i $i = 1, 2, \dots, (n^* - 1)$	$M_j \xrightarrow{k_{rw}} M_{j+i} \xrightarrow{i+j \geq n^*} Pa_1$		Nucleación por gotas de monómero.
12.		$P_j \xrightarrow{k_{qj}} P_{j+1}, \quad (j = 1, 2, \dots)$		Terminación en fase acuosa.
13.		$CTA \xrightarrow{k_{tr}} A^* + O_i$		Captura de radicales por partículas.
14.		$M \xrightarrow{k_{mf}} M_1 + O_i$		Transferencia de cadena a CTA.
15.	$P \xrightarrow{k_f} P + M_i$			Transferencia de cadena a monómero
16.	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{dy}} P_{i+j}$ $i=1, 2, \dots$ $j=1, 2, \dots$			Desorción de radicales desde las partículas.
17.	$M_c + P \xrightarrow{R_{mc}} P$			Coagulación de partículas.
				Desaparación de micelas para cubrir la superficie de nuevas partículas.

18.



Coalescencia y separación de gotas de monómero.

CTA = Agente de transferencia de cadena.

Este mecanismo propuesto representa una descripción fisicoquímica muy realista del proceso de polimerización en emulsión (Penlidis *et al.*, 1985; Gao & Penlidis, 2002).

Los radicales libres producidos por descomposición del iniciador (paso 1) deben polimerizar en fase acuosa (paso 2) hasta un cierto grado de polimerización en el que la parte hidrófoba orgánica compensa la hidrofiliidad de la parte inorgánica. Estos radicales pueden entrar en micelas permaneciendo en ellas (pasos 3 y 9) o crecer por polimerización en la fase acuosa hasta alcanzar un cierto tamaño crítico y entonces precipitar (paso 8). Durante este crecimiento, el oligorradical puede permanecer durante ciertos períodos en regiones de alta concentración de monómero, como las que podrían resultar del choque del oligorradical con una micela. Esto incrementa la velocidad de crecimiento del oligorradical, por lo que el tiempo de crecimiento es del orden del observado experimentalmente. El resultado inmediato son especies coloidalmente inestables llamadas precursoras, cuyo crecimiento es muy lento porque en su interior tanto la concentración de monómero como la de radicales es muy baja. Por ello, no es probable que estas partículas precursoras se transformen directamente por polimerización en partículas de polímero maduras. Por el contrario, el crecimiento se producirá por coagulación entre las partículas precursoras (paso 16). Además, tanto los oligorradicales como las partículas precursoras pueden ser capturados por las partículas de polímero maduras formadas previamente y presentes en el medio. Esto hace que al cabo de un cierto tiempo, cuando el número de partículas de polímero es suficientemente grande, la gran mayoría de los oligorradicales y partículas precursoras sean capturados por las partículas de polímero, de manera que no se forman nuevas partículas. Esto marca el fin de la nucleación. El área exterior de las gotas

de monómero es varios órdenes de magnitud menor que la de las micelas, por lo que para efectos prácticos, la entrada de radicales en las gotas (pasos 4 y 10) puede despreciarse.

Las partículas de polímero son el lugar en el cual se produce la polimerización, de forma que la velocidad de reacción global del sistema es proporcional al número de ellas. El monómero consumido en las partículas se transporta desde las gotas monoméricas por difusión a través de la fase acuosa. Entonces, se puede decir que las fuerzas termodinámicas son las causantes del transporte del exceso de monómero hacia el exterior de las gotas y las fuerzas de corte en sistemas agitados provocan que las gotas grandes se rompan en gotas más pequeñas (paso 18). Ahora bien, no en todas las partículas se está produciendo la polimerización en un instante dado. Esto sólo ocurrirá en aquellas que contengan al menos un radical. Una partícula con dos radicales se convertirá en una partícula inactiva si se da una reacción de terminación entre ellos (pasos 5 y 11). En esta partícula inactiva no se producirá polimerización hasta que entre un nuevo radical (pasos 6 y 12). Debe hacerse notar que la captura de radicales libres (pasos 6 y 12) por las partículas puede ser reversible, de tal suerte que los radicales desorbidos (paso 15) pueden ser recapturados por micelas o por las mismas partículas.

Las reacciones que ocurren dentro de las partículas de polímero son las mismas que tienen lugar en una polimerización en masa, es decir, hay reacciones de propagación (pasos 2 y 8), transferencia (pasos 7, 13 y 14) y terminación (pasos 5 y 11), y están regidas por las mismas constantes cinéticas que en un proceso en masa. Transcurrido cierto tiempo de polimerización, llega un momento en que el monómero de las gotas se acaba y a partir de este momento todo el monómero que aún no ha reaccionado se encuentra en las partículas de polímero y en la fase acuosa. La cantidad que existe en disolución depende de la solubilidad del monómero en el agua. La polimerización progresa hasta que el monómero se consume prácticamente en su totalidad.

A.3. ESTRUCTURA DEL MODELO.

En base al mecanismo cinético explicado anteriormente, en esta sección se presenta un modelo simple del proceso de homopolimerización en emulsión (Zaldo, 1991), en donde se ha supuesto que el reactor opera de manera semicontinua, es decir, se añaden simultáneamente el monómero e iniciador con ciertos flujos determinados, mientras que el resto de los ingredientes (agua, emulsificante) están presentes en el reactor desde antes de comenzar el proceso. Dada la alta exotermicidad de la reacción, el reactor cuenta con una camisa de enfriamiento por donde circula agua, lo cual permite un adecuado control de la temperatura de la polimerización. Se ha supuesto además que el reactor se comporta como un tanque con mezclado perfecto. Al lector interesado en conocer más detalles acerca del modelamiento de reactores de polimerización en emulsión se sugiere revisar los trabajos de Storti *et al.* (1989), Kiparissides (1996), Saldívar y Ray (1997), Dubé *et al.* (1997) y Saldívar *et al.* (1998).

Es importante mencionar que en este modelo simplificado no se utilizará un balance de poblaciones para el cálculo del número de partículas que contienen una cierta cantidad de radicales, sino que se empleará la conocida aproximación a la monodispersidad, es decir, se considerará que todas las partículas presentes en el sistema de polimerización tienen el mismo tamaño promedio y además contienen un número promedio de radicales en su interior.

La simbología empleada a lo largo de esta sección puede ser consultada al final de este apéndice.

Balance de Materiales

Las siguientes ecuaciones diferenciales (A.1) y (A.2) describen la evolución en el tiempo de la masa de monómero e iniciador en el reactor bajo la suposición de que está perfectamente mezclado:

$$\dot{M} = w - R_{Pp}V_W - R_{Pw}V_W \quad (\text{A.1})$$

$$\dot{I} = q_I \frac{C_I}{V_w} - R_I - \frac{I}{V_w} \dot{V}_w \quad (\text{A.2})$$

donde M es la masa de monómero sin reaccionar dentro del reactor, R_{Pp} y R_{Pw} son respectivamente las velocidades de polimerización en el interior de las partículas de látex y en la fase acuosa, w es el flujo másico de adición de monómero al reactor, V_w es el volumen de la fase acuosa, I es la concentración de iniciador dentro del reactor y R_I su velocidad de descomposición y q_I es el flujo volumétrico de adición de una solución de iniciador que tiene una concentración C_I .

Velocidades de Reacción

Las velocidades de reacción que aparecen en las ecuaciones anteriores se calculan de acuerdo a las expresiones que se presentan a continuación, las cuales obedecen al mecanismo cinético previamente establecido.

Habitualmente, la velocidad de polimerización se expresa por unidad de volumen de agua de la forma siguiente:

$$R_{Pp} = k_p \bar{n} [M]_p \frac{N}{N_A} \quad (\text{A.3})$$

Esta ecuación muestra que, para un monómero dado a temperatura constante, la velocidad de polimerización depende de una constante cinética de propagación k_p , del número de partículas por unidad de volumen de fase acuosa N , de la concentración de

monómero en las partículas de polímero $[M]_p$ y del número promedio de radicales por partícula \bar{n} (siendo N_A el número de Avogadro). De estas tres magnitudes, N es la más difícil de calcular a priori, porque aunque existen formulaciones que permiten su evaluación (Smith & Ewart, 1948; Hansen & Ugelstad, 1978; Feeney *et al.*, 1984; Richards *et al.*, 1989), éstas no están completamente comprobadas e incluyen gran número de parámetros de los que se desconoce su valor (Hansen & Ugelstad, 1978; Feeney *et al.*, 1984).

De manera análoga, la velocidad de polimerización en la fase acuosa está dada por:

$$R_{p_w} = k_p [R^*] [M]_w \quad (\text{A.4})$$

donde k_p es la constante de propagación, $[R^*]$ la concentración total de radicales en fase acuosa y $[M]_w$ la concentración de monómero en el agua.

Mientras que la velocidad a la que se descompone el iniciador está dada por:

$$R_i = -k_d I \quad (\text{A.5})$$

donde k_d es la constante cinética de descomposición del iniciador. Las constantes de velocidad de propagación y de descomposición del iniciador como funciones de la temperatura se rigen por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (\text{A.6})$$

donde A es el factor preexponencial, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Reparto de Monómeros

Una unidad monomérica sólo puede participar en las reacciones de polimerización dentro de las partículas si se difunde a través de la fase acuosa, cruza la interfase agua/partícula y luego se difunde al interior de la partícula de polímero hinchada con monómero. Es por esto que para obtener las concentraciones de monómero en las diversas fases involucradas se deben desarrollar balances en cada una de ellas tomando en cuenta estos procesos de transporte. Esto requiere del conocimiento de las concentraciones de equilibrio, coeficientes de difusión y áreas superficiales de cada una de las fases. Si el proceso no es controlado por difusión, se puede considerar que las fases se encuentran en equilibrio y por lo tanto se simplifica enormemente la tarea de calcular las concentraciones de monómero en las distintas fases. De hecho, el equilibrio termodinámico se alcanza rápidamente y se mantiene en la polimerización en emulsión debido a la rápida difusión del monómero a través de la fase acuosa, razón por la cual este mecanismo de transporte puede ser despreciado como paso controlante debido principalmente a la existencia de agitación, la cual resulta en un proceso convectivo de transferencia de masa en vez de uno difusivo.

La magnitud de cualquier resistencia a la transferencia de monómero que ocurre en la interfase agua – partícula, dependerá de la interacción entre el emulsificante y el monómero. Si esta resistencia no es lo suficientemente grande como para afectar la velocidad de suministro de monómero a las partículas, el reparto de éste en las diferentes fases se puede considerar como un proceso en equilibrio cuasiestático. La concentración del monómero en las partículas de polímero entonces estará determinada por el balance entre la ganancia de energía libre interfacial ($\Delta\mu_s$) causada por el incremento de área superficial (hinchamiento):

$$\Delta\mu_s = \frac{2\tilde{V}\gamma}{r} \quad (\text{A.7})$$

donde:

\tilde{V} = Volumen molar del monómero.

γ = Tensión interfacial partícula-agua.

r = Radio promedio de la partícula hinchada.

y la pérdida de energía libre ($-\Delta\mu_m$) causada por el mezclado del monómero con el polímero (las energías libres molares parciales están dadas por la teoría de la rejilla - *lattice theory* - de soluciones poliméricas establecida por Flory en 1953):

$$\Delta\mu_m = -RT \left[\ln(1 - \phi_p) + \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n}\right) \phi_p + \chi \phi_p^2 \right] \quad (\text{A.8})$$

donde:

R = Constante de los gases.

T = Temperatura absoluta.

ϕ_p = Fracción volumen de polímero en las partículas hinchadas con monómero.

χ = Parámetro de interacción polímero - monómero.

\bar{X}_n = Grado de polimerización promedio en número.

que a condiciones de equilibrio tienen que ser iguales para el monómero en todas las fases en las que esté presente (Morton *et al.*, 1954), o sea:

$$\Delta\mu_m = \Delta\mu_s \quad (\text{A.9})$$

El equilibrio cuasiestático establecido a cualquier momento durante el curso de una polimerización en semicontinuo es perturbado por la subsecuente polimerización en las partículas de polímero y la adición de monómero al reactor, desplazando al sistema fuera del equilibrio. Entonces, tiene lugar un *flux* de monómero entre las fases para reestablecer el equilibrio.

En este tratamiento riguroso, las incertidumbres alrededor de los parámetros de interacción restringen el uso del enfoque termodinámico, por lo que para propósitos del desarrollo de un modelo simple de homopolimerización, se prefiere el empleo de coeficientes de reparto, que junto con el balance de materia para el monómero determinan la cantidad de éste en cada una de las fases donde se halla presente. Estos coeficientes de reparto pueden ser determinados fácilmente mediante experimentación en el laboratorio, aunque para los monómeros más comunes se encuentran reportados en la literatura (Guillot, 1986).

Si se considera que la fase orgánica está compuesta por las gotas de monómero (si existen) y las partículas poliméricas, entonces el coeficiente de reparto entre la fase acuosa y la fase orgánica $K^{w/o}$ se define como:

$$K^{w/o} = [M]_w / [M]_o \quad (\text{A.10})$$

donde $[M]_w$ y $[M]_o$ son respectivamente las concentraciones de monómero en fase acuosa y en fase orgánica.

Los coeficientes de reparto pueden ser considerados como verdaderas constantes, pero también pueden ser función de la composición del medio, de la cantidad de emulsificante libre y hasta de la temperatura.

Si además se considera, como se mencionó anteriormente, que la tensión interfacial limita la cantidad de monómero que puede hinchar una partícula (Gardon, 1968), entonces, la expresión correspondiente al hinchamiento máximo H es:

$$H = \frac{M_p}{P} \quad (\text{A.11})$$

donde M_p es la masa de monómero presente en las partículas de látex y P la cantidad de polímero formado. Los valores de H para diferentes sistemas monómero-polímero se encuentran publicados en diversas fuentes bibliográficas (Gardon, 1968; Eliseeva *et al.*, 1981).

Por lo tanto, la cantidad de monómero presente en las diversas fases (agua, gotas monoméricas y partículas poliméricas) puede ser estimada fácilmente a cualquier tiempo mediante el uso de las ecuaciones (A.10) y (A.11), aunado al balance de monómero en el sistema:

$$M = M_p + M_d + M_w = M_o + M_w \quad (\text{A.12})$$

siendo M_d la masa de monómero en forma de gotas monoméricas y M_w la cantidad de éste disuelto en la fase acuosa (con $M_o = M_p + M_d$).

Por lo tanto, las concentraciones molares de monómero en cada fase serán:

$$[M]_j = \frac{M_j / MW}{V_j} ; j = p, d, w, \quad (\text{A.13})$$

donde MW es el peso molecular del monómero y V_j el volumen de la fase j (partículas de látex, gotas monoméricas o fase acuosa).

Un inconveniente de este tratamiento es que no se pueden tener en cuenta las variaciones de las características del sistema, y por lo tanto, se tiene que recurrir nuevamente a la experimentación.

Volúmenes de Fase Acuosa y Látex

El volumen de la fase acuosa (V_w) y el volumen total de la emulsión (V_e) pueden ser calculados a través de las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\dot{V} w = q_I \quad (\text{A.14})$$

$$\dot{V} e = q_M + q_I - S \quad (\text{A.15})$$

donde $q_M = w / \rho_M$ es el flujo volumétrico de adición de monómero al reactor (siendo ρ_M la densidad del monómero) y S es el encogimiento causado por la diferencia de densidades entre el monómero (ρ_M) y el polímero (ρ_P) y se calcula de la manera siguiente:

$$S = R_p V_w MW \left(\frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_P} \right) \quad (\text{A.16})$$

De manera análoga, el volumen de monómero alimentado al reactor puede contabilizarse a partir de:

$$\dot{V}^* = q_M \quad (\text{A.17})$$

Concentración de Radicales en las Partículas

El número promedio de radicales por partícula es una de las variables más difíciles de predecir en el proceso de polimerización en emulsión. Las partículas incrementan su número de radicales por captura de estos a partir de la fase acuosa y lo reducen por desorción de los mismos desde las partículas y por terminación bimolecular tanto en las partículas de polímero como en la fase acuosa. El número promedio de radicales por partícula depende entonces de las velocidades relativas de los procesos de absorción, desorción y terminación.

Para propósitos de modelado, el número promedio de radicales por partícula, \bar{n} , puede ser obtenido de la siguiente expresión derivada por O'Toole (1965):

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nN_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = \frac{a}{4} \frac{I_m(a)}{I_{m-1}(a)} \quad (\text{A.18})$$

El argumento a de la función modificada de Bessel $I_m(a)$ y el orden m están definidos como:

$$a = \sqrt{8\alpha} \quad (\text{A.19})$$

$$\alpha = \frac{\rho_A v_P}{Nk_{t_p}} \quad (\text{A.20})$$

$$m = \frac{k_f v_p}{k_{t,p}} \quad (\text{A.21})$$

siendo v_p el volumen de una partícula de látex (ρ_A , $k_{t,p}$ y k_f serán definidas a continuación).

Dado que el empleo de la ecuación (A.18) es complicado, se prefiere utilizar la siguiente expansión en fracción continua como una aproximación (Ugelstad & Hansen, 1982):

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \frac{2\alpha}{m + \frac{2\alpha}{m+1 + \frac{2\alpha}{m+2 + \frac{2\alpha}{m+3+\dots}}}} \quad (\text{A.22})$$

normalmente se emplean 10 niveles de fracciones para lograr una convergencia apropiada.

Las constantes cinéticas que describen la entrada de radicales a las partículas, la desorción de radicales y la terminación bimolecular se obtienen de la manera siguiente:

♦ *Terminación Bimolecular*

Cuando una partícula de polímero contiene dos o más radicales se puede producir una reacción de terminación. Las constantes de terminación normalmente incluyen el efecto gel (efecto que se caracteriza, entre otras cosas, por una reducción de la velocidad de terminación entre radicales debido a restricciones difusivas dada la alta concentración de polímero en el medio), ya que aún a conversiones bajas, la composición en la partícula de polímero es la correspondiente a una conversión relativamente elevada, por lo que este efecto es de consideración.

Dado que el tratamiento del efecto gel es complicado, en algunas ocasiones se recurre a expresiones semiempíricas tales como las desarrollada por Friis y Hamielec (1976):

$$k_{t_p} = k_{t_{p_0}} \exp\left[2\left(A_1x + A_2x^2 + A_3x^3\right)\right] \quad ; \quad x = \frac{\rho_M V^* - M}{M_T} \quad (\text{A.23})$$

donde:

k_{t_p} = Constante global de terminación bimolecular en las partículas con efecto gel.

$k_{t_{p_0}}$ = Constante de terminación bimolecular en las partículas en ausencia de efecto gel.

x = Conversión global.

M_T = Masa total de monómero a polimerizar.

A_i ($i = 1, 2, 3$) = Constantes (dependen del monómero a polimerizar).

◆ *Velocidad de Entrada de Radicales a las Partículas*

Está dada por la siguiente expresión:

$$\rho_A = k_A [R^*] N \quad (\text{A.24})$$

donde ρ_A es la velocidad de captura de radicales por parte de las partículas de látex y $[R^*]$ es la concentración de cadenas activas en fase acuosa. Hansen y Ugelstad (1978) han encontrado que las predicciones del número de partículas por unidad de volumen de fase acuosa son bastante precisas cuando se emplea la teoría de difusión que incluye una reevaluación de las constantes de absorción de radicales que considera tanto la geometría de la partícula como los gradientes de concentración dentro y fuera de éstas y además introduce un factor de eficiencia, F , de tal suerte que:

$$k_A = 4\pi r_p D_w F \quad (\text{A.25})$$

En la ecuación anterior, r_p es el radio promedio de la partícula de látex y D_w es el coeficiente de difusión de cadenas activas en fase acuosa. Aunque se han propuesto otros mecanismos para explicar cómo ocurre la absorción de radicales libres entre los cuales destacan:

- i) El mecanismo de colisión radical libre - partícula.
- ii) El mecanismo de coagulación de la partícula de polímero con un precursor formado a partir de un radical libre.
- iii) La entrada instantánea de los radicales una vez alcanzado cierto tamaño crítico en la fase acuosa.

existen ciertos resultados publicados que soportan que el mecanismo difusional es el imperante, sin embargo, los mencionados resultados se basan en un número limitado de experimentos y por lo tanto muchos investigadores prefieren incluir la constante de velocidad de absorción como un parámetro ajustable del modelo.

Recientemente se han desarrollado técnicas que permiten su estimación (Asua *et al.*, 1990; De la Cal *et al.*, 1990; Barandiaran *et al.*, 1992) pero aún así falta mucho por hacer a este respecto.

◆ *Desorción de Radicales*

Debido a su hidrofobicidad, un radical de cadena larga que se encuentre polimerizando en la partícula de polímero está termodinámicamente impedido para desorberse a la fase acuosa. Además, su velocidad de difusión en la partícula es demasiado baja. Para que un radical pueda desorberse debe poder primero difundirse con suficiente rapidez en el interior de la partícula y no ser demasiado hidrófobo. Esto reduce el espectro de posibles especies a los radicales monoméricos que se producen en las partículas por

reacciones de transferencia de cadena al monómero o a alguna impureza soluble en monómero o a un agente de transferencia de cadena.

La desorción de radicales libres desde la partícula de polímero ocurre en 2 etapas en serie; en la primera, se forma el radical monomérico por reacción de transferencia al monómero, y en la segunda, el radical debe difundirse al exterior de la partícula.

Por lo tanto, el coeficiente de velocidad de desorción (k_f) se obtiene a partir del conocimiento de la constante de velocidad de transferencia de cadena al monómero y de las difusividades de los radicales tanto en fase acuosa como en las partículas, usando la teoría de desorción desarrollada por Nomura (1982):

$$k_f = \left(\frac{12D_w \delta}{m^* d_p^2} \right) \frac{k_{mf}}{k_p} \quad (\text{A.26})$$

donde k_{mf} es la constante de velocidad de transferencia al monómero, m^* es el coeficiente de reparto de radicales entre partículas y agua, d_p es el diámetro de la partícula de látex y δ está definida como:

$$\delta = \left[1 + \left(\frac{2}{m^*} \frac{D_w}{D_p} \right) \right]^{-1} \quad (\text{A.27})$$

siendo D_p el coeficiente de difusión de radicales en las partículas. Realmente existe una competencia entre la velocidad de difusión al exterior de la partícula y la velocidad de propagación del radical monomérico dentro de la misma (en cuyo caso no hay desorción). Algunos modelos incluyen el efecto de la reabsorción de radicales previamente desorbidos en forma de una probabilidad de reacción del radical monomérico en la fase acuosa.

Concentración de Radicales en Fase Acuosa

La velocidad a la cual las partículas de polímero cambian de un estado a otro por ganancia o pérdida de radicales es muy rápida, de hecho mucho más rápida que el resto de procesos que modifican las condiciones del sistema (con la excepción de la nucleación). Por ello, la distribución de partículas con n radicales ($n = 0, 1, \dots$) se adapta instantáneamente a cualquier cambio en el sistema. Esto es lo que se conoce como estado cuasiestacionario.

La concentración total de radicales en la fase acuosa está dada por:

$$\left[\dot{R}^* \right] = \rho_i - k_{mc} S_m [R^*] + k_f \bar{n} \frac{N}{N_A} - k_{md} [M_d] [R^*] - k_A [R^*] \frac{N}{N_A} - k_{tw} [R^*]^2 - k_h [R^*] \quad (\text{A.28})$$

$[R^*]$ es la concentración de todas las cadenas activas en fase acuosa, ρ_i es la velocidad de generación de radicales primarios, k_{mc} es el coeficiente de transporte de radicales hacia las micelas y S_m la superficie total de las mismas, k_A es la constante de velocidad de captura de radicales por parte de las partículas de látex, k_{md} es la constante de velocidad de captura de radicales por parte de las gotas monoméricas, $[M_d]$ es la concentración de la fase monomérica en forma de gotas dispersas en el medio continuo, k_{tw} es la constante de velocidad de terminación entre cadenas activas en fase acuosa y k_h es la constante de nucleación homogénea. Para la resolución de la ecuación diferencial anterior se emplea, por lo discutido anteriormente, la suposición del estado cuasiestacionario, es decir $[\dot{R}^*] = 0$, y entonces se resuelve la ecuación ahora algebraica para $[R^*]$. Puesto que la ecuación anterior involucra \bar{n} , es necesario resolverla simultáneamente junto con la ecuación (A.22).

Velocidad de Formación de Partículas Poliméricas

El aspecto de la polimerización en emulsión que genera las mayores discusiones y conflictos es aquel relacionado a la naturaleza de la nucleación de partículas. En este modelo simple de homopolimerización, ambos mecanismos de nucleación (micelar y homogénea) han sido incluidos. En algunos casos la nucleación en gotas monoméricas puede ocurrir si los esfuerzos de corte son extremadamente altos durante el mezclado y si existe la cantidad apropiada de emulsificante. En lo que respecta a la coagulación entre partículas, este es un tema difícil aún bajo investigación, debido a la carencia de suficiente información experimental y por lo tanto, para los propósitos de este modelo simple, es preferible representarla de manera burda para tomarla en consideración.

La importancia relativa de la nucleación homogénea se incrementa con la solubilidad del monómero en la fase acuosa, mientras que a niveles altos de emulsificante, la nucleación micelar domina debido a las altas áreas superficiales y a las altas velocidades de captura de los radicales desde la fase acuosa por parte de las micelas y partículas de polímero.

De acuerdo al mecanismo cinético propuesto, la velocidad global de formación de partículas por los mecanismos micelar, homogéneo y coaglativo, se puede escribir como:

$$\dot{N} = k_{mc} S_m [R^*] + k_h [R^*] - k_c N^2 - \frac{N}{V_w} \dot{V}_w \quad (\text{A.29})$$

$$k_h = k_{h0} \left(1 - \frac{LA_p}{4V_w} \right) \quad (\text{A.30})$$

$$L = \left(\frac{2D_w n^*}{k_p [M]_w^{sat}} \right)^{1/2} \quad (\text{A.31})$$

donde k_C es la constante de velocidad de coagulación entre partículas, $[M]_w^{sat}$ es la concentración de monómero a saturación en la fase acuosa y n^* es la longitud crítica de cadena (el tamaño máximo que alcanza un oligoradical en agua antes de precipitarse).

Nótese que la constante de velocidad de nucleación homogénea k_h tiende a cero a medida que el área de las partículas de polímero A_p se incrementa. Esto se debe a que hay una probabilidad más alta de que un oligómero sea capturado por una partícula preexistente que formar una nueva a través del mecanismo homogéneo.

La utilización de las ecuaciones (A.29) a (A.31) requiere de la determinación de los parámetros k_{mc} , k_{ho} y k_C , los cuales se ajustan por prueba y error o por alguna técnica especial de regresión, de tal manera que con estos valores se reproduzcan los datos experimentales de número de partículas vs. tiempo.

La determinación experimental de la concentración de partículas involucra más error que cualquier otra variable en polimerización en emulsión. Normalmente se emplea la medición de algún promedio de tamaño de partícula a partir del cual la concentración de las mismas es calculada tomando en consideración el volumen total de polímero formado hasta ese instante, el cual es obtenido a partir del conocimiento de la conversión. El valor calculado depende fuertemente del tipo de promedio usado si la distribución de tamaños de partícula es ancha. Dado que la concentración de partículas se refiere a la subdivisión del volumen total de polímero presente por unidad de volumen de fase acuosa, no puede ser relacionada al radio promedio en número, sino al volumen promedio en número. Por lo tanto, el promedio correcto de radio a usar es el radio medio cúbico (root-mean cube).

Balance de Emulsificante

La concentración de emulsificante libre resulta ser crítica para la dinámica del sistema. Al principio del proceso de polimerización en emulsión, la tensión superficial del

látex se encuentra en un valor tal que corresponde a su concentración micelar crítica (CMC). Después de la iniciación, las partículas de polímero recién formadas y en crecimiento requieren emulsificante adicional para ser estabilizadas. A medida que las moléculas de emulsificante necesarias son adsorbidas en la superficie de las partículas de polímero, la concentración de emulsificante libre se mantiene constante por la disociación de las micelas y la tensión superficial del látex sigue siendo la correspondiente al valor de su CMC. Esta situación prevalece mientras existan micelas. Cuando desaparecen éstas (ya sea por nucleación o por disociación), el emulsificante requerido para estabilización de las partículas es abastecido por las unidades de emulsificante libre y por lo tanto, la tensión superficial del látex se incrementa por encima del valor correspondiente a la CMC.

Para la resolución de la ecuación (A.29), es necesario conocer el área superficial total de las micelas S_m , la cual puede ser obtenida a partir de la siguiente expresión:

$$S_m = (C_{ei} - CMC)a_{sm}N_A - S_p \quad (A.32)$$

$$S_p = (\pi N)^{1/3} (6V_p)^{2/3} \quad (A.33)$$

donde a_{sm} es el área ocupada por una molécula de emulsificante en una micela, C_{ei} es la concentración de emulsificante total añadido al reactor, N_A es el número de Avogadro, S_p la superficie total de las partículas de látex y V_p el volumen de las mismas.

Un enfoque más sistemático para la determinación de S_m se discute a continuación (Morbidelli *et al.*, 1983).

El emulsificante total agregado al sistema se reparte de acuerdo a la siguiente expresión:

$$C_{et} = C_{em} + C_{ea} + C_{es} \quad (\text{A.34})$$

donde C_{em} es la concentración de emulsificante en las micelas, C_{ea} es la concentración de emulsificante adsorbido en la superficie de las partículas y C_{es} es la concentración de emulsificante disuelto en el agua.

Tomando en consideración que las prioridades para el reparto de emulsificante en un sistema de este tipo son: 1) adsorbido en las partículas poliméricas, 2) disuelto en agua y 3) en micelas, entonces es razonable suponer que $C_{es} > C_{em}$ y por lo tanto:

$$C_{es} + C_{em} = C_{et} - C_{ea} \approx C_{es} \quad (\text{A.35})$$

Es decir, mientras se cumpla la condición de que $(C_{et} - C_{ea}) > \text{CMC}$, entonces C_{es} debe de ser muy próxima a la concentración micelar crítica, CMC.

Por otro lado, el valor de la concentración C_{ea} puede ser determinado suponiendo una isoterma del tipo Langmuir para describir la adsorción de emulsificante sobre las partículas poliméricas, la cual representa el caso de adsorción en monocapas como ocurre en el caso de los emulsificantes aniónicos, ampliamente usados en los procesos de polimerización en emulsión. Por lo tanto,

$$N_{Aa_{sp}} = \frac{1 + b_a(C_{es} + C_{em})}{\Gamma_{\infty} b_a(C_{es} + C_{em})} \quad (\text{A.36})$$

$$C_{ea} = S_p / (N_{Aa_{sp}}) \quad (\text{A.37})$$

donde a_{sp} representa el área ocupada por una molécula de emulsificante adsorbida sobre una partícula de látex, b_a es la constante de equilibrio de adsorción y Γ_∞ es la concentración de emulsificante a saturación. De manera análoga, S_m puede relacionarse con C_{em} a través de:

$$S_m = a_{sm} N_A C_{em} \quad (\text{A.38})$$

Balance de Energía

Para el caso de polimerizaciones que se llevan a cabo bajo condiciones no isotérmicas o bien cuando es preciso investigar algunas situaciones especiales como:

- i el diseño de la operación considerando las variaciones del coeficiente global de transferencia de calor.
- ii el análisis de la posible ocurrencia de disparos térmicos durante ciertas condiciones de operación.
- iii diseño de controladores de temperatura.

se requiere contar con los balances de energía, que consideren los efectos térmicos en el contenido del reactor y en el sistema de enfriamiento.

Entonces, para un recipiente perfectamente mezclado, el balance de energía es:

$$\dot{T}_e = \frac{1}{\rho_e V_e C_{pe}} \left[(-\Delta H_p) R_{PT} V_w + q_M \rho_M C_{pM} (T_M - T_e) + q_I \rho_w C_{pw} (T_I - T_e) + UA(T_J - T_e) - Q_{cond} \right] \quad (\text{A.39a})$$

T_e es la temperatura de la emulsión, ρ_e su densidad y Cp_e su capacidad calorífica. Rp_T es la velocidad global de polimerización (en las partículas y en la fase acuosa), $(-\Delta H_p)$ es el calor de polimerización, C_{pM} es la capacidad calorífica del monómero y T_M la temperatura a la cual se alimenta al reactor, C_{pw} es la capacidad calorífica de la solución de iniciador que se alimenta al reactor (que equivale prácticamente a la del agua) y ρ_w su densidad, U es el coeficiente global de transferencia de calor y A el área efectiva para tal fin, T_j es la temperatura de la camisa y Q_{cond} es el calor extraído a través de un condensador.

En cuanto al coeficiente global de transferencia de calor U , éste puede determinarse a partir del conocimiento de los coeficientes individuales (el interno -constituido por la película de látex adherida a la pared interna del reactor- y el externo -debido a la película de agua adherida a la pared externa del reactor-) y demás resistencias al flujo de calor (pared metálica y ensuciamientos):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_j} \tag{A.39b}$$

donde h_i es el coeficiente interno y h_j el externo de transferencia de calor (las resistencias debidas a la pared metálica y ensuciamientos se han considerado despreciables en este caso).

Para la determinación de estos coeficientes de película es práctica común el recurrir a correlaciones del tipo Sieder-Tate, por ejemplo, para el caso del coeficiente interno cuando se emplea un recipiente enchaquetado equipado con un agitador tipo turbina de 4 hojas a 45° y con deflectores operando bajo condiciones de mezclado en las cuales $20 < N_{Re} < 4000$, se ha propuesto (Holland & Chapman, 1966; Bondy & Lippa, 1983):

$$h_i = 0.415(k_e / D_T) \left(D_I^2 N_I \rho_e / \mu_e \right)^{2/3} (\mu_e C_{p_e} / k_e)^{1/3} (\mu_e / \mu_w)^{0.24} \quad (\text{A.39c})$$

donde μ_e y μ_w es la viscosidad de la emulsión evaluada respectivamente a la temperatura del reactor T_e y a la temperatura de su pared interna T_w , k_e es la conductividad térmica de la emulsión, D_T y D_I son los diámetros del reactor y agitador respectivamente y N_I la velocidad de agitación.

Como la viscosidad de la emulsión μ_e cambia drásticamente durante el curso de la reacción, la capacidad de transferencia de calor del reactor se ve afectada considerablemente. Los factores principales que afectan a esta propiedad pueden ser expresados matemáticamente a través de la ecuación de Mooney (Wicks *et al.*, 1999):

$$\ln \mu_e(T) = \ln \mu_{aq}(T) + \frac{K_S V_i}{\left(1 - \frac{V_i}{\phi} \right)} \quad (\text{A.39d})$$

donde V_i es la fracción volumen ocupada por la fase dispersa (las partículas poliméricas), K_S es un factor de forma, μ_{aq} es la viscosidad de la fase continua (en este caso la fase acuosa en la cual están suspendidas las partículas de látex) y ϕ es el factor de empaquetamiento. Para el caso de esferas (una suposición razonable para el caso de un látex) $K_S = 2.5$.

Para la determinación del coeficiente externo, por ejemplo en el caso de un tanque agitado equipado con camisa de enfriamiento/calentamiento de medios tubos y bajo condiciones de flujo turbulento, se propone una correlación del tipo (Kemmere *et al.*, 2000):

$$h_j = 0.023 \left(\frac{k_w}{d_h} \right) \left(\frac{\rho_w v_w d_h}{\mu_w} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu_w C_{p_w}}{k_w} \right)^{1/3} \quad (\text{A.39e})$$

donde k_w , μ_w , ρ_w y C_{p_w} son la conductividad térmica, viscosidad, densidad y capacidad calorífica del agua que circula por la camisa y d_h es su diámetro hidráulico definido como:

$$d_h = 4 \left\{ \frac{V_j}{A_{ij}} \right\} \quad (\text{A.39f})$$

siendo V_j el volumen de la camisa de enfriamiento y A_{ij} su área (referida a la pared interna).

El balance de calor para la camisa por donde circula el fluido de enfriamiento -que por lo general es agua- bajo el supuesto de que está perfectamente mezclado, puede ser escrito como:

$$\dot{T}_j = \frac{1}{\rho_w C_{p_w} V_j} \left[F_{j_w} C_{p_w} (T_{j_m} - T_j) + UA(T - T_j) - Q_{loss} \right] \quad (\text{A.40})$$

V_j es el volumen de la camisa de enfriamiento, T_{j_m} es la temperatura a la cual entra el agua de enfriamiento a la camisa con un flujo másico F_{j_w} y Q_{loss} son las pérdidas de calor al medio ambiente.

Pesos Moleculares

Como es bien sabido, el peso molecular de los polímeros es responsable de muchas de las propiedades que los hacen valiosos como una clase de materiales. Durante un proceso de polimerización no todas las moléculas del polímero tienen el mismo *grado de polimerización* (longitud de cadena), sino que realmente lo que se tiene es una distribución de longitudes de cadena, la cual es muy importante pues determina en buena medida las propiedades de uso final de este material. En algunas ocasiones, más que conocer la distribución completa de pesos moleculares, se hace indispensable conocer los distintos promedios que pueden ser obtenidos a partir de ella, para lo cual se emplea el llamado método de los momentos.

Utilizando este método, los principales momentos de la distribución (Q_0, Q_1, Q_2) pueden ser calculados para predecir el grado de polimerización promedio en número y peso (\bar{X}_n, \bar{X}_w), tomando en consideración las reacciones de transferencia de cadena al monómero, transferencia de cadena al polímero y polimerización de dobles enlaces terminales (Friis & Hamielec, 1975).

$$\bar{X}_n = Q_1 / Q_0 ; \quad \bar{M}_n = \bar{X}_n M_w \quad (\text{A.41})$$

$$\bar{X}_w = Q_2 / Q_1 ; \quad \bar{M}_w = \bar{X}_w M_w \quad (\text{A.42})$$

Las correspondientes ecuaciones para los momentos son:

$$\frac{d(V_p Q_0)}{dt} = \left(\tau + \beta / 2 - \frac{K Q_0}{[M]_p} \right) k_p [M]_p \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (\text{A.43})$$

$$\frac{d(V_p Q_1)}{dt} = (1 + C_m) k_p [M]_p \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (\text{A.44})$$

$$\frac{d(V_p Q_2)}{dt} = \left\{ (1 + C_m) + 2\xi \left(1 + \frac{KQ_1}{[M]_p} \right) + \beta\xi^2 \right\} k_p [M]_p \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (\text{A.45})$$

donde:

$$\tau = \frac{k_{id} Y_0}{k_p [M]_p} + C_m, \quad Y_0 = \frac{\dot{n}N}{V_p N_A} \quad (\text{A.46})$$

$$\beta = \frac{k_{ic} Y_0}{k_p [M]_p} \quad (\text{A.47})$$

$$\xi = \frac{1 + C_m + \frac{C_p Q_2}{[M]_p} + \frac{KQ_1}{[M]_p}}{\tau + \beta + \frac{C_p Q_1}{[M]_p}} \quad (\text{A.48})$$

$$C_m = \frac{k_{mf}}{k_p} \quad (\text{A.49})$$

$$C_p = \frac{k_{pf}}{k_p} \quad (\text{A.50})$$

$$K = \frac{k_p^*}{k_p} \quad (\text{A.51})$$

También, Friis et al. (1974) desarrollaron un modelo simple para explicar teóricamente la formación de ramificaciones durante el proceso de polimerización en batch del acetato de vinilo, concluyendo que éstas eran debidas principalmente a las reacciones de transferencia de cadena al polímero. Por lo tanto, para el caso de ramificaciones trifuncionales es posible calcular la frecuencia de ramificaciones (B_{n3}) a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{d(V_p Q_o B_{n3})}{dt} = (C_p Q_1 + K Q_o) k_p \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (\text{A.52})$$

Distribución de Pesos Moleculares (DPM)

Es bien sabido que las distribuciones de peso molecular son siempre relativamente anchas cuando ocurren reacciones de ramificación y la anchura se incrementa a medida que avanza la conversión (debido a que se incrementan las ramificaciones).

Para algunos sistemas de polimerización en emulsión la predicción de la distribución completa de pesos moleculares resulta ser extremadamente compleja, por lo que es mejor recurrir a modelos empíricos o semiempíricos basados en observaciones experimentales tales como el propuesto por Friis y Hamielec (1975), en el cual la distribución de pesos moleculares puede ser descrita adecuadamente a través de una distribución normal logarítmica:

$$W(\ln M) = \frac{\exp\left(-(\ln M - \ln \bar{M})^2 / 2\sigma^2\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (\text{A.53})$$

donde :

$$\sigma^2 = \ln \frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_N} \quad (\text{A.54})$$

$$\bar{M} = \bar{M}_N \exp(\sigma^2 / 2) \quad (\text{A.55})$$

Obsérvese que los dos parámetros σ^2 (la varianza) y \bar{M} (la media) son funciones sólo de los pesos moleculares promedio en número y en peso.

A.4. APLICACIÓN DE LAS ECUACIONES DEL MODELO.

Para ilustrar la aplicación del modelo presentado anteriormente se seleccionó la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Desde siempre ha existido una gran controversia en la literatura en lo referente a la polimerización de este monómero, siendo dos las principales razones:

- La complejidad inherente del sistema físico en sí.
- El hecho de que cada experimentador ha usado diferentes condiciones de reacción, niveles de iniciador y/o emulsificante, pureza de reactivos, etc.

Para propósitos de simulación, se utilizarán los datos experimentales más consistentes reportados en la literatura para este sistema (Penlidis *et al.*, 1985).

Para la resolución del modelo se utilizaron los siguientes métodos numéricos (ver detalles en Zaldo, 1991):

- Newton – Raphson: Sistema de ecuaciones algebraicas para determinación del reparto de monómero (Ecs. A.10 a A.13).
- Método iterativo de Gauss – Seidel: Sistemas de ecuaciones algebraicas simultáneas para determinación del número promedio de radicales por partícula y la concentración de radicales en fase acuosa (Ecs. A.19 a A.28).
- Runge – Kutta – Verner de 6° orden: Ecuaciones diferenciales ordinarias (Ecs. A.1, A.2, A.14, A.15, A.17, A.29, A.39a, A.40, A.43, A.44, A.45 y A.52).

Información cinética y parámetros empleados por el modelo

En la Tabla A.1 se presentan los valores de las diversas constantes cinéticas requeridas por el modelo. De manera similar, en la Tabla A.2 se presentan los valores numéricos de los parámetros empleados en el modelo. Es importante mencionar aquí, que los valores reportados en ambas tablas han sido ampliamente probados en anteriores simulaciones (Keung, 1974; Penlidis *et al.*, 1985) concernientes al sistema en cuestión.

Tabla A.1. Constantes cinéticas para el acetato de vinilo.

$$k_p = 1.120 * 10^{19} \exp [-2.821 * 10^3 / T(K)] \text{ L/mol min}$$

$$k_d = 1.373 * 10^{18} \exp [-1.658 * 10^4 / T(K)] \text{ min}^{-1}$$

$$k_{tp} = 1.067 * 10^{29} \exp [-1.434 * 10^4 / T(K)] \text{ L/mol min}$$

$$k_{tw} = 1.997 * 10^{30} \exp [-1.522 * 10^4 / T(K)] \text{ L/mol min}$$

$$k_{pr} = 8.483 * 10^7 \exp [-4.502 * 10^4 / T(K)] \text{ L/mol min}$$

$$k_{mr} = 2.234 * 10^8 \exp [-4.979 * 10^4 / T(K)] \text{ L/mol min}$$

$$k_p^* = 5.458 * 10^8 \exp [-2.773 * 10^4 / T(K)] \text{ L/mol min}$$

Tabla A.2. Valores numéricos de los parámetros empleados en el modelo.

<ul style="list-style-type: none"> DATOS GENERALES $\rho_M = 0.932 \text{ g/cm}^3$ $\rho_p = 1.17 \text{ g/cm}^3$ $[M]_{\text{sat}} = 0.29 \text{ M}$ $C_{pM} = 0.423 \text{ cal/g K}$ $C_{pp} = 0.35 \text{ cal/g K}$ $D_w = 1.14 * 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$ $D_p = 6. * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$ $F = 1 * 10^{-4}$ $f = 0.6$ $\Delta H_p = -2.13 * 10^4 \text{ cal/mol}$ $M/P = 4.5$ $K^{w/o} = 2.35 * 10^{-2}$
<ul style="list-style-type: none"> EFEECTO GEL $A_1 = -4.407 * 10^{-1}$ $A_2 = -0.6753 * 10^1$ $A_3 = -3.495 * 10^{-1}$
<ul style="list-style-type: none"> DATOS DEL EMULSIFICANTE $\Gamma_{\infty} = 4.74 * 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ $b_a = 8. * 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ $\text{CMC} = 1.8 * 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ $a_{SM} = 2.9 * 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{molécula}$
<ul style="list-style-type: none"> PARÁMETROS DE NUCLEACIÓN $k_{mc} = 3.5 * 10^{-3} \text{ cm/min}$ $k_{h0} = 1.925 * 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ $k_c = 0.0 \text{ L/mol min}$

Simulaciones

En la Tabla A.3 se muestra la formulación empleada mientras que en la Tabla A.4 aparecen las condiciones experimentales bajo las cuales se llevaron a cabo las simulaciones.

Tabla A.3. Formulación usada en las simulaciones.

INGREDIENTES	Kg
<i>AGUA</i>	3900
<i>COLOIDE PROTECTOR</i>	122
<i>EMULSIFICANTE (Lauril Sulfato de Sodio)</i>	90
<i>BUFFER (Acetato de Sodio)</i>	9
<i>ACETATO DE VINILO</i>	4500
<i>INICIADOR (Persulfato de Amonio)</i>	9

Tabla A.4. Condiciones experimentales empleadas en las simulaciones.

$t_{\text{adición monómero}} = \{\text{batch}, 90, 145\} \text{ min.}$

$q_f = 0.0 \text{ L/min}$ (todo el iniciador se alimenta desde el principio del proceso).

Temperatura de polimerización: $T_c = 80^\circ\text{C}$ (isotérmico)

En la Figura A.2(a) se muestran los perfiles de conversión vs. tiempo en un proceso en semibatch para dos tiempos distintos de alimentación de monómero en comparación al caso en batch, de acuerdo a las condiciones experimentales descritas en la Tabla A.3.

Obsérvese que a medida que el tiempo de adición de monómero se reduce, la velocidad de polimerización se incrementa teniendo como caso límite la operación del reactor en batch. De hecho, se ha observado experimentalmente para este sistema (Vanderhoff, 1985) que existe una velocidad crítica de adición de monómero. Cuando la velocidad de adición del monómero R_a es menor que este valor crítico, el reactor opera bajo lo que se conoce como condiciones *hambrientas* o de escasez de monómero y la velocidad de polimerización R_p se incrementa con el aumento de R_a tal y como lo demuestran las simulaciones. Sin embargo, si R_a excede el valor crítico, entonces el látex está saturado con monómero (el reactor está operando bajo condiciones de *inundación*) y la velocidad de polimerización es independiente de R_a .

Otro aspecto de gran importancia que debe ser considerado durante la polimerización en emulsión del acetato de vinilo es la elevada exotermicidad de la reacción. Esta alta generación de calor puede traducirse en un aumento importante de la temperatura del reactor, que de no contar con un sistema eficaz de enfriamiento, provocaría que la reacción quedara fuera de todo control con el consiguiente impacto negativo sobre las propiedades del látex o inclusive la pérdida de la carga. En las Figuras A.2(b) y (c) se muestran respectivamente los perfiles de evolución en el tiempo de calor liberado y de la temperatura de la camisa de enfriamiento para las mismas reacciones en semibatch descritas en la Figura A.2(a).

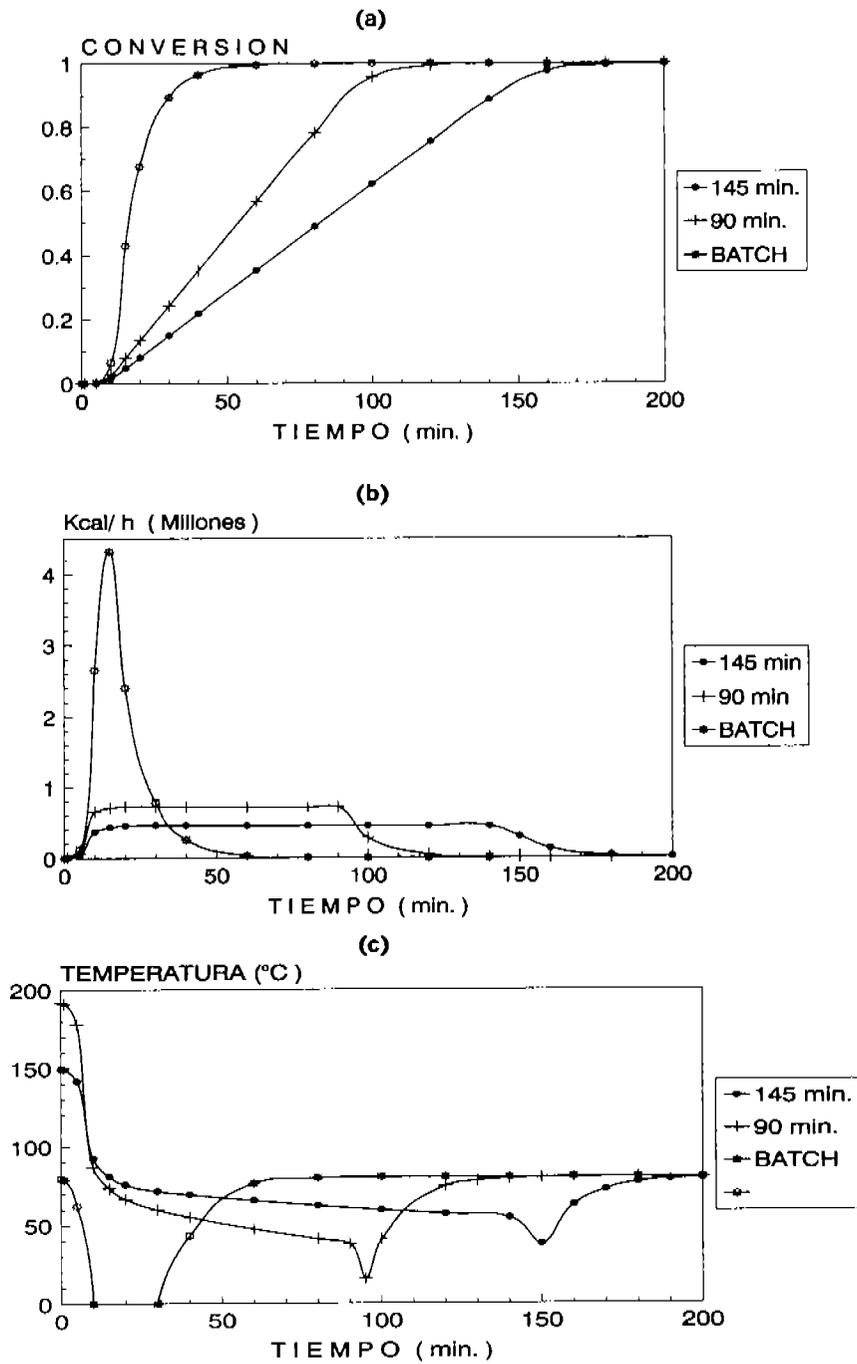


Figura A.2. Simulaciones para la polimerización en emulsión de acetato de vinilo.

Nótese en la Figura A.2(b) que el área bajo cualquiera de las tres curvas es exactamente la misma puesto que en los tres casos se empleó la misma receta, sin embargo, obsérvese que a medida que el tiempo de adición de monómero se reduce (y nuevamente tomando como caso límite al reactor batch), se tiene que liberar la misma cantidad de calor en menos tiempo y por lo tanto se requiere de un mayor esfuerzo por parte de la camisa de enfriamiento (para mantener la temperatura de la polimerización constante), tal y como se ilustra en la Figura A.2(c). De hecho, la reacción en batch requeriría del uso de agua por debajo de 0°C , situación que es completamente irreal y razón por la cual, al menos en las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo este caso de estudio, el acetato de vinilo nunca se polimeriza en reactor batch a nivel industrial.

Resulta interesante investigar la influencia de diversos eventos cinéticos sobre los pesos moleculares y sobre la distribución de éstos (DPM). Es bien sabido que durante el proceso de polimerización en emulsión del acetato de vinilo se genera una cantidad significativa de ramificaciones, siendo las reacciones de transferencia al polímero y la polimerización del doble enlace terminal las principales responsables de este fenómeno. Es por esto que para este sistema en particular, la DPM observada es relativamente amplia (al existir una cantidad significativa de ramificaciones) y se ensancha aún más a medida que se incrementa la conversión debido a que las reacciones que conducen a la formación de estas ramificaciones son más intensas. De hecho, basándose en estudios experimentales (Friis *et al.*, 1974), se ha encontrado que los parámetros cinéticos C_m , C_p y K (Ecs. A.49 a A.51) son realmente importantes para este sistema. Como se comentó anteriormente, el modelado teórico de la DPM para esta clase de sistemas es bastante complicado, por lo que en estas situaciones se prefiere recurrir a modelos empíricos o semiempíricos basados en observaciones experimentales, tal como el que describen las ecuaciones (A.53) a (A.55). Para ejemplificar esto, en la Figura A.3 se muestra la predicción teórica de la DPM del poliacetato de vinilo a diferentes conversiones utilizando el modelo empírico antes comentado.

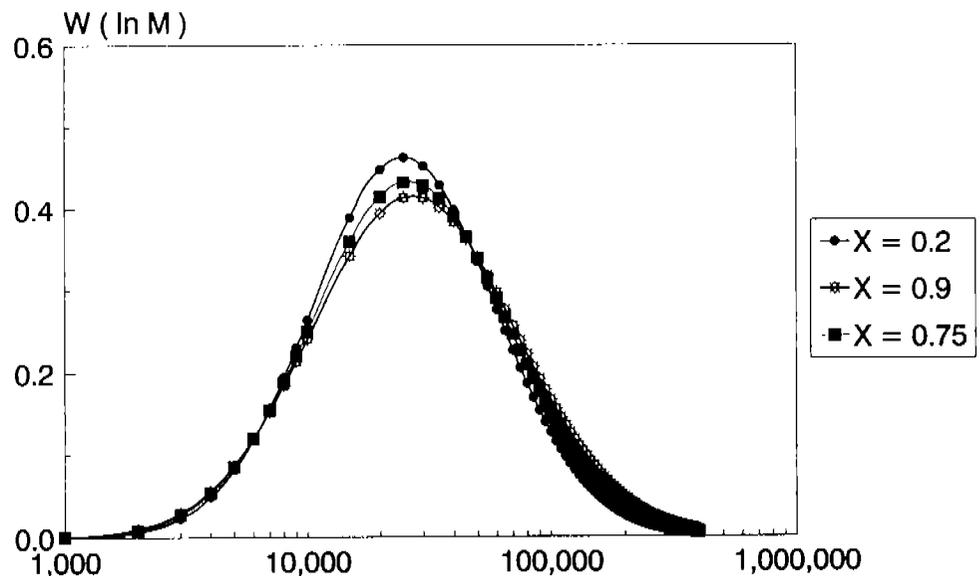


Figura A.3. Predicción de la DPM para poliaceto de vinilo a distintas conversiones.

Es claro que el pico de la distribución se mueve a pesos moleculares más altos a medida que la conversión se incrementa, tal como se esperaba.

En términos generales, estos resultados son consistentes con los reportados por Vanderhoff (1985) y Friis *et al.* (1974), por lo que se concluye que, al menos cualitativamente y a reserva de emprender una validación experimental, la capacidad predictiva del modelo es bastante satisfactoria.

Validación experimental

Con el propósito de corroborar en la realidad la capacidad predictiva del modelo cinético expuesto en este apéndice, se procedió a llevar a cabo experimentalmente una reacción de polimerización en emulsión de acetato de vinilo usando un reactor enchaquetado de vidrio de ~5 litros. La receta empleada se muestra en la Tabla A.5 mientras que las condiciones empleadas en la reacción se resumen en la Tabla A.6.

Tabla A.5. Receta empleada experimentalmente.

INGREDIENTES	G
Agua	1350
Lauril sulfato de sodio	51
Acetato de sodio	4.1
Acetato de vinilo	1650
Persulfato de amonio	6.6

Tabla A.6. Condiciones experimentales empleadas en la polimerización.

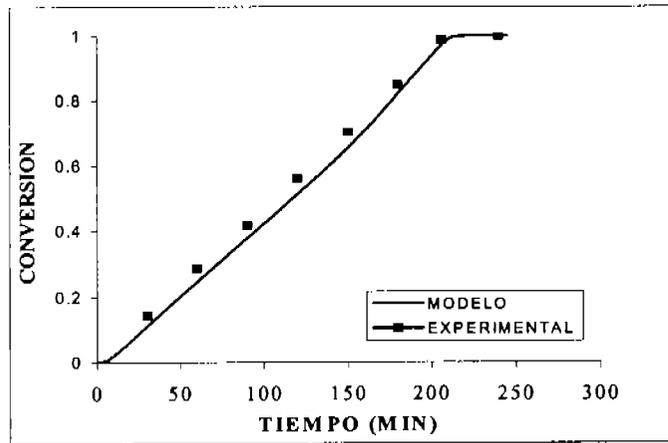
Masa inicial de emulsión (g)	1412
Temperatura inicial de la emulsión (°C)	60.5
Temperatura inicial del fluido de la camisa (°C)	56.0
Tiempo de dosificación del monómero (min)	210
Tiempo de agotamiento (min)	30
Temperatura de polimerización (°C)	60
Flujo másico de alimentación del monómero (g/min)	7.86
Gasto nominal de agua de enfriamiento (g/min)	1350
Velocidad de agitación (rpm)	180

El procedimiento experimental consistió en cargar inicialmente al reactor la cantidad total de agua señalada en la fórmula (menos 50 mL que se emplean para la disolución del iniciador) en conjunto con el emulsificante (lauril sulfato de sodio) y el amortiguador de pH (acetato de sodio). Esta disolución se calienta hasta que el reactor alcance la temperatura a la cual se llevará a cabo la polimerización (60°C) y entonces se adiciona el iniciador (persulfato de amonio) previamente disuelto en 50 mL de agua. Se estabiliza la temperatura y se procede a alimentar el monómero (acetato de vinilo) durante

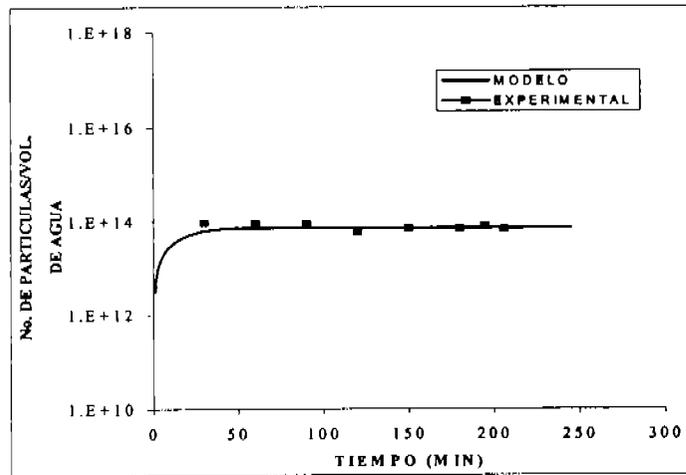
un período de 3.5 horas, manipulando la temperatura del baño de calentamiento para mantener la temperatura del reactor en su punto de consigna (60°C) con una precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. A intervalos más o menos regulares de tiempo, se extraen muestras del reactor las cuales se depositan en frascos color ambar, se enfrían de inmediato y se les adiciona unas gotas de una solución acuosa al 5% en peso de hidroquinona previamente preparada para detener el avance de la polimerización. Estas muestras se caracterizan analíticamente mediante gravimetría, cromatografía de gases y dispersión dinámica de luz para determinar el grado de avance o conversión de la reacción, el tamaño promedio en volumen de las partículas de látex, y a partir de esta información, se calcula el número de partículas por unidad de volumen de fase acuosa. Al finalizar la dosificación del monómero, se mantiene la temperatura del reactor aproximadamente constante (a $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$) por 30 minutos adicionales con el fin de agotar el monómero que no hubiera reaccionado. El producto final, un látex de 55% de sólidos, es finalmente enfriado y caracterizado de la misma forma descrita anteriormente.

En la Figura A.4 se muestra un comparativo de las predicciones del modelo cinético expuesto a lo largo de este apéndice con los resultados obtenidos a partir de la caracterización analítica de las muestras extraídas del reactor. La predicción que hace el modelo de la evolución en el tiempo de la conversión global es bastante aceptable al compararla con los puntos experimentales obtenidos por gravimetría y corroborados por cromatografía de gases, según se puede apreciar en la Figura A.4(a). De manera análoga, la evolución experimental del diámetro promedio en volumen obtenido mediante dispersión dinámica de luz es adecuadamente predicha por el modelo como puede observarse en la Figura A.4(c). Finalmente, en la Figura A.4(b) se muestra la predicción teórica del número de partículas por unidad de fase acuosa y se compara con los valores calculados a partir de la conversión y tamaño de partícula experimentales. Como puede observarse en esta figura, el modelo predice de manera muy exacta el fenómeno de nucleación.

(a)



(b)



(c)

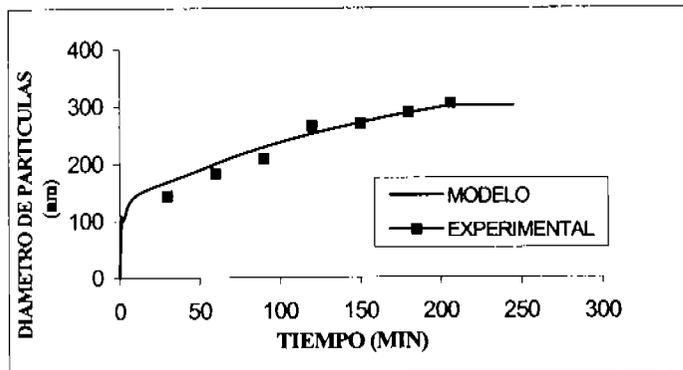


Figura A.4. Comparación entre las predicciones del modelo cinético y datos experimentales.

Vale la pena comentar en este punto que aunque el mecanismo de nucleación homogénea es importante para este sistema (Keung, 1974; Fitch, 1981; Penlidis *et al.*, 1985), las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la reacción (¡72 veces la CMC!) indican una predominancia del mecanismo de nucleación micelar.

De hecho, se tienen suficientes evidencias experimentales (Friis *et al.*, 1974) que indican que durante el inicio de la polimerización se produce una generación masiva de partículas, la cual tiene una duración típica de entre 5 y 10 minutos, período después del cual prácticamente cesa la generación de las mismas. Estas partículas seguirán creciendo posteriormente pero sin que se afecte sensiblemente la cantidad de las mismas, por lo que se esperaría que al final del proceso se obtenga una distribución de tamaños bastante monodispersa.

A.5. CONCLUSIONES.

El modelo presentado en este apéndice ha sido ampliamente probado en cuanto a su capacidad predictiva sobre el comportamiento de un reactor de homopolimerización en emulsión de acetato de vinilo. También se han contrastado las predicciones del modelo con aquellas reportadas por otros (Penlidis *et al.*, 1985), encontrándose gran similitud entre ellas.

El hecho de que el modelo sea simple, tenga una buena capacidad predictiva y esté basado en un mínimo número de parámetros ajustables, permite considerar que en él se han contemplado los fenómenos más importantes del proceso en cuestión, y consecuentemente es lo suficientemente flexible para ser extendido (copolímeros, terpolímeros, etc.) y modificado (incluir otros mecanismos, balances de población, etc.), de tal suerte que se pueda tener una herramienta poderosa que ayude a la comprensión de los complejos fenómenos suscitados durante una polimerización en emulsión y simplifique los siempre engorrosos diseños experimentales.

Para el caso específico de las reacciones de polimerización en emulsión, es bien sabido que aún existen ciertos aspectos que no han sido bien entendidos como es el caso de los mecanismos de nucleación, los fenómenos de captura y desorción de radicales y el efecto gel, por lo que son áreas de oportunidad para investigaciones futuras.

Ciertamente hacen falta más esfuerzos para relacionar las propiedades fundamentales de los polímeros, por ejemplo, pesos moleculares promedio, distribución de pesos moleculares, distribución de secuencias de monómeros, ramificaciones, etc., a requerimientos particulares y atributos de aplicaciones específicas. El desarrollo de un modelo de polimerización no es un esfuerzo aislado, sino que por el contrario requiere de un compromiso entre desarrollo de largo plazo en paralelo con la creación de bases de datos completas de parámetros de polimerización que incluyan características de monómeros, iniciadores, solventes, emulsificantes, agentes de transferencia de cadena, inhibidores, etc.

SIMBOLOGÍA

a = Parámetro adimensional definido por la Ec. (A.19).

A = Factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius.

A = Área efectiva de transferencia de calor, m^2 .

A_{ij} = Área de la camisa de enfriamiento (referida al diámetro interior), m^2 .

A_1, A_2, A_3 = Constantes para efecto gel, adimensionales.

a_{sm} = Área ocupada por una molécula de emulsificante en una micela, $cm^2/molécula$.

a_{sp} = Área ocupada por una molécula de emulsificante adsorbida en una partícula, $cm^2/molécula$.

b_a = Constante de equilibrio de adsorción, cm^3/mol .

B_n = Número promedio de puntos de ramificación/molécula, adimensional.

C_{ea} = Concentración de emulsificante adsorbido en partículas, mol/cm^3 agua.

C_{em} = Concentración de emulsificante en forma de micelas, mol/cm^3 agua.

C_{es} = Concentración de emulsificante libre, mol/cm^3 agua.

C_{et} = Concentración de emulsificante total añadido al reactor, mol/cm^3 agua.

C_I = Concentración de iniciador en el tanque de adición de iniciador, mol/L .

CMC = Concentración micelar crítica, mol/L .

C_m = Definida por Ec. (A.49).

C_p = Definida por Ec. (A.50).

C_{p_e} = Capacidad calorífica de la emulsión, cal/g K.

C_{p_M} = Capacidad calorífica del monómero, cal/g K.

C_{p_w} = Capacidad calorífica del agua, cal/g K.

d_h = diámetro hidráulico de la camisa, m.

D_I = Diámetro del agitador, m.

d_p = Diámetro de partícula, cm.

D_p = Coeficiente de difusión de radicales en las partículas, cm^2/min .

D_T = Diámetro del tanque agitado (reactor), m.

D_w = Coeficiente de difusión de radicales en fase acuosa, cm^2/min .

E_a = Energía de activación, cal/mol.
 F = Factor de eficiencia de captura de radicales, adimensional.
 F_{jw} = Flujo másico de agua que circula por la camisa de enfriamiento, Kg/min.
 H = Hinchamiento máximo, adimensional.
 h_i = Coeficiente interno de transferencia de calor, cal/m² min K.
 h_j = Coeficiente externo de transferencia de calor, cal/m² min K.
 I = Masa de iniciador, Kg.
 $I_m(a)$ = Función modificada de Bessel de primera clase, orden 'm'.
 K = Definida por Ec. (A.51).
 k_A = Constante de velocidad de captura de radicales por partículas, L/mol min.
 k_c = Constante de velocidad de coagulación, L/mol min.
 k_d = Constante de velocidad de descomposición del iniciador, 1/min.
 k_e = Conductividad térmica del látex, cal/m min K.
 k_f = Constante de velocidad de desorción, 1/min.
 k_h = Constante de velocidad de nucleación homogénea, 1/min.
 k_{h0} = Coeficiente de velocidad de nucleación homogénea, 1/min.
 k_{mc} = Coeficiente de transporte de radicales hacia las micelas, cm/min.
 k_{md} = Coeficiente de transporte de radicales hacia las gotas monoméricas, cm/min.
 k_{mf} = Constante de velocidad de transferencia al monómero, L/mol min.
 k_p = Constante de velocidad de propagación, L/mol min.
 k_p^* = Constante de velocidad de polimerización del doble enlace terminal, L/mol min.
 k_{pf} = Constante de velocidad de transferencia al polímero, L/mol min.
 K_s = Factor de forma (2.5 para el caso de esferas).
 k_{ip} = Constante de velocidad de terminación bimolecular en las partículas, L/mol min.
 k_{ip0} = Constante de velocidad de terminación sin efecto gel, L/mol min.
 k_{ir} = Constante de velocidad de transferencia a un CTA, L/mol min.
 k_{iw} = Constante de velocidad de terminación en el agua, L/mol min.
 $K^{w/o}$ = Coeficiente de reparto fase acuosa-fase orgánica, adimensional.
 k_w = Conductividad térmica del agua, cal/m min K.

m = Parámetro adimensional definido por la Ec. (A.21).
 m^* = Coeficiente de reparto de radicales entre partículas y agua, adimensional.
 \bar{M} = Media de la distribución de pesos moleculares.
 M = Masa de monómero no polimerizado, Kg.
 M_0 = Masa inicial de monómero, Kg.
 M_d = Masa de monómero en gotas, Kg.
 \bar{M}_N = Peso molecular promedio en número.
 M_p = Masa de monómero en las partículas, Kg.
 M_T = Masa total de monómero a agregar, Kg.
 M_w = Masa de monómero disuelto en agua, Kg.
 \bar{M}_W = Peso molecular promedio en peso.
 $[M]_o$ = Concentración de monómero en fase orgánica, mol/L.
 $[M]_p$ = Concentración de monómero en las partículas, mol/L.
 $[M]_w$ = Concentración de monómero en el agua, mol/L.
 n = Número de radicales en una partícula, adimensional.
 n^* = Longitud crítica de cadena, adim..
 N = Número de partículas, 1/cm³ agua.
 N_f = Velocidad de agitación, 1/min.
 N_n = Número de partículas conteniendo 'n' radicales, 1/cm³.
 N_A = Número de Avogadro.
 \bar{n} = Número promedio de radicales por partícula, adimensional.
 P = Masa de polímero, Kg.
 Q_{cond} = Calor extraído por el condensador, cal/min.
 Q_{loss} = Pérdidas de calor al medio ambiente, cal/min.
 Q_0 = Momento cero de la distribución de pesos moleculares, adimensional.
 Q_1 = Primer momento de la distribución de pesos moleculares, adimensional.
 Q_2 = Segundo momento de la distribución de pesos moleculares, adimensional.
 q_i = Flujo volumétrico de iniciador, L/min.
 q_M = Flujo volumétrico de monómero, L/min.

r_p = Radio de la partícula, cm.
 R_{pT} = Velocidad total de polimerización, $R_{pP} + R_{pW}$, mol/L min.
 R = Constante universal de los gases.
 R_i = Velocidad de descomposición del iniciador, mol/L min.
 R_{pP} = Velocidad de polimerización en fase partículas, mol/L min.
 R_{pW} = Velocidad de polimerización en fase acuosa, mol/L min.
 $[R^*]$ = Concentración total de radicales en fase acuosa, mol/L.
 S = Encogimiento debido a cambio de densidad, L/min.
 S_m = Superficie total de las micelas, cm^2/cm^3 agua.
 S_p = Superficie total de las partículas, cm^2/cm^3 agua.
 T = Temperatura absoluta, K.
 T_e = Temperatura de la emulsión, K.
 T_i = Temperatura del iniciador disuelto en agua en el tanque de adición, K.
 T_j = Temperatura de la chaqueta, K.
 T_{jin} = Temperatura del agua a la entrada de la camisa de enfriamiento, K.
 T_M = Temperatura del monómero por alimentar al reactor, K.
 U = Coeficiente global de transferencia de calor, $\text{cal}/\text{m}^2 \text{ min K}$.
 v_p = Volumen de una partícula, L.
 V^* = Volumen de monómero adicionado al reactor, L.
 V_e = Volumen de emulsión, L.
 V_i = Fracción volumen de fase dispersa, adimensional.
 V_w = Volumen de fase acuosa, L.
 v_w = Velocidad del agua en la camisa de enfriamiento, m/min.
 w = Flujo másico de adición de monómero al reactor, Kg/min.
 $W(\ln M)$ = Distribución logarítmica normal de pesos moleculares.
 x = Conversión global, adimensional.
 \bar{X}_n = Grado de polimerización promedio en número, adimensional.
 \bar{X}_w = Grado de polimerización promedio en peso, adimensional.

Símbolos Griegos:

α = Parámetro adimensional definido por la Ec. (A.20).

β = Parámetro adimensional definido por la Ec. (A.47).

Γ_{∞} = Concentración de emulsificante a saturación, mol/cm².

δ = Definido por la Ec. (A.27).

ΔH_p = Calor de polimerización, cal/mol.

μ_{aq} = Viscosidad de la fase continua, cP.

μ_e = Viscosidad de la emulsión, cP.

μ_w = Viscosidad del agua, cP.

ξ = Parámetro adimensional definido por la Ec. (A.48).

ρ_A = Velocidad de captura de radicales por parte de las partículas, mol/L min.

ρ_c = Densidad de la emulsión, g/L.

ρ_i = Velocidad de iniciación, mol/L min.

ρ_M = Densidad del monómero, g/L.

ρ_P = Densidad del polímero, g/L.

ρ_w = Densidad del agua, g/L.

σ^2 = Varianza de la distribución de pesos moleculares.

τ = Parámetro adimensional definido por la Ec. (A.46).

ϕ = Factor de empaquetamiento, adimensional.

BIBLIOGRAFÍA

- Asua, J. M., M. E. Adams, and E. D. Sudol, "A New Approach for the Estimation of Kinetic Parameters in Emulsion Polymerization Systems: I. Homopolymerization under Zero-One Conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1183 (1990).
- Barandiaran, M. J., M. E. Adams, J. C. De la Cal, E. D. Sudol, and J. M. Asua, "A New Approach for the Estimation of Kinetic Parameters in Emulsion Polymerization Systems: II. Homopolymerization under Conditions where $n > 0.5$ ", *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 12 (1992).
- Bondy, F., and S. Lippa, "Heat Transfer in Agitated Vessels", *Chem. Eng.*, April 4, 62 (1983).
- De la Cal, J. C., M. E. Adams, and J. M. Asua, "Parameter Estimation in Emulsion Copolymerization", *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 23 (1990).
- Dubé, M. A., J. B. P. Soares, A. Penlidis, and A. E. Hamielec, "Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 966 (1997).
- Eliseeva, V. I., S. S. Ivanchev, S. I. Kuchanov, and A. V. Lebedev, *Emulsion Polymerization and its Applications in Industry*, Consultants Bureau, New York (1981).
- Feeney, P. J., D. H. Napper, and R. G. Gilbert, "Coagulative Nucleation and Particle Size Distributions in Emulsion Polymerization", *Macromolecules*, **17**, 2520 (1984).
- Fitch, R. M., "Latex Particle Nucleation and Growth", In: *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization* (D. R. Bassett and A. E. Hamielec, Eds.), ACS Symposium Series, **165**, 1 (1981).
- Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press., Ithaca, New York (1953).
- Friis, N., D. Goosney, J. D. Wright, and A. E. Hamielec, "Molecular Weight and Branching Development in Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1247 (1974).
- Friis, N., and A. E. Hamielec, "Kinetics of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 97 (1975).
- Friis, N., and A. E. Hamielec, "Gel-Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers", In: *Emulsion Polymerization* (I. Piirma and J. L. Gardon, Eds.), ACS Symposium Series, **24**, 82 (1976).
- Gailius, R. J., "Latex Properties: Manufacture and Testing", In: *Surface Coatings* (The Textbook Committee of the Surface Coatings Assoc. of Australia, Ed.), Chapman & Hall, London (1993).
- Gao, J., and A. Penlidis, "Mathematical Modeling and Computer Simulator/Database for Emulsion Polymerizations", *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 403 (2002).
- Gardon, J. L., "Emulsion Polymerization. VI. Concentration of Monomers in Polymer Particles", *J. Polym. Sci., Part A-1*, **6**, 2859 (1968).
- Guillot, J., "Computer Simulation of Emulsion Copolymerization Processes for Monomers of Different Water Solubility", In: *Polymer Reaction Engineering* (K. H. Reichert and W. Geiseler, Eds.), Huthig & Wepf, 147 (1986).

- Hansen, F. K., and J. Ugelstad, "Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1953 (1978).
- Hansen, F. K., and J. Ugelstad, "Particle Formation Mechanisms", In: *Emulsion Polymerization* (I. Piirma, Ed.), Academic Press., 51 (1982).
- Holland, F. A., and F. S. Chapman, *Liquid Mixing and Processing in Stirred Tanks*, Reinhold Publ. Corp., New York (1966).
- Kemmere, M. F., J. Meuldijk, A. A. H. Drinkenburg, and A. L. German, "Heat Transfer in Batch Emulsion Polymerization", *Polym. React. Eng.*, **8** (3), 271 (2000).
- Keung, C. K. J., "Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate: Particle Size and Molecular Weight Distributions", M. Eng. Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (1974).
- Kiparissides, C., "Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chem. Eng. Sci.*, **51** (10), 1637 (1996).
- Morbidelli, M., G. Storti, and S. Carrà, "Role of Micellar Equilibria on Modelling of Batch Emulsion Polymerization Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 901 (1983).
- Morton M., S. Kaizerman, and M. W. Altier, "Swelling of Latex Particles", *J. Colloid Sci.*, **9**, 300 (1954).
- Nomura, M., "Desorption and Reabsorption of Free Radicals in Emulsion Polymerization", In: *Emulsion Polymerization* (I. Piirma, Ed.), Academic Press., 191 (1982).
- O'Toole, J. T., "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1291 (1965).
- Penlidis, A., J. F. MacGregor, and A. E. Hamielec, "A Theoretical and Experimental Investigation of the Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate", *Polym. Process Eng.*, **3** (3), 185 (1985).
- Richards, J. R., J. P. Congalidis, and R. G. Gilbert, "Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2727 (1989).
- Saldívar, E., and W. H. Ray, "Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors: Experimental Validation and Application to Complex Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1322 (1997).
- Saldívar, E., P. Dafniotis, and W. H. Ray, "Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model Formulation and Application to Reactors Operating with Micellar Nucleation", *J. M. S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C38** (2), 207 (1998).
- Smith, W. V., and R. H. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
- Storti, G., S. Carrà, M. Morbidelli, and G. Vita, "Kinetics of Multimonomer Emulsion Polymerization. The Pseudo-Homopolymerization Approach", *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2443 (1989).
- Sudol, E. D., E. S. Daniels, and M. S. El-Aasser, "Overview of Emulsion Polymerization. Stepping Toward Prediction", In: *Polymer Latexes. Preparation, Characterization, and Applications* (E. S. Daniels, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, Eds.), ACS Symposium Series, **492**, 1 (1992).

- Vanderhoff, J. W., "Mechanism of Emulsion Polymerization", *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, **72**, 161 (1985).
- Wicks, Z. W., F. N. Jones, and S. P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, Wiley-Interscience, New York (1999).
- Zaldo, F., "Modelamiento y Simulación de Procesos de Terpolimerización en Emulsión", Tesis de Maestría, Fac. de Química, UNAM, México (1991).

APÉNDICE B

HERRAMIENTAS DE DINÁMICA Y CONTROL NO LINEAL

Para aquellos lectores especializados en el tema de control no lineal, en este apéndice se presenta un resumen de las principales herramientas empleadas para tratar el problema de control del reactor de homopolimerización en emulsión motivo de esta tesis, en el entendido de que algunas cuestiones tales como la versión robusta de la inversión nominal de plantas dinámicas no lineales puede verse en Hirschorn (1979) o Isidori (1995), mientras que un enfoque de la inversa dinámica con orientación aplicada a reactores de polimerización puede encontrarse en Álvarez *et al.* (1995).

Inversión dinámica

De acuerdo a la teoría de sistemas de control (Morari & Zafiriou, 1989), la inversa dinámica de una planta es el desempeño límite de lo que puede ser realizado si se empleara un controlador perfecto.

Dado que los mapas f y g del reactor son *suaves* (infinitamente diferenciables) sobre sus respectivos dominios y cada entrada $u_i(t)$ es, en el peor de los casos, una función continua en el tiempo definida por tramos, cada conjunto $\{x_0, u(t), p\}$ de manera única determina una trayectoria de estados (posiblemente inestable) (siendo p = parámetros)

$$x(t) = \Theta_x [t, t_0, x_0, u(t), p]$$

la cual a su vez determina una trayectoria de salida o respuesta $z(t)$ (posiblemente inestable)

$$z(t) = \Theta_z [t, t_0, x_0, u(t), p]$$

La noción de estabilidad robusta implica que una trayectoria $x(t)$ del sistema

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, u, p) \\ z &= g(x, p) \end{aligned} \tag{B.1}$$

sea RE(robustamente exponencialmente)-estable, sí en una vecindad cerca de $x(t)$ existen 4 constantes estrictamente positivas a_x , λ_x , b_u y b_p , tales que la trayectoria perturbada de $x(t)$,

$$\chi(t) = \Theta_x[t, t_0, \chi_0, u(t), \rho]$$

converge de la siguiente forma:

$$\|\chi(t) - x(t)\| \leq a_x \|\chi_0 - x_0\| e^{-\lambda_x(t-t_0)} + b_u \|u(t) - u(t)\|^S + b_p \|\rho - p\|$$

donde:

$$\|u(t) - u(t)\|^S = \sup_t \|u(t) - u(t)\|$$

Por consiguiente, la trayectoria $z(t)$ se dice que es RE-estable, sí en alguna vecindad cerca de $z(t)$ existen 4 constantes a_z , λ_z , β_v y β_p , tales que la trayectoria perturbada de las salidas,

$$\Psi(t) = \Theta_z[t, t_0, \chi_0, v(t), \rho]$$

converja de la siguiente forma:

$$\|\Psi(t) - z(t)\| \leq a_z \|\chi_0 - x_0\| e^{-\lambda_z(t-t_0)} + \beta_u \|v(t) - u(t)\|^S + \beta_p \|\rho - p\|$$

Definición. Considérese una planta no lineal de la forma (Ec. B.1) con n estados, m entradas de control y m salidas de control. La planta (Ec. B.1) se dice que es RE(robustamente exponencialmente) - dinámicamente invertible para un par dado $z(t) - x_0$ (trayectoria de salida - condición inicial), si existe una única trayectoria de entrada $u(t)$ la cual aplicada a la planta produce la salida prescrita $z(t)$ y es RE-estable.

Condición de invertibilidad RE-Dinámica

La condición de invertibilidad RE-dinámica requiere de la definición de invertibilidad robusta (ver Álvarez, 1996). El mapa $\phi(x, u, p)$ es L(Lipschitz)-continuo en $S = X \times U \times P$ si, para cada vecindad en S , existen las constantes F_x , F_u y F_p , tales que

$$\|\phi(\chi, v, \rho) - \phi(x, u, p)\| \leq F_x \|\chi - x\| + F_u \|v - u\| + F_p \|\rho - p\|$$

El mapa $\phi(x, u, p)$ es x -invertible si existe un mapa inverso ϕ^{-1} tal que

$$\phi^{-1}[\phi(x, u, p), u, p] = x, \quad \forall (x, u, p) \in S$$

El mapa $\phi(x, u, p)$ se dice que es R (robustamente) x -invertible en S si éste es invertible para x en S y tanto ϕ como ϕ^{-1} son L-continuos en S .

Sea $L_f^i \alpha$ la derivada direccional recursiva del campo escalar variante en tiempo α a lo largo del campo vectorial variante en el tiempo f . Esto es ($\alpha_x = \partial\alpha/\partial x$, $\alpha_t = \partial\alpha/\partial t$):

$$L_f^{i+1} \alpha = L_f(L_f^i \alpha), \quad i > 1, \quad L_f^0 \alpha = \alpha, \quad L_f \alpha = \alpha_x f + \alpha_t$$

El siguiente teorema es una versión robusta de seguimiento (ver Álvarez *et al.*, 1994) de las condiciones de resolubilidad nominales (ver Álvarez, 1996) del problema de

control con retroalimentación de estados con regulación, con linealización parcial o completa de retroalimentación de entradas-salidas.

Teorema. Considérese una planta no lineal de la forma (Ec. B.1) con n estados, m entradas de control y m salidas de control. La planta no lineal es RE-dinámicamente invertible si existen m enteros estrictamente positivos (índices de invertibilidad o grados relativos de las salidas), $\kappa_1, \dots, \kappa_m$, y $n-\kappa$ mapas escalares $\phi_{\kappa+1}(x, p), \dots, \phi_m(x, p)$, tales que, en un conjunto dado estados - entradas $X \times U \times P$:

i) Los grados relativos satisfacen la siguiente condición

$$\kappa_1 + \dots + \kappa_m = \kappa \leq n, \quad \kappa_i > 0$$

ii) El mapa ϕ_I es independiente de u

$$\phi_I(x, p) = [h_1, \dots, L_f^{\kappa_1-1} h_1; \dots; h_m, \dots, L_f^{\kappa_m-1} h_m]^T$$

$$\partial[\phi_I(x, p)]/\partial u = 0, \quad (x, u, p) \in (X, U, P), \quad \forall t \geq 0$$

iii) El mapa ϕ es Rx-invertible (es decir, robustamente invertible para x)

$$\phi(x, p) = \begin{bmatrix} \phi_I(x, p) \\ \phi_{II}(x, p) \end{bmatrix}, \quad \phi_{II}(x, p) = [\phi_{\kappa+1}(x, p), \dots, \phi_m(x, p)]^T$$

iv) El mapa φ es Ru-invertible (es decir, robustamente invertible para u)

$$\varphi(x, u, p) = [L_f^{\kappa_1} h_1, \dots, L_f^{\kappa_m} h_m]^T$$

$$\det[\varphi(x, u, p)] \neq 0, \quad (x, u, p) \in (X, U, P), \quad \forall t \geq 0$$

v) $x(t)$ es una trayectoria única RE-estable de la $(n-\kappa)$ -dimensional I(inversa)-dinámica:

$$\dot{x} = f\{x, \varphi^{-1}[x, V(t), p], p\}, \quad x \in X_I, \quad \dim X_I = n - \kappa \quad (\text{B.2a})$$

$$X_I = \{x \in X | \phi_I(x, p) = Z(t)\} \subset X \quad (\text{B.2b})$$

donde

$$Z(t) = [z_1, \dots, z_1^{(\kappa_1 - 1)}, \dots, z_m, \dots, z_m^{(\kappa_m - 1)}](t) \quad (\text{B.2c})$$

$$V(t) = [z_1^{(\kappa_1)}, \dots, z_m^{(\kappa_m)}](t) \bullet \quad (\text{B.2d})$$

Construcción de la inversa dinámica RE-Estable

Dado que el teorema anterior se obtuvo de una forma constructiva, enuncia la manera de obtener la trayectoria correspondiente a la inversa dinámica $x(t)$ y su correspondiente y única trayectoria de entrada RE-estable $u(t)$. La construcción de este resultado se presenta a continuación en forma de un corolario, ya que constituye la herramienta clave para probar y obtener el diseño de la operación nominal del reactor de polimerización.

Corolario. Considérese una planta no lineal de la forma (Ec. B.1) con n estados, m entradas de control y m salidas de control. Considérese además que la planta satisface las condiciones de invertibilidad dinámica RE-estable del teorema citado anteriormente. Entonces, la trayectoria de entrada nominal RE-estable

$$u(t) = \Theta_u[t, t_0, x_0, z(t), p]$$

está dada por la salida del siguiente sistema dinámico entrada – estados - salida ($n-\kappa$)-dimensional:

$$\dot{x} = f\{x, \varphi^{-1}[x, V(t), p], p\}, \quad x(0) = x_0 \in X_f, \quad \dim X_f = n - \kappa \quad (\text{B.3a})$$

$$u = \varphi^{-1}[x, V(t), p] \quad (\text{B.3b})$$

donde la variedad $X_f(Z(t))$, la entrada $V(t)$ y la salida $Z(t)$ están dadas por las ecuaciones (B.2b), (B.2d) y (B.2c), respectivamente. ♦

El controlador con retroalimentación está dado por:

$$u = \Psi[x, V(t) + K_c \{\phi_f(x, p) - \bar{\phi}_f(\bar{x}, \bar{p})\}, p, t]$$

donde Ψ es el mapa inverso de φ .

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, J., R. Suárez, and A. Sánchez, "Semiglobal Nonlinear Control Based on Complete Input-Output Linearization and its Application to the Start-Up of a Continuous Polymerization Reactor", *Chem. Eng. Sci.*, **49** (21), 3617 (1994).
- Álvarez, J., F. Zaldo, and S. Padilla, "Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods", *Proc. DYCORN + '95*, 363 (1995).
- Álvarez, J., "Output-feedback Control of Nonlinear Plants", *AIChE J.*, **42** (9), 2540 (1996).
- Hirschorn, R. M., "Invertibility of Multivariable Nonlinear Control Systems", *IEEE Trans. Automat. Contr.*, **AC-24**, 855 (1979).
- Isidori, A., *Nonlinear Control Systems*, Springer-Verlag, New York (1995).
- Morari, M., and A. Zafiriou, *Robust Process Control*, Prentice Hall, New Jersey (1989).

APÉNDICE C

DINÁMICA TÉRMICA DEL REACTOR DE POLIMERIZACIÓN

Considérese la dinámica térmica del reactor mostrada en la Figura C.1:

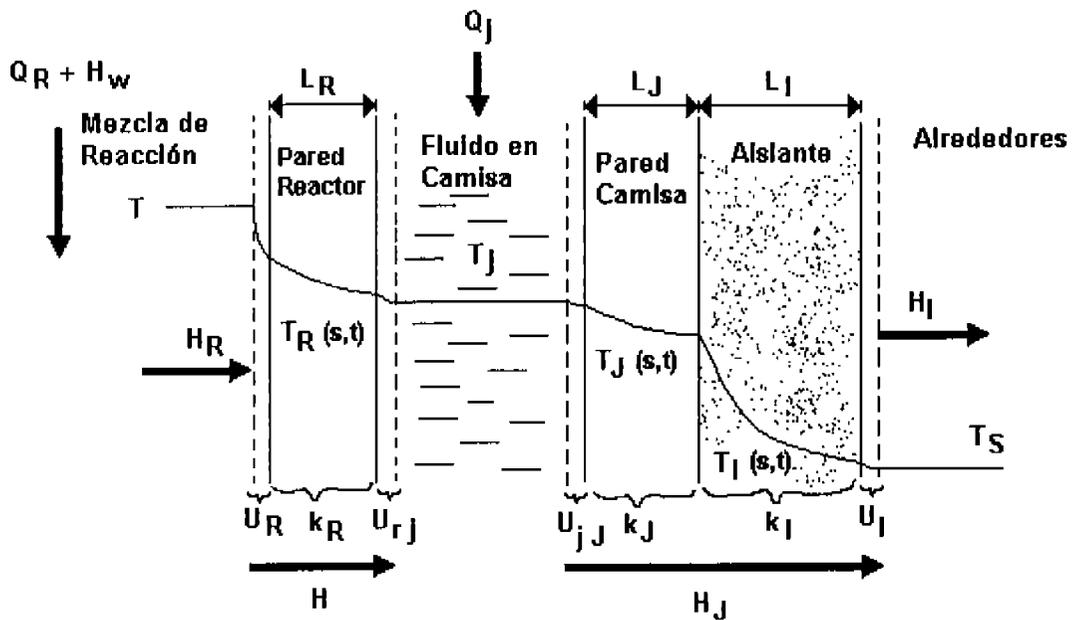


Figura C.1. Dinámica térmica del reactor de polimerización.

De acuerdo a la figura, la dinámica térmica del reactor de polimerización está dada por dos ecuaciones diferenciales ordinarias (una para la temperatura del contenido del reactor –el látex–, y la otra para la temperatura del fluido que circula a través de la camisa de calentamiento/enfriamiento) junto con tres ecuaciones diferenciales parciales que describen el flux de calor a través de las distintas paredes del equipo ($\partial_i T_s := \partial T_s / \partial t$):

$$C\dot{T} = Q_R + H_w - H_R, \quad T(0) = T_o \quad (C.1a)$$

$$C_F \dot{T}_j = H_{Rj} - H_{Jj} + Q_j, \quad T_j(0) = T_{jo} \quad (C.1b)$$

$$\partial_t T_s = (K_s L_s / C_s) \partial_{ss} T_s, \quad T_s(s, 0) = T_{so}(s), \quad s \in [0, L_s], \quad S = R, J, I \quad (C.1c)$$

y con las siguientes condiciones a la frontera:

$$\begin{aligned} K_R (\partial_s T_R)_{(0, t)} &= -H_R, & K_R (\partial_s T_R)_{(L_R, t)} &= -H_{Rj}, & K_J (\partial_s T_J)_{(0, t)} &= -H_{Jj} \\ K_J (\partial_s T_J)_{(L_J, t)} &= K_I (\partial_s T_I)_{(0, t)}, & K_I (\partial_s T_I)_{(L_I, t)} &= -H_I, & K_S &= k_S A_S \end{aligned}$$

donde

$$H_w = c_m (T_e - T)w, \quad H_R = U_R [T - T_R(0, t)], \quad H_{Rj} = U_{Rj} [T_R(L_R, t) - T_j] \quad (C.2a)$$

$$H_{Jj} = U_{Jj} [T_j - T_j(0, t)], \quad H_I = U_I [T_I(L_I, t) - T_s] \quad (C.2b)$$

$T_S(s, t)$ denota el perfil de temperatura de la pared $S = R, J, \text{ o } I$ (R: reactor, J: camisa, I: aislante térmico) con espesor L_S ; k_s , C_s y A_s son respectivamente la conductividad térmica, capacidad calorífica (definida como $C_s = M_s c_s$, siendo M_s su masa) y el área de transferencia de calor de la pared S . Es importante mencionar aquí que el coeficiente de transferencia de calor entre el látex y la pared interna del reactor U_R depende, esencialmente, del par de temperaturas $[T, T_R(0, t)]$ y de la viscosidad de la dispersión polimérica (Gloor & Warner, 1996), la cual a su vez depende de la fracción de sólidos dispersos σ (Kemmere *et al.*, 2000).

La integración espacial de las ecuaciones diferenciales parciales (C.1c) seguida de la aplicación del teorema de Green (Kreyszig, 1983) da lugar a los siguientes balances macroscópicos de calor para el sistema completo de la camisa (Ec. C.3):

$$C_j \dot{T}_j^* = H_R + Q_j - H_I, \quad T_j^*(0) = T_{j0}^* \quad (C.3)$$

donde C_j ($C_j = C_R + C_F + C_J + C_I$, $C_S = M_S C_S$, $S = R, F, J, I$) es la capacidad calorífica del sistema completo de la camisa y T_j^* su temperatura promedio

$$T_j^* = (C_R T_R^* + C_F T_j + C_J T_j^* + C_I T_I^*) / C_j, \quad T_s^* = L_s^{-1} \int_0^{t_s} [T_s(\epsilon, t)] dt \quad (C.4)$$

En términos del par (\dot{T}_j, H_j) , el balance macroscópico (Ec. C.3) puede ser escrito en la forma (Ec. C.5), y por lo tanto, la versión agregada (exacta) de los balances de calor (Ec. C.1) está dada por el siguiente par de ecuaciones:

$$C_j \dot{T}_j = (H_R + e_Q) + Q_j - H_j \quad (C.5a)$$

$$C \dot{T} = (Q_R + e_Q) + H_w - (H_R + e_Q) \quad (C.5b)$$

donde

$$e_Q = C_j (\dot{T}_j^* - \dot{T}_j) + (H_J - H_I)$$

$$H_j = U_j (T_j - T_s), \quad U_j = (U_{jR}^{-1} + K_{jF}^{-1} + K_{jI}^{-1} + U_j^{-1})^{-1}$$

La comparación de estos balances macroscópicos (exactos) de calor (Ecs. C.5a y C.5b) con los del modelo calorimétrico (ver en **Capítulo IV** las ecuaciones IV.1a y IV.1b), provee el significado de las velocidades de intercambio (H) (Ec. IV.19b; ver **Capítulo IV**) y generación (Q) (Ec. IV.17; ver **Capítulo IV**) de calor, así como también del coeficiente de transferencia (U) (Ec. IV.17; ver **Capítulo IV**).

BIBLIOGRAFÍA

- Gloor, P. E., and R. J. Warner, "Developing Feed Policies to Maximize Productivity in Emulsion Polymerization Processes", *Thermochim. Acta*, **289**, 243 (1996).
- Kemmere, M. F., J. Meuldijk, A. A. H. Drinkenburg, and A. L. German, "Heat Transfer in Batch Emulsion Polymerization", *Polym. React. Eng.*, **8** (3), 271 (2000).
- Kreyszig, E., *Advanced Engineering Mathematics*, John Wiley & Sons, New York (1983).