

México D. F., 6 de julio del 2000

**ESTIMACION BARO-CALORIMETRICA
DE UN REACTOR DE COPOLIMERIZACION
ESTIRENO-BUTADIENO EN EMULSION**

Proyecto de Investigación para Obtener
el Grado de Maestro en Ciencias

MIGUEL ANGEL RODRIGUEZ HUERTA

POSGRADO EN INGENIERIA QUIMICA

Asesores: **DR. JESÚS ALVAREZ CALDERÓN**
DR. ENRIQUE SALDÍVAR GUERRA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA División De Ciencias Básicas e Ingeniería

DEDICATORIAS

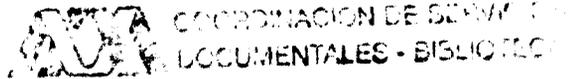
Dedico la presente tesis a mis padres:

Gabriel Miguel Rodríguez Cortes
Thelma Huerta Hernández

Agradeciendo siempre su cariño y su gran apoyo en todos los momentos de mi vida para alcanzar mis metas personales y profesionales.

A mis hermanos:

Marisol, Gabriela y Ruben



Por estar conmigo en todas mis metas.

A mis amigos de la Universidad:

Hector Hernández, Eduardo Hernández, Carlos Fernández, Teresa López.

Por su amistad.

A mis asesores de tesis:

Dr. Jesús Álvarez Calderón

Por su gran apoyo en todos los aspectos y sobre todo por su comprensión y consejos para realizar este proyecto.

Dr. Enrique Saldívar Guerra

Por su apoyo y sobre todo por su atención y dedicación.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado gracias a:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT),

Por la obtención de la beca-credito.

Centro de Investigación y Desarrollo (CID), Lerma edo. de México (GIRSA)

Por su apoyo económico.

Sistema Nacional de Investigadores (SNI)

Por su beca de ayudante de investigador

Agradezco a mi jurado de examen al Dr. Eduardo Pérez Cisneros, M. en C. Francisco López Serrano, Dr. Enrique Saldivar Guerra y el Dr. Jesús Alvarez Calderón por su interés en evaluar el presente trabajo de investigación.

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	01
Sección I.1 Producción del hule sintético en México	01
Sección I.2 La polimerización en emulsión y el problema de estimación	02
Sección I.3 Motivación y justificación el problema	03
Sección I.4 Antecedentes para la estimación y control de propiedades	04
Sección I.5 Objetivos del proyecto de investigación	07
Sección I.6 Organización de la tesis	08
CAPITULO 1 "MODELADO DEL REACTOR DE COPOLIMERIZACION EN EMULSION"	10
Introducción	10
Sección 1.1 Descripción física de la copolimerización en emulsión estireno-butadieno	11
Sección 1.2 Esquema cinético de la copolimerización en emulsión	12
Sección 1.3 Modelado matemático de un reactor de copolimerización en emulsión	15
Sección 1.4 Velocidades de reacción y polimerización	17
Sección 1.5 Número promedio de radicales en las partículas	20
Sección 1.6 Reparto de monómero	26
Sección 1.7 Balance de energía	30
Sección 1.8 Modelado de la presión en el reactor	33
Sección 1.9 Simulación de la polimerización	37
CAPITULO 2 "ESTIMACIÓN DENSITO-CAROLIMÉTRICA EN UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN BUTADIENO-ESTIRENO EN EMULSIÓN"	42
Introducción	42
Sección 2.1 Modelo densito-calorimétrico	43
Sección 2.2 Problema de estimación para un reactor por lote de polimerización	46
Sección 2.2.1 Propiedad de estimabilidad	46
Sección 2.2.2 Construcción y sintonización del estimador	49
CAPITULO 3 "ESTIMACIÓN BARO-CAROLIMÉTRICA EN UN REACTOR DE POLIMERIZACIÓN BUTADIENO-ESTIRENO EN EMULSIÓN"	53
Introducción	53
Sección 3.1 Modelo baro-calorimétrico	54
Sección 3.2 Problema de estimación para un reactor por lote de polimerización	58
Sección 3.2.1 Propiedad de estimabilidad	58
Sección 3.2.2 Construcción y sintonización del estimador	61

CAPITULO 4 “DESEMPEÑO DEL ESTIMADOR DENSITO-CAROLIMETRICA”	66
Introducción	66
Sección 4.1 Funcionamiento del estimador	67
Sección 4.2 Funcionamiento robusto del estimador	79
Sección 4.3 Funcionamiento del estimador con errores en condiciones iniciales	83
Conclusiones	85
CAPITULO 5 “DESEMPEÑO DEL ESTIMADOR BARO-CAROLIMETRICA”	86
Introducción	86
Sección 5.1 Funcionamiento del estimador	87
Sección 5.2 Funcionamiento robusto del estimador	95
Sección 5.3 Funcionamiento del estimador con errores en condiciones iniciales	99
Conclusiones	101
APENDICE A “PARAMETROS DE LOS ESQUEMAS DE ESTIMACION”	103
APENDICE A1 “VELOCIDADES DE POLIMERIZACIÓN”	105
APENDICE A2 “ESTIMADOR DE ESTADOS PARA PLANTAS NO LINEALES”	111
BIBLIOGRAFIA	

INTRODUCCION

I.1 Producción de Hule Sintético en México

En la industria de los polímeros en México el sector hulero es de gran importancia, ya que el hule sintético y sus derivados son productos cuya importancia para el desarrollo del país es grande, debido a que son materias primas de artículos como: llantas, bandas, cámaras, calzado, etc. las cuales son indispensables dentro del proceso económico, productivo y social del país, ya que son de uso común y generalizado en la vida cotidiana.

La industria hulera en su conjunto engloba dos grandes grupos: que son el sector productor de elastómeros y el sector manufacturero de hules.

Se entiende por industria de elastómeros, el conjunto de empresas y/o actividades que transforman productos petroquímicos y vegetales en hule. A partir de los productos petroquímicos, se elabora una amplia gama de hules sintéticos, entre los que destacan el Polibutadieno-Estireno (SBR), el Polibutadieno (BR), el Cloropreno y el Butilo. Por lo que respecta a las especies vegetales capaces de producir hule, las más importantes son el árbol del hule (*Hevea brasiliensis*) y el Guayule.

El sector manufacturero comprende a todas las empresas dedicadas a la fabricación de productos terminados de hule entre los que destaca en un primer plano la industria llantera y en menor grado la industria del calzado y partes industriales y automotrices.

En México el sector productivo de hule está constituido principalmente por las siguientes empresas Industria Negromex S.A. de C.V., Nhumo S.A., Novaquim S. A. de C. V., Micro S.A. de C.V. (ANIQ, 1997).

La producción total del sector durante 1996 fue de 252,103 ton, en lo particular, la producción total de Hules y Látex Sintéticos fue del orden de 137,727 ton., la producción de negro de humo fue de 107,824 ton, y en caso de Hulequímicos la producción fue de 6,552 ton. sin considerar el ácido esteárico.

I.2 La Polimerización en Emulsión y el Problema de Estimación

El desarrollo de la industria hulera en este siglo comienza en los años 20's en donde las investigaciones realizadas condujeron al descubrimiento de la copolimerización de butadieno y estireno en emulsión, siendo este suceso el comienzo para la instalación de grandes plantas industriales. Con el desarrollo de la tecnología de la polimerización en emulsión se logro producir hules sintéticos de alto peso molecular.

En una polimerización en emulsión, la reacción se lleva a cabo en una fase dispersa constituida por partículas (llamadas también micelas) que contienen monómero, polímero y radicales que dan comienzo a la reacción de polimerización mediante el mecanismo de radicales libres, estas partículas están dispersas en una fase acuosa que generalmente contiene gotas de monómero dentro de la fase acuosa; se emplea un jabón u otro agente emulsificante para estabilizar a las pequeñas gotas de monómero contenidas en la fase orgánica denominadas micelas, el iniciador se descompone generando radicales primarios que se difunden de la fase acuosa hacia las partículas para que se inicie el crecimiento del polímero. En un reactor por lote la cantidad total de monómeros es inicialmente cargada dentro del reactor, o bien en un reactor continuo de tanque agitado uno o más monómeros son alimentados, los monómeros forma una fase discontinua separada y ellos son presentados como gotas dispersadas en el sistema. Estas gotas actúan como reserva suministrando monómero a las partículas de polímero el cual es el principal sitio de polimerización. En este sistema de tres fases (partículas de polímero, gotas de monómero y fase continua acuosa) la composición del copolímero formado depende de la concentración de los monómeros en las partículas de polímero. Las partículas de polímero son el producto final denominado látex y/o hule sintético.

La demanda de hules sintéticos teniendo propiedades especiales y mejor desempeño para aplicaciones de ingeniería tiene recientemente un rápido incremento de interés industrial y académico en avanzado modelado y control de reactores de polimerización en emulsión. El control de estos reactores es particularmente difícil debido a la naturaleza de la emulsión y la complicada dinámica no lineal del proceso, como también debido a los problemas asociados con las mediciones de las propiedades del producto (Dimitratos, 1989). De cualquier modo, para lograr el control por computadora es necesario la implementación de estimadores de estados y algoritmos de control para superar tales dificultades y producir los polímeros con las propiedades especiales que se requieren, para la industria de neumáticos, recubrimientos, tintas, plásticos, etc.

Las propiedades específicas del producto se pueden obtener de la copolimerización de dos monómeros distintos, la copolimerización ofrece la ventaja de que las propiedades pueden ser muy diferentes dependiendo de como estén repartidas y acomodadas las unidades monoméricas a lo largo de la longitud de la cadena del polímero (composición instantánea), la composición del copolímero requerida para otras industrias se puede lograr controlando las velocidades de inserción (velocidades de polimerización) de los diferentes monómeros en la longitud de las cadenas poliméricas. Estas velocidades de reacción dependen de la concentración de cada monómero en la partícula de polímero.

La polimerización en emulsión ofrece las ventajas de sintetizar polímero de alto peso molecular y conseguir altas velocidades de polimerización, se puede eliminar fácilmente el calor producido por la reacción exotérmica y también ofrece la posibilidad de controlar la microestructura de las cadenas poliméricas.

La estimación y control nos permite inferir las variables de calidad como composición instantánea, concentración de cada monómero, conversión total, fracción de sólidos, distribución de pesos moleculares e índice de ramificación que no se pueden medir en línea, mientras que el control retroalimentado o supervisorio (para detectar fallas), nos pueden permitir llegar más rápido y exacto a las propiedades del producto como se requieran.

I.3 Motivación y Justificación del Problema

El hule sintético es un producto de gran importancia para muchas industrias como de la industria automotriz, del calzado, de neumáticos, etc. La elaboración del hule mediante la copolimerización de dos monómeros diferentes (estireno y butadieno) permite modificar las propiedades del polímero para obtener productos con requerimientos específicos y exigentes en grado y calidad, teniendo como consecuencia un alto valor agregado al polímero (ver figura I.1).



Figura I.1a Polímeros con alto valor agregado

Figura I.1b Polímeros con poco valor agregado

Para lograr el propósito de la investigación se propone un modelo matemático que describe la dinámica no lineal del reactor de copolimerización en emulsión de estireno y butadieno, como no se pueden medir directamente las variables de calidad, es necesario construir un esquema de monitoreo en línea basado en el modelo que describe el comportamiento del reactor y a partir de mediciones disponibles en línea durante el proceso. Por tal motivo se justifica la presente propuesta de investigación en la que se estudia el problema de estimación densito-calorimétrico y estimación baro-calorimétrico en un reactor por lote agitado de la polimerización en emulsión de butadieno y estireno.

Definición del problema

El problema consiste en la implementación de dos esquema de monitoreo en línea de los estados (χ) y las variables de calidad (P) a partir de mediciones en línea de temperatura del reactor, temperatura a la entrada y salida de la camisa, flujo másico del fluido refrigerante en la camisa, presión y fracción de sólidos (u , y) que determinan la calidad del hule sintético (ver figura I.2). Se piensa en un ambiente industrial, y el esquema se concibe para que el estimador sólo requiera de balances de materia y energía, además de que no se requiera el modelado de la cinética de copolimerización en emulsión

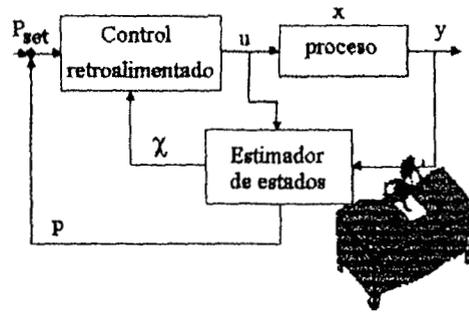


Figura I.2.- Esquema para implementar un estimador en línea

I.4 Antecedentes para la Estimación y Control de Propiedades

Hanna (1957) propuso para un proceso de copolimerización por radicales libres en un reactor por lote isotérmico, que el monómero más reactivo se adicionara al reactor en forma lenta para mantener fija la composición del comonómero inicial durante la polimerización. Ay y Gala (1969) propusieron un control en la temperatura para producir un copolímero con una composición uniforme.

John P. Congalidis (1989) implementó un sistema de control que fue diseñado usando una combinación de control prealimentado y retroalimentado. El objetivo del control retroalimentado es para compensar las perturbaciones ocasionadas por el recirculado del vapor en la alimentación del reactor el cual perturba las propiedades del polímero.

Guyot (1981) en una polimerización en emulsión implementó un esquema de realimentación en el cual siempre la proporción molar de los monómeros en el reactor es constante para producir copolímeros de composición constante. Ellos usaron una técnica donde la velocidad de adición de uno de los monómeros fue la variable manipulada y el método fue aplicado para el sistema de copolimerización en emulsión de estireno-acrilonitrilo. Su resultado mostró una composición del copolímero que variaba en el tiempo. Los autores atribuyen esto a la gran cantidad de acrilonitrilo el cual permanece disuelto en fase acuosa y no es polimerizado.

Pittman-Bejger (1982) desarrollaron un autosintonizado optimizado para mejorar propiedades del copolímero semejante como una distribución de la composición de copolímero. Se empleo un filtro de Kalman con experimentos en una copolimerización en solución por radicales libres de estireno-metil metacrilato, y demostraron la factibilidad de la estrategia de control.

Johnson (1982) desarrolló una estrategia de control a lazo abierto. Ellos investigaron sistemas de copolimerización en solución por radicales libres en operación semicontinua isotérmica, donde la velocidad de alimentación de monómero más reactivo fue la variable manipulada. La norma de control fue verificada experimentalmente en el caso de la copolimerización de estireno con metil acrilato iniciado por AIBN en solución de tolueno.

Hamielec y MacGregor (1983) analizaron tres estrategias diferentes de control de la composición usando un modelo para copolimerización de vinil acetato-cloruro de vinilo. Todas fueron investigadas manteniendo constante la composición, pero resultando los productos con diferente peso molecular y longitud de cadenas ramificadas.

Broadhead (1985) desarrolló un modelo dinámico para la copolimerización en emulsión de estireno-butadieno y varias estrategias de control fueron realizadas para reactores por lote, semicontinuos y continuos. Se incluye un control proporcional integral manipulando la temperatura del agua a la entrada de la camisa, para controlar las propiedades de ramificado y peso molecular del producto. Este modelo fue extendido por Gugliotta (1991) donde se añade la computación de distribución de tamaño de partícula y considero la presencia de impurezas en la alimentación de vapor. Ambos modelos fueron extendidos para permitir la simulación de estireno-butadieno en un tren de reactores continuos (ver Kanetakis 1985 y Meira 1994)

En los últimos diez años se han venido investigando, entendiendo y aplicando industrialmente metodologías de diseño y operación de procesos industriales, con énfasis en reactores de polimerización. Para esta clase de reactores se han abordado los siguientes problemas: control con retroalimentación de estados Alvarez (1990,1991) y Vargas (1992), control para el arranque de un reactor continuo utilizando salidas medidas Alvarez (1994), control utilizando un estimador no-lineal Alvarez (1996), inferencia de estados a partir de mediciones; Alvarez (1997) propone un estimador no lineal robusto de estados para plantas de múltiples entradas múltiples salidas (MIMO) no lineales (observables o detectables) con entradas exógenas, en el cual se tienen criterios apropiados para una convergencia robusta y procedimientos sencillos de sintonización, y diseños de control multivariable para aplicación industrial inmediata [Alvarez (1995) y Padilla y Alvarez (1997)]. En lo relacionado a polimerización en dispersión (suspensión y emulsión) se ha trabajado en modelado Alvarez (1994b y 1991b) incluyendo homopolimerización González (1994) co/terpolimerización Zaldo (1991) en emulsión, resaltando una aplicación de control geométrico no lineal a una batería de reactores de COMEX [Alvarez (1995)].

De los pocos trabajos publicados para sistemas de copolimerización en emulsión. Filtros de Kalman fueron eficientemente utilizados en el pasado para estimación de estados en reactores de polimerización. MacGregor(1986) discutió el problema de estimación de estados para reactores de polimerización empleando un filtro extendido de Kalman usando mediciones de densidad para obtener la trayectoria de conversión y crecimiento de partícula para la polimerización en emulsión de estireno en reactores por lote y continuo.

Dimitratos (1989) en una copolimerización en emulsión vinil acetato/n-butil acrilato utilizo un híbrido filtro extendido de Kalman para la estimación de las variables que no se pueden medir directamente (composición instantánea), el filtro es basado en la linearización local del modelo del proceso el cual es necesario para controlar efectivamente la composición del copolímero producido.

Kozub y MacGregor (1992a, b) desarrollaron una estrategia de control retroalimentado inferencial para permitir la implementación en línea de un control a lazo cerrado para controlar las propiedades del copolímero y un controlador retroalimentado para ajustar los errores en las trayectorias óptimas recalculadas, el estimador de estados para inferir las variables fue el clásico filtro de extendido Kalman, en un reactor semi lote de estireno-butadieno.

Antecedentes Sobre Estimadores Calorimetricos

En el método calorimétrico estándar (Asua (1989), Mckenna, T. F., G. Févotte 1996), se procede de la siguiente manera: se estima la generación total de calor y se utiliza la ecuación de Mayo-Lewis (requiriendo un parámetro cinético de partición) para generar una ecuación que relaciona R_1 (velocidad de polimerización del butadieno) con R_2 (velocidad de polimerización del estireno) y de ahí se determina la composición instantánea R_1/R_2 .

Diferentes tipos de calorímetros son usados para estudiar la polimerización en emulsión, Manyasek (1962) estudia el mecanismo de la homopolimerización de estireno y cloropreno midiendo la diferencia de temperaturas del reactor y la camisa. La desventaja de este procedimiento es que el estudio de la calorimetría no se mantiene una temperatura constante.

Tornell (1983) desarrollo un reactor calorimetrico para determinar la velocidad de polimerización y conversión para una polimerización de cloruro de vinilo en emulsión. En este reactor el calor de reacción fue removido utilizando una camisa donde circula agua.

H. Moritz (1989) desarrollo un calorímetro a escala piloto, aplicándolo a una reacción de polimerización con la determinación en línea de la velocidad de polimerización y conversión del monómero, para una polimerización en emulsión en un reactor por lote y semicontinuo. Para realizar con estas mediciones un control realimentado de las propiedades del polímero.

Schuler y Schmidt (1991) a través del estimador de estados calorimétrico determinan la producción de calor instantánea, la conversión y velocidad de producción, a partir de mediciones de temperatura del reactor, temperatura de la camisa y flujos, donde se introducen estrategias de control.

Varela de la Rosa y Klein (1996) desarrollan un reactor calorimétrico por lote para una polimerización en emulsión de estireno (reacción calorimétrica), donde el dato de calorimetría es usado para determinar la velocidad de polimerización usando diferentes concentraciones de emulsificador e iniciador. La velocidad de polimerización es determinada directamente por el calor de reacción.

I.5 Objetivos del Proyecto de Investigación

Analizar el problema de estimación de los estados del reactor de homopolimerización en emulsión estireno-butadieno, para la fabricación de hule, dentro de un marco no lineal, aprovechando los recursos y avances teóricos y prácticos que se tiene en estimación y su aproximación lineal convencional. Para la aplicación industrial inmediata, a fin de:

i) hacer un diagnóstico de las posibilidades inherentes de inferir variables que determinan la calidad del producto del proceso, ii) escoger las variables medidas y manipuladas así como la manera de interconectarlas, iii) implementar y valorar un estimador no lineal en línea.

1.- Desarrollo del modelo matemático que describa adecuadamente la operación del reactor de homopolimerización en emulsión de estireno/butadieno. Basado en reacciones químicas elementarias, en el entendido de modelar la cinética y el reparto de los monómeros en las fases.

- a) Desarrollo del esquema cinético.
- b) Balances de materia para cada una de las especies dentro del reactor.
- c) Expresiones para las velocidades de polimerización.
- d) Balances de energía en el reactor y la camisa.
- e) Modelado de la presión del reactor

2.- Implementación de un estimador densito-calorimétrico robusto de estados para plantas no lineales, para inferir variables que no se pueden medir directamente en el reactor de copolimerización en emulsión, a partir de mediciones en línea de temperatura del reactor, temperatura a la entrada y salida de la camisa, flujo másico del fluido refrigerante y fracción de sólidos.

3.- Implementación de un estimador baro-calorimétrico robusto de estados para plantas no lineales, para inferir variables de interés a partir de mediciones en línea de temperatura del reactor, temperatura a la entrada y salida de la camisa, flujo másico del fluido refrigerante y presión.

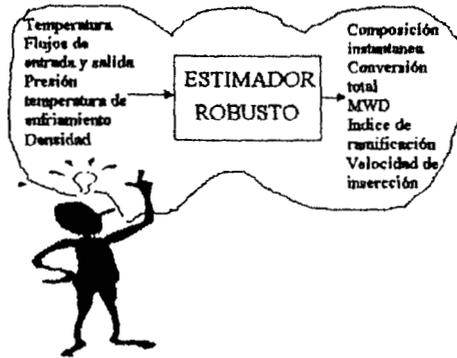


Figura I.3.- Esquema de mediciones que se utilizan en el estimador para obtener las variables inferidas

I.6 Organización de la Tesis

La presente tesis esta organizada en cinco capítulos en cada uno se busca un objetivo para finalmente implementar el estimador baro-calorimétrico e inferir las propiedades del polímero y obtener un alto valor agregado a este producto, a continuación se describe el contenido de cada uno de ellos.

En la Introducción se proporciona de manera descriptiva la importancia de implementar esquemas de estimación y control en sistemas de polimerización en emulsión, y además del estado del arte en lo referente a las técnicas de modelamiento empleadas para la polimerización en emulsión.

En el Capítulo 1 se presenta el modelo de la copolimerización en emulsión estireno y butadieno, durante esta sección se muestra la complejidad de modelar el mecanismo cinético, para determinar los tiempos de producción en una planta industrial para la producción de hule sintético. Además se desarrolla el modelado de la presión la cual es una medición fundamental para inferir las variables de interés en el esquema de monitoreo baro-calorimétrico.

En el Capítulo 2 se desarrolla el esquema de monitoreo densito-calorimétrico para inferir las variables de interés a partir de mediciones en línea de temperaturas, flujos y fracción de sólidos, utilizando solamente balances de masa y energía, sin utilizar parámetros cinéticos.

En el Capítulo 3 se desarrolla el esquema de monitoreo baro-calorimétrico para inferir las variables de interés a partir de mediciones en línea de temperaturas, flujos y presión, utilizando balances de masa y energía, además del equilibrio termodinámico (líquido-vapor).

En el Capítulo 4 se observa el funcionamiento robusto del estimador densito-calorimétrico afectando la velocidad de convergencia e introduciendo errores en condiciones de operación del reactor. Se comparan con datos obtenidos experimentalmente y simulados (Modelando la cinética).

En el Capítulo 5 se implementa el esquema baro-calorimétrico a un reactor experimental por lote y a escala laboratorio (Laboratorio experimental de CID, Resistol, Lerma, Edo. De México) para la copolimerización estireno-butadieno en emulsión en condiciones que emulan la operación industrial para el proceso de la producción del hule sintético.

CAPITULO 1

“MODELADO DEL REACTOR DE COPOLIMERIZACION EN EMULSION”

Introducción

Varios modelos de diferentes grados de detalle han sido presentados en la literatura para diferentes aspectos de sistemas de copolimerización en emulsión. Los modelos más detallados generalmente describen variables cinéticas, conversión y composición del copolímero, como también la distribución de peso molecular (MWD) y distribución de tamaño de partícula (PSD) (E. Saldívar, P. Dafniotis y W. H. Ray 1998). En el otro extremo, los modelos únicamente describen variables cinéticas, conversión y composición del copolímero, sin considerar la distribución de tamaño de partícula o describiendo solamente un tamaño de partícula promedio.

En este capítulo se desarrolla un modelo matemático de la copolimerización en emulsión de estireno y butadieno describiendo los fenómenos físico químicos (Cinética), de transporte (difusión de radicales) y de equilibrio termodinámico (líquido - vapor), que ocurren durante la polimerización. También se modela la presión en el reactor que incluye efectos de mezclado entre monómero y polímero formado, para simular el comportamiento dinámico del proceso de la polimerización en emulsión, se verifica su comportamiento con un reactor experimental. Para posteriormente verificar que los esquemas de estimación coinciden con la simulación sin la necesidad de modelar la parte más complicada de la polimerización en emulsión: La cinética.

1.1 Descripción Física de la Copolimerización de Estireno Butadieno en Emulsión

En el proceso de la copolimerización en emulsión en un reactor por lote, la cantidad total de monómeros, agua, iniciador, surfactante y otros ingredientes es inicialmente cargado dentro del reactor, el monómero forma una fase orgánica dentro de un medio acuoso que contienen al iniciador, esta fase orgánica esta presentada como gotas y su tamaño dependen de la velocidad de agitación. Las gotitas actúan como fondo suministrando monómeros para la fase partículas de polímero el cual es el principal sitio de polimerización. La velocidad de difusión de los monómeros desde las gotas hacia las partículas de polímero es rápida comparado con la velocidad de polimerización.

El agente emulsificador o jabón se emplea para estabilizar a las pequeñas gotas contenidas en la fase orgánica denominadas micelas. La estructura de estas micelas es aproximadamente esférica y contiene alrededor de 50 a 150 moléculas de surfactante adsorbidas sobre la superficie de las gotas. Mientras que el resto de las gotas queda disperso en el medio acuoso (ver figura 1.1).

El iniciador que es soluble en agua se descompone para generar radicales libres, existen dos destinos para estos radicales libres: el primero, los radicales se difunden por el medio acuoso para entrar a una micela para que se inicie el crecimiento del polímero (nucleación micelar) y el segundo camino es que el radical inicie la polimerización en el medio acuoso para formar un oligómero que por su longitud crítica deje de ser soluble en agua y precipite para formar una partícula de polímero estabilizada por surfactante (nucleación homogénea), la coalescencia de partículas puede ser importante.

La nucleación micelar en la copolimerización en emulsión de estireno y butadieno es predominante sobre la nucleación homogénea debido principalmente a la poca solubilidad de los monómeros en agua, y teniendo una concentración del surfactante por encima de la concentración micelar crítica (CMC).



Figura 1.1.- Descripción física de la polimerización en emulsión SBR

1.2 Esquema Cinético de la Copolimerización en Emulsión

La polimerización por radicales libres involucra generalmente cuatro pasos principales: iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadenas de acuerdo al esquema cinético presentado anteriormente.

La iniciación de la polimerización en emulsión puede ser disociativa (térmica) o química (redox), los iniciadores disociativos comúnmente usados en la industria y laboratorios son solubles en agua como persulfatos, el cual se disocia a altas temperaturas y manifiestan cinéticas de primer orden.

Para la producción de hule sintético a partir de la polimerización del estireno y butadieno a bajas temperaturas el iniciador que se encuentra en la fase acuosa se descompone por un mecanismo redox que involucra al oxidante iones ferrosos y a un agente reductor para formar radicales libres, la iniciación por redox es un proceso más complejo, muchas polimerizaciones iniciadas por redox pueden ser representadas en dos pasos. En el primer paso un promotor (usualmente una sal ferrosa) reacciona con el iniciador (persulfato o peróxido) para generar radicales primarios por un proceso oxidación. En un segundo paso importante, el ion ferroso es regenerado por una reacción reducción con un activador (sodio sulfoxilato formaldehído). Cuando se emplea hidropéroxido mentano a baja temperatura (aproximadamente 5°C), la descomposición del iniciador en las fases monómero y polímero es despreciada. Se asume que el iniciador es localizado únicamente en la fase acuosa.

Estos radicales libres reaccionan con un monómero que se encuentra en la fase acuosa para formar un monómero "activado" (radical monomérico), pero también existe la probabilidad de que el radical del iniciador se difunda a través del medio dispersante y pueda entrar a una micela. El monómero activado puede seguir reaccionando (propagándose) con monómeros para empezar el crecimiento de oligómeros que son relativamente soluble en agua hasta alcanzar un tamaño crítico y precipitar para formar una partícula de polímero estabilizada por el surfactante.

Los oligómeros y radicales libres que se encuentran en el agua pueden reaccionar con otra especie de radical ocasionando la terminación de la cadena polimérica, las reacciones de terminación bimolecular pueden ocurrir por dos diferentes procesos químicos, por combinación y desproporción.

La terminación por combinación involucra a dos cadenas poliméricas terminando con radicales del tipo i (estireno o butadieno) que reaccionan para formar una cadena de polímero "muerto" (no activado). La terminación por desproporción se lleva a cabo por la abstracción de un átomo, por ejemplo un átomo de hidrógeno es transferido desde un radical libre a otro, resultando la formación de dos cadenas poliméricas, una terminando saturadamente por la absorción del átomo y la otra cadena con un doble enlace.

El radical oligomérico o libre puede difundirse por el medio acuoso para entrar a una micela donde la concentración de monómeros es mucho más alta que en la fase acuosa (debido a la poca solubilidad de butadieno y estireno en agua) y empezar la polimerización en la fase partículas.

de polímero, mientras continúa el hinchamiento de la partícula por la propagación (pasos 5a - 5d), el monómero que ha sido convertido a polímero es reemplazado por el transporte del monómero desde las gotas de monómero. Eventualmente todo el monómero en las gotas es consumido y las gotas desaparecen quedando dos fases en la emulsión (fase acuosa y partículas de polímero). Como la propagación continúa el monómero es consumido y como consecuencia el volumen de la fase partículas decrece.

Las reacciones por transferencia de cadena a monómero, agentes de transferencia (modificadores), iniciador y polímero, se llevan a cabo por la transferencia de átomo o la abstracción de un átomo generando un nuevo radical. La transferencia de cadena a monómero es un paso en el cual una molécula de monómero termina una cadena polimérica "viva" (activada terminando con un radical monomérico) formando una cadena de polímero muerto y un radical monomérico. En polimerizaciones en emulsión la transferencia de cadena a monómero prevalece con respecto a las otras en la formación de cadenas de transferencia en la ausencia de modificadores o agentes de transferencia de cadena.

Agentes de transferencia de cadena pueden ser introducidos en la polimerización en emulsión, estos agentes sirven para tener una distribución de pesos moleculares más uniformes del polímero formado. Los agentes de transferencia utilizados comúnmente son dodecyl mercaptano, en este caso la abstracción de un átomo de hidrógeno del agente da origen a un radical (agente) que muy probablemente reacciona con una molécula de monómero para reiniciar el crecimiento del polímero, y por otro lado el átomo de hidrógeno del agente reacciona con la cadena polimérica activa para formar una cadena de polímero muerta, terminando saturadamente por la absorción del átomo. Como consecuencia las transferencias de cadenas promueven la transferencia de especies de radicales libres.

La terminación en la fase partículas de polímero se realiza igual que en la fase acuosa por terminación bimolecular, y se puede llevar a cabo por combinación y desproporción.

El esquema cinético anterior, aun cuando no se detallan la totalidad de reacciones que se llevan a cabo en la emulsión, describe de manera satisfactoria el comportamiento de la copolimerización en emulsión para el estireno y butadieno, además se puede desprestigiar las reacciones de propagación y terminación en la fase acuosa por la poca solubilidad de los monómeros y también debido a la longitud crítica del copolímero en la fase acuosa del butadieno es de 5 mientras que para el estireno es de aproximadamente 3 (R. G. Gilbert 1995).

Efecto "Gel" o "Trommsdorff": es la autoaceleración de la velocidad de polimerización. Debido al consumo del monómero y al crecimiento del polímero la viscosidad dentro de las partículas aumenta, esta viscosidad ocasiona severas limitaciones difusionales dentro de la fase partícula de polímero y por lo tanto la velocidad de terminación es lenta y el número de radicales por partícula se incrementa.

DESCOMPOSICION DEL INCIADOR	PROPAGACION EN LA FASE POLIMERO
$I \xrightarrow{k_d} 2I \bullet$ (1.1a)	$S_p^L \bullet + S_p \xrightarrow{k_{ps}} S_p^{L+1} \bullet$ (1.5a)
$I + Fe^{2+} \xrightarrow{k_1} I \bullet + Fe^{3+}$ (1.1b)	$S_p^L \bullet + B_p \xrightarrow{k_{psb}} B_p^{L+1} \bullet$ (1.5b)
$Fe^{3+} + A \xrightarrow{k_2} Fe^{2+} + X^+$ (1.1c)	$B_p^L \bullet + S_p \xrightarrow{k_{pbs}} S_p^{L+1} \bullet$ (1.5c)
$I \bullet + S_w \xrightarrow{k_{rs}} S_w^1 \bullet$ (1.1d)	$B_p^L \bullet + B_p \xrightarrow{k_{pbb}} B_p^{L+1} \bullet$ (1.5d)
$I \bullet + B_w \xrightarrow{k_{rb}} B_w^1 \bullet$ (1.1e)	
PROPAGACION EN LA FASE ACUOSA	TRANSFERENCIA DE CADENA PARA MONOMERO EN LA FASE POLIMERO
$S_w^L \bullet + S_w \xrightarrow{k_{ps}} S_w^{L+1} \bullet$ (1.2a)	$S_p^L \bullet + S_p \xrightarrow{k_{xss}} D_p^L + S_p^0 \bullet$ (1.6a)
$S_w^L \bullet + B_w \xrightarrow{k_{psb}} B_w^{L+1} \bullet$ (1.2b)	$S_p^L \bullet + B_p \xrightarrow{k_{xsb}} D_p^L + B_p^0 \bullet$ (1.6b)
$B_w^L \bullet + S_w \xrightarrow{k_{pbs}} S_w^{L+1} \bullet$ (1.2c)	$B_p^L \bullet + S_p \xrightarrow{k_{xbs}} D_p^L + S_p^0 \bullet$ (1.6c)
$B_w^L \bullet + B_w \xrightarrow{k_{pbb}} B_w^{L+1} \bullet$ (1.2d)	$B_p^L \bullet + B_p \xrightarrow{k_{xbb}} D_p^L + B_p^0 \bullet$ (1.6d)
$L = 0, \dots, cr - 1$	
TERMINACION EN LA FASE ACUOSA	TRANSFERENCIA DE CADENA PARA EL AGENTE EN LA FASE POLIMERO
Por desproporcion	
$S_w^L \bullet + S_w^m \bullet \xrightarrow{k_{dsa}} D_w^L + D_w^m$ (1.3a)	$S_p^L \bullet + X_p \xrightarrow{k_{xst}} X_p^0 \bullet + D_p^L$ (1.7a)
$S_w^L \bullet + B_w^m \bullet \xrightarrow{k_{dsb}} D_w^L + D_w^m$ (1.3b)	$B_p^L \bullet + X_p \xrightarrow{k_{xtt}} X_p^0 \bullet + D_p^L$ (1.7b)
$B_w^L \bullet + B_w^m \bullet \xrightarrow{k_{dbb}} D_w^L + D_w^m$ (1.3c)	
Por combinacion	
$S_w^L \bullet + S_w^m \bullet \xrightarrow{k_{ss}} D_w^{L+m}$ (1.4a)	$S_w^L \bullet + S_w^m \bullet \xrightarrow{k_{dss}} D_w^L + D_w^m$ (1.8a)
$S_w^L \bullet + B_w^m \bullet \xrightarrow{k_{sbb}} D_w^{L+m}$ (1.4b)	$S_w^L \bullet + B_w^m \bullet \xrightarrow{k_{dsb}} D_w^L + D_w^m$ (1.8b)
$B_w^L \bullet + B_w^m \bullet \xrightarrow{k_{bbb}} D_w^{L+m}$ (1.4c)	$B_w^L \bullet + B_w^m \bullet \xrightarrow{k_{dbb}} D_w^L + D_w^m$ (1.8c)
$L, m = 0, \dots, cr - 1$	

Tabla 1.1.- Esquema cinético de la polimerización en emulsión SBR

1.3 Modelado Matemático de un Reactor de Copolimerización en Emulsión

Para el modelo de la copolimerización en emulsión para estireno y butadieno en un reactor continuo agitado se desarrolla un balance de materia para cada especie dentro del reactor, y se obtiene las siguientes ecuaciones diferenciales que describen la tasa de cambio de los estados.

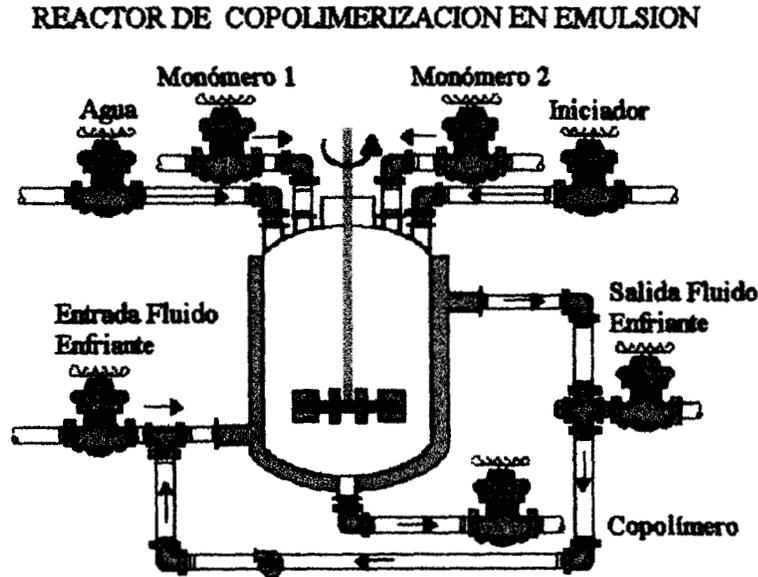


Figura 1.2.- Reactor de copolimerización en emulsión.

Hay trece estados (x_c): Masa de monómeros (M_1 –butadieno- y M_2 –estireno-), masa de monómeros en forma de polímero (P_1 y P_2), iniciador (I), masa de surfactante (S), masa de agua (W), masa total (M_t), agente de transferencia (X), masa del oxidante (Fe), masa del agente reductor (RA) y número de partículas (N). Posteriormente en la sección 1.7 se desarrolla el balance de energía para conocer la dinámica de la temperatura del reactor y la temperatura de la camisa

Balance de masa para el monómero1 (butadieno)

$$\dot{M}_1 = -R_1 + w_{M1e} - w \frac{M_1}{M_t} \quad (1.10)$$

Balance de masa para el monómero2 (estireno)

$$\dot{M}_2 = -R_2 + w_{M2e} - w \frac{M_2}{M_t} \quad (1.11)$$

Balance de masa para el polímero1 (polibutadieno)

$$\dot{P}_1 = R_1 + w_{P1e} - w \frac{P_1}{M_t} \quad (1.12)$$

Balance de masa para el polimero2 (poliestireno)

$$\dot{P}_2 = R_2 + w_{P2e} - w \frac{P_2}{M_t} \quad (1.13)$$

Balance de masa para el iniciador

$$\dot{I} = -R_I + w_{Ie} - w \frac{I}{M_t} \quad (1.14)$$

Balance de masa para el surfactante

$$\dot{S} = w_{Se} - w \frac{S}{M_t} \quad (1.15)$$

Balance de masa para el agua

$$\dot{W} = w_{We} - w \frac{W}{M_t} \quad (1.16)$$

Balance de masa total

$$\dot{M}_t = w_e - w \quad (1.17)$$

Balance de materia para el agente de transferencia

$$\dot{X} = -R_X + w_X - w \frac{X}{M_t} \quad (1.18)$$

Balance de masa para el oxidante

$$\dot{Fe} = w_{Fe} - w \frac{Fe}{M_t} \quad (1.19)$$

Balance para el agente reductor

$$\dot{RA} = w_{RA} - w \frac{RA}{M_t} - R_{RA} \quad (1.20)$$

Balance para el número de partículas

$$\dot{N} = R_m - w \frac{1}{N} \quad (1.21)$$

En este modelo se describen además de los estados, las velocidades de polimerización del butadieno (R_1), la velocidad de polimerización del estireno (R_2), la velocidad de descomposición del iniciador (R_I), la tasa de reacción del agente de transferencia (R_X), y el flujo másico de entrada de cada especie (w_i) y flujo másico total (w) a la salida del reactor.

1.4 Velocidades de Reacción y Polimerización

Las expresiones para las velocidades de reacción que aparecen en las ecuaciones diferenciales que describen la concentración molar en el tiempo de cada una de las especies contenidas en el reactor, ya sean para la producción o consumo de una especie dada, pueden ser desarrolladas basándose en el esquema cinético presentado en la sección 1.2.

La velocidad para la descomposición del iniciador por calentamiento se puede obtener a partir de la ecuación (1.1a). El cual se disocia a altas temperaturas y manifiesta cinéticas de primer orden:

$$R_I = 2fk_d[I]_w \quad (1.22)$$

Donde k_d es la constante de la velocidad de descomposición del iniciador. El factor de eficiencia del radical f , el cual usualmente tiene un valor entre 0.5 y 1.0, explica que en realidad no todos los radicales persulfatos inician los radicales polimericos. Y $[I]_w$ es la concentración del iniciador en la fase acuosa.

La velocidad de descomposición del iniciador por un mecanismo redox es más complicada, como se menciona en la descripción de la cinética la descomposición por redox se realiza en dos pasos. En el primer paso un promotor reacciona con el iniciador para producir radicales primarios por un proceso de oxidación, ecuación (1.1b). En un segundo paso importante, el ion ferroso es regenerado por una reacción oxidación reducción con un activador (sodio sulfoxilato formaldehído)

$$R_I = fk_1[Fe^{2+}]_w[I]_w \quad (1.23)$$

Donde k_1 es la constante para la descomposición del iniciador y $[Fe^{2+}]_w$ es la concentración del ion ferroso en la fase acuosa. Para un sistema donde existen los dos procesos descomposición térmica y redox la velocidad de descomposición del iniciador de acuerdo al esquema cinético:

$$R_I = fk_1[Fe^{2+}]_w[I]_w + 2fk_d[I]_w \quad (1.24)$$

Aunque la velocidad de generación de radicales se puede obtener a partir de la ecuación (1.23) necesitamos conocer la cantidad de ion ferroso. La velocidad de reacción para ion ferroso se pueden deducir utilizando las ecuaciones (1.1b y 1.1c) del esquema cinético.

$$R_{Fe^{2+}_w} = (k_2[Fe^{3+}]_w[A]_w - k_1[I]_w[Fe^{2+}]_w) \quad (1.25)$$

Donde k_2 es la constante para la regeneración del ion ferroso y $[A]_w$ es la concentración del agente reductor. Mientras que la velocidad de reacción para el agente reductor es:

$$R_{RA} = k_2 [Fe^{3+}]_w [A]_w \quad (1.26)$$

ESTADO CUASI-ESTACIONARIO

En las velocidades de reacción anteriores no conocemos la concentración de iones férricos y ferrosos, así como también no conocemos la concentración de radicales primarios en la fase acuosa, por lo tanto con la suposición de estado cuasi-estacionario podemos desarrollar expresiones para las tasas de reacción en términos de concentraciones medibles (de estados) para las diferentes concentraciones desconocidas.

En las reacciones de polimerización una hipótesis comúnmente utilizada es la de estado casi-estacionario, las reacciones de las especies intermedias son muy rápidas comparadas con las reacciones de iniciación, propagación y terminación. Aplicando la hipótesis de estado casi-estacionario para el balance de moles del ion ferroso e ion férrico (ecuaciones (1.18) y (1.31)) obtenemos la concentración de ion ferroso en términos de la concentración total del hierro en el reactor.

$$0 = (k_2 [Fe^{3+}]_w [A]_w - k_1 [I]_w [Fe^{2+}]_w) \quad (1.27)$$

donde

$$[Fe]_w = ([Fe^{3+}]_w + [Fe^{2+}]_w)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación (1.27) tenemos

$$0 = (k_2 [Fe]_w [A]_w - k_2 [Fe^{2+}]_w [A]_w - k_1 [I]_w [Fe^{2+}]_w)$$

despejando la concentración del ion ferroso $[Fe^{2+}]_w$ de la ecuación anterior

$$[Fe^{2+}]_w = \left(\frac{k_2 [Fe]_w [A]_w}{k_2 [A]_w + k_1 [I]_w} \right)$$

La velocidad para descomposición para el iniciador por el mecanismo redox es:

$$R_I = f k_1 \left(\frac{k_2 [Fe]_w [A]_w}{k_2 [A]_w + k_1 [I]_w} \right) [I]_w \quad (1.28)$$

La velocidad de reacción para el agente de transferencia en la fase partículas de polímero se encuentra con las ecuaciones (1.7a) y (1.7b)

$$R_X = (k_{xsx} [S \bullet]_p [X]_p + k_{xbx} [B \bullet]_p [X]_p) \quad (1.29)$$

VELOCIDADES DE POLIMERIZACION DE MONOMEROS

Las velocidades de polimerización del butadieno y estireno en las partículas de polímero las cuales dependen del número de partículas que se encuentran en la emulsión, de los radicales que están dentro de las partículas, y de la concentración de butadieno y estireno en la misma fase de partículas de polímero (Broadhead et al. 1985) y (Gugliotta et al. 1991), son necesarias conocerlas para resolver las ecuaciones diferenciales y determinar la dinámica de los estados del reactor. La deducción de estas expresiones se encuentra en el apéndice A1.

$$R_1 = k_{ps} k_{pbb} \left(\frac{(r_B [B]_p^2 + [S]_p [B]_p)}{k_{pbb} r_S [S]_p + k_{ps} r_B [B]_p} \right) \bar{n} N_p \quad (1.30)$$

$$R_2 = k_{ps} k_{pbb} \left(\frac{(r_S [S]_p^2 + [B]_p [S]_p)}{k_{pbb} r_S [S]_p + k_{ps} r_B [B]_p} \right) \bar{n} N_p \quad (1.31)$$

Donde:

$$r_S = \frac{k_{ps}}{k_{psb}}$$

$$r_B = \frac{k_{pbb}}{k_{pbs}}$$

El número promedio de radicales por partícula \bar{n} es la suma del número promedio de radicales terminando en estireno \bar{n}_S y el número promedio de radicales terminando en butadieno \bar{n}_B , N_p es el número total de partículas y N_A es el número de Avogadro. Las constantes cinéticas para la velocidad de reacción se pueden ajustar para la temperatura usando la usual expresión de Arrhenius; por ejemplo

$$k_i = A_i e^{\left(\frac{E_i}{RT} \right)}$$

Calcular las concentraciones de los monómeros en las diferentes fases no es trivial debido a las fases presentes de la polimerización en emulsión y de los numerosos procesos de transporte involucrados. En las siguientes secciones se calculan las concentraciones de radicales en las partículas (ver sección 1.5) y el reparto del monómero (ver sección 1.6) usando equilibrio termodinámico.

1.5 Número Promedio de Radicales en las Partículas

El número promedio de radicales por partícula fue derivado por una fórmula recursiva desde balances de radicales para sistemas de homopolimerización (Smith y Ewart 1948).

En 1948 Smith y Ewart basaron su teoría en el trabajo realizado por Harkins. De acuerdo a la teoría la velocidad de polimerización es discutida para tres casos límites en términos de las velocidades de formación de radicales libres, velocidad de desorción de los radicales desde las partículas de polímero, velocidades de terminación de radicales libres en el sitio de la reacción (la partícula de polímero).

En un proceso de polimerización en emulsión el principal sitio de polimerización es la partícula latex, Smith y Ewart proponen que la velocidad de polimerización por cm^3 de medio externo (fase acuosa) es:

$$\frac{d[M]_r}{dt} = \frac{k_p [M]_p n_T}{N_A} = \frac{k_p [M]_p \bar{n} N_p}{N_A}$$

donde

$$n_T = 1N_1 + 2N_2 + 3N_3 + 4N_4 + \dots + nN_n$$

$$\bar{n} = \frac{n_T}{N_p} = \frac{1N_1 + 2N_2 + 3N_3 + 4N_4 + \dots + nN_n}{N_p}$$

$$N_p = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + \dots + N_n$$

k_p es la constante de propagación $[M]_T$ y $[M]_p$ es la concentración molar de monómero total y la concentración de monómero en las partículas, n_T es el número total de radicales en partículas, n son el número de radicales por partícula, \bar{n} es el número promedio de radicales por partícula de polímero, N_p es el número total de partículas de polímero por cm^3 de agua y N_A es el número de Avogadro

En la emulsión existe una fase acuosa que contiene suspendidas partículas de polímero, cada una de estas partículas tiene un volumen v y un área interfacial a . Suponemos que los radicales libres son iniciados únicamente en la fase acuosa, entonces la velocidad de entrada de los radicales libres por partícula esta dada por:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho'}{N_p}$$

donde ρ' es la velocidad total de entrada dentro de las partículas

Cuando un radical libre ha entrado a la partícula polimérica, puede ocurrir que un radical reacciona formando una cadena polimérica cuya actividad puede ser destruida o ser transferida al exterior de la partícula (desorción de radicales). La velocidad de desorción de los radicales fuera de las partículas esta dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -k_d a \left(\frac{n}{v} \right)$$

Donde k_d es una constante específica de la tasa de ocurrencia de la desorción de radicales, a es el área interfacial a través de la cual toma lugar la transferencia, y v es el volumen de la partícula, n/v es la concentración de radicales en la partícula. Suponemos que la destrucción de radicales se efectúa únicamente por terminación mutua, la velocidad de terminación en una partícula esta dada por:

$$\frac{dn}{dt} = -2k_t n \left[\frac{(n-1)}{v} \right]$$

Donde el factor 2 es debido al hecho de que dos radicales son destruidos por cada evento de terminación, k_t es la constante de la velocidad de terminación bimolecular y $(n-1)/v$ es la concentración de radicales libres con los que cualquiera de los n radicales puede reaccionar.

Si estos tres eventos (entrada, terminación y desorción) son los únicos que necesitan ser considerados para determinar el número de radicales en las partículas, entonces las, $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ partículas conteniendo 0, 1, 2, ..., n están relacionadas por la siguiente ecuación generalizada:

$$\begin{aligned} \frac{dN_n}{dt} = & N_{n-1} \left(\frac{\rho'}{N} \right) + N_{n+1} k_d a \left[\frac{(n+1)}{v} \right] + N_{n+2} k_t \left[\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right] \\ & - N_n \left\{ \left(\frac{\rho'}{N} \right) + k_d a \left[\frac{n}{v} \right] + k_t \left[\frac{n(n-1)}{v} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Esta ecuación es conocida en la literatura como la ecuación de recurrencia de Smith y Ewart, la cual puede asumirse que cumple la condición de estado estacionario.

$$\begin{aligned} & N_{n-1} \left(\frac{\rho'}{N} \right) + N_{n+1} k_d a \left[\frac{(n+1)}{v} \right] + N_{n+2} k_t \left[\frac{(n+2)(n+1)}{v} \right] \\ & = N_n \left\{ \left(\frac{\rho'}{N} \right) + k_d a \left[\frac{n}{v} \right] + k_t \left[\frac{n(n-1)}{v} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Formulas recursivas han sido derivadas para sistemas de copolimerización, pero esta solución es extremadamente difícil. Un considerable número de parámetros y coeficientes son involucrados en los diferentes fenómenos. La ecuación de Smith y Ewart en estado estacionario para un sistema copolimero es como sigue, siguiendo el procedimiento de (Nomura y Fujita 1985).

$$0 = \rho'(N_{n-1} - N_n) + k_d a [(n+1)N_{n+1} - nN_n] + k_t \{ (n+2)(n+1)N_{n+2} - n(n-1)N_n \} \quad (1.34)$$

Esta ecuación informa sobre la entrada de radicales hacia las partículas, desorción de radicales y terminación bimolecular. El número promedio de radicales por partícula, puede ser obtenido usando la ecuación derivada por (O'Toole 1965).

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = \frac{a I_m(a)}{4 I_{m-1}(a)} \quad (1.35)$$

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

$$a = \left(\frac{8\rho'}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad m = \frac{k_d}{k_t} \quad (1.36)$$

Para calcular el número promedio de radicales por partícula utilizamos la siguiente expresión en fracción continua como se sugiere en la literatura (Ugelstad 1976).

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \cfrac{a^2/4}{m + \cfrac{a^2/4}{m+1 + \cfrac{a^2/4}{m+2 + \cfrac{a^2/4}{m+3 + \cfrac{a^2/4}{m+4 + \dots}}}}} \quad (1.37)$$

VELOCIDAD DE ENTRADA DE RADICALES A LAS PARTÍCULAS.

La concentración de radicales en las partículas depende de la velocidad de entrada de radicales ρ' (iniciado y/o monoméricos), la desorción de los radicales k_d y la terminación bimolecular k_t . En la figura 1.3 se describe estos tres eventos, los cuales dependen de procesos difusionales y cinéticos, y por lo tanto de un gran número de parámetros involucrados.

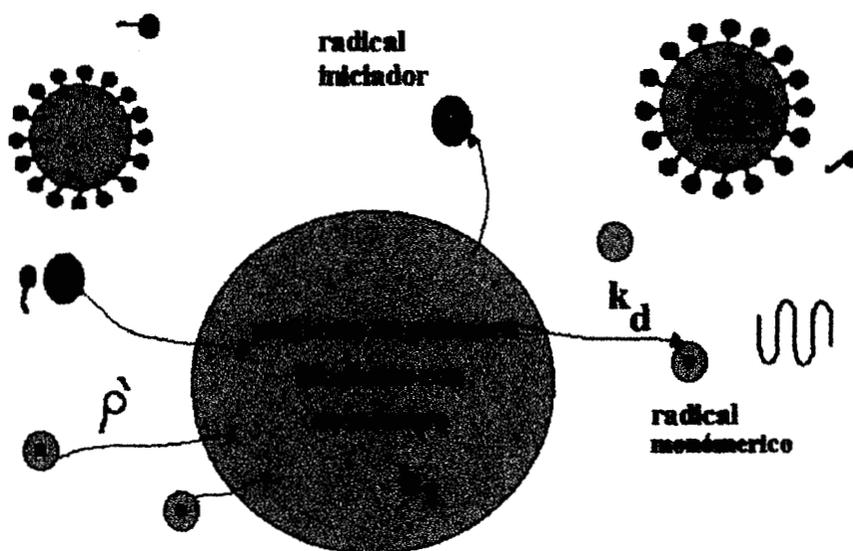


Figura 1.3.- Descripción física de la entrada, desorción y terminación de radicales en las partículas de polímero.

Entonces para la velocidad de entrada de radicales el proceso que gobierna es la difusión de los radicales en el medio acuoso hacia las partículas considerando una nucleación micelar, además de la velocidad de generación de radicales libres. Las velocidades de entrada para radical tanto radicales de iniciador como radicales monomericos es modelada como:

$$e_{m0} = a_m k_{m0} C [I \bullet]_w \quad (1.38a)$$

$$e_{mS} = a_m k_{mS} C [S \bullet]_w \quad (1.38b)$$

$$e_{mB} = a_m k_{mB} C [B \bullet]_w \quad (1.38c)$$

Donde k_{mi} es el coeficiente de transferencia radicales ($i =$ iniciador, estireno y butadieno) entrando a las micelas, a_m es el área de la superficie de la micela, y C es la concentración micelar en numero de micelas por litro de fase acuosa. Aquí la entrada de radicales a las partículas formadas por nucleación homogénea es despreciada, además de ser también despreciada la reentrada de radicales.

DESORCION DE RADICALES

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 reacciones de transferencia de cadena (a monómero y a agente de transferencia) y en la segunda, el radical debe difundirse al exterior de la partícula. La siguiente expresión determina la desorción de radicales del tipo i

$$k_d = k_{di}(s, m)\psi_i + k_{di}^T(s, m)\psi_T \quad i = B, S \quad (1.39)$$

Donde $k_{di}(s, m)$ es la frecuencia de generación de radicales monoméricos del tipo i desde las partículas teniendo una masa de polímero m y $n_1, n_2, \dots, n_i + s, \dots, n_c$ radicales, y la ψ_i y ψ_T son las probabilidades que tiene un radical monomérico del tipo i o un radical del agente de transferencia respectivamente sé desorba, anteriormente producido por una reacción química (E. Saldívar, P. Dafniotis y W. H. Ray 1998). La variable s solamente tiene valores de 0 que se usa en términos de ganancia y 1 en términos de pérdida de radicales. La $k_{di}^T(s, m)$ es la frecuencia de generación de radicales del agente de transferencia asociado con el tipo i . Las frecuencias son:

$$k_{di} = \sum_{j=S} k_{xji} p_j [j]_p \quad j = B, S \quad i = B, S \quad (1.40)$$

$$k_{di}^T = \frac{[i]_p}{\sum_{r=S}^c [r]_p} \sum_{j=S}^c k_{xjt} p_j [X]_p \quad j = B, S \quad r = B, S \quad (1.41)$$

Donde k_{xji} es la constante de la velocidad de transferencia de cadena desde un tipo de radical j al monómero i , k_{xjt} es la constante de la velocidad de transferencia de cadena desde un tipo de radical j al agente de transferencia de cadena X . Y $[X]_p$ es la concentración del agente de transferencia en las partículas. Y p_j son la fracción del tipo de radicales i en las partículas. La probabilidad ψ_i es:

$$\psi_i = \frac{K_{oi}}{K_{oi} + \sum_{j=1}^c k_{reij} [j]_p} \quad j = B, S \quad i = B, S$$

donde k_{reij} es la constante de la velocidad de reiniciación de un radical del tipo i con un monómero j (frecuentemente se aproxima por k_{pij}), cuando la constante de reiniciación tiene el valor de cero, el radical sale de la partícula, y

$$K_{oi} = \frac{12}{d_p^2} \frac{D_{wi} D_{pi}}{k_{wp_i} D_{pi} + 2D_{wi}} \quad (1.42)$$

Donde d_p es el diámetro de la partícula, D_{wi} y D_{pi} son el coeficiente de difusión de radicales monomericos en la fase acuosa y partículas respectivamente. Y k_{wp_i} es el coeficiente de reparto entre la fase acuosa y partículas de polímero para el monómero i , o agente de transferencia de cadena.

El coeficiente de velocidad de desorción se obtiene a partir del conocimiento de las constantes de transferencia de cadena de monómero y agente, y de la difusión de los radicales dentro de la partícula hacia la superficie. La transferencia de masa a través de una película exterior de la partícula en la fase acuosa constituye el mecanismo usado para derivar las ecuaciones de desorción.

TERMINACIÓN BIMOLECULAR

Si dentro de una partícula se encuentran dos o más radicales, suponemos que la destrucción de radicales se efectúa únicamente por terminación mutua, la constante de terminación bimolecular esta dada por:

$$k_t = \frac{1}{2v_p N_A} (k_{tSS} + 2k_{tSB} \gamma_p + k_{tBB} \gamma_p^2) \left(\frac{1}{1+\gamma_p} \right)^2 \quad (1.43)$$

Las constantes de terminación de la ecuación anterior fueron ajustadas por el efecto Trommsdorff o efecto "gel" utilizando las correlaciones propuestas por (Richards y Congalidis, 1989).

$$k_{tSS} = k_{tSS0} \exp \left[2(k_{tSS1} \chi_S + k_{tSS2} \chi_S^2 + k_{tSS3} \chi_S^3) \right]$$

$$k_{tBB} = k_{tBB0} \exp \left[2(k_{tBB1} \chi_B + k_{tBB2} \chi_B^2 + k_{tBB3} \chi_B^3) \right]$$

$$k_{tSB} = \sqrt{k_{tSS} k_{tBB}}$$

donde

$$\chi_S = \frac{[S_Q]_p}{[S_Q]_p + [S]_p} \quad \chi_B = \frac{[B_Q]_p}{[B_Q]_p + [B]_p}$$

1.6 Reparto de Monómero

Durante el proceso de la copolimerización en emulsión se realiza bajo la presencia de tres fases, una es la fase gotas de monómero compuesta en su mayor parte por los monómeros y en poca proporción agua, la fase acuosa compuesta la mayor parte de agua y en mucho menor grado el iniciador, monómeros y radicales, y la fase partícula de polímero que contiene el polímero formado durante el transcurso de la reacción y los monómeros. Para calcular el reparto de los monómeros en todas las fases realizamos los siguientes balances de materia en estado estacionario y además del equilibrio termodinámico (P. Dafniotis y E. Saldívar 1990),. Balance de masa para los monómeros es estado estacionario

$$M_1 = [B]_d^m V_d + [B]_w^m V_w + [B]_p^m V_p \quad (1.44)$$

$$M_2 = [S]_d^m V_d + [S]_w^m V_w + [S]_p^m V_p \quad (1.45)$$

Los volúmenes de la fase acuosa (V_w), el volumen de las gotas de monómeros (V_d) y el volumen de las partículas (V_p) son incógnitas en las ecuaciones en los balances de masa de los monómeros. Mientras que el equilibrio termodinámico esta modelado por los coeficientes de reparto

$$K_{dw_1} = \frac{[B]_d^m}{[B]_w^m} \quad K_{dw_2} = \frac{[S]_d^m}{[S]_w^m}$$

$$K_{pw_1} = \frac{[B]_p^m}{[B]_w^m} \quad K_{pw_2} = \frac{[S]_p^m}{[S]_w^m}$$

Donde los superíndices m denota la base masa y los subíndices denotan la fase en donde se encuentra el monómero. Utilizando las ecuaciones (1.44), (1.45) y los coeficientes de reparto podemos encontrar una expresión para la concentración en masa de los monómeros en cualquiera de las fases

$$[B]_p^m = \frac{M_1}{V_p + \frac{V_w}{K_{pw_1}} + V_d \frac{K_{dw_1}}{K_{pw_1}}} \quad [S]_p^m = \frac{M_2}{V_p + \frac{V_w}{K_{pw_2}} + V_d \frac{K_{dw_2}}{K_{pw_2}}}$$

$$[B]_w^m = \frac{M_1}{V_p K_{pw_1} + V_w + V_d K_{dw_1}} \quad [S]_w^m = \frac{M_2}{V_p K_{pw_2} + V_w + V_d K_{dw_2}}$$

$$[B]_d^m = \frac{M_1}{V_p \frac{K_{pw_1}}{K_{dw_1}} + \frac{V_w}{K_{dw_1}} + V_d} \quad [S]_d^m = \frac{M_2}{V_p \frac{K_{pw_2}}{K_{dw_2}} + \frac{V_w}{K_{dw_2}} + V_d}$$

Por otro lado, el total hinchamiento de polímero es definido en la literatura (Guillot 1986)

$$\frac{V_p \sum_{i=1}^2 [M_i]_p^m}{\text{Pol}} = \delta \quad M_i = B, S \quad (1.46)$$

Donde Pol es la cantidad total de polímero en la fase partículas de polímero en base masa y δ es un parámetro estimado empíricamente.

La aditividad de volumen en la fase acuosa

$$\sum_{i=1}^2 \frac{[M_i]_w^m}{\rho_i} + \frac{W}{V_w \rho_w} = 1 \quad M_i = B, S \quad (1.47)$$

La aditividad de volumen en la fase partículas de polímero

$$\sum_{i=1}^2 \frac{[M_i]_p^m}{\rho_i} + \frac{\text{Pol}}{V_p \rho_p} = 1 \quad M_i = B, S \quad (1.48)$$

Las ecuaciones (1.46), (1.47) y (1.48) forma un sistema de tres ecuaciones algebraicas no lineales con los volúmenes de las fases como variables desconocidas.

$$\frac{M_1}{V_p + \frac{V_w}{K_{pw_1}} + V_d \frac{K_{dw_1}}{K_{pw_1}}} + \frac{M_2}{V_p + \frac{V_w}{K_{pw_2}} + V_d \frac{K_{dw_2}}{K_{pw_2}}} = \frac{\text{Pol}}{\delta V_p}$$

$$\frac{M_1/\rho_1}{V_p + \frac{V_w}{K_{pw_1}} + V_d \frac{K_{dw_1}}{K_{pw_1}}} + \frac{M_2/\rho_2}{V_p + \frac{V_w}{K_{pw_2}} + V_d \frac{K_{dw_2}}{K_{pw_2}}} + \frac{\text{Pol}}{V_p \rho_p} = 1$$

$$\frac{M_1/\rho_1}{V_p K_{pw_1} + V_w + V_d K_{dw_1}} + \frac{M_2/\rho_2}{V_p K_{pw_2} + V_w + V_d K_{dw_2}} + \frac{W}{V_w \rho_w} = 1$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se pueden calcular los volúmenes de la fase acuosa (V_w), el volumen de las gotas de monómeros (V_d) y el volumen de las partículas (V_p).

Para calcular los volúmenes de las diferentes fases se tiene un conjunto de tres ecuaciones algebraicas no lineales y tres incógnitas (V_d , V_p y V_w). Pero para el sistema en particular de polimerización de estireno-butadieno el conjunto de ecuaciones se puede reducir a dos ecuaciones algebraicas con dos incógnitas (V_d y V_p) con las siguientes suposiciones y obtener expresiones algebraicas lineales sencillas para los volúmenes de las fases

- Para el estireno y butadieno los coeficientes de reparto que se reportan en la literatura, de estos datos obtenidos se puede decir que el coeficiente de reparto del butadieno entre la fase gotas y la fase partículas es igual al coeficiente de reparto del estireno entre las mismas fases.
- Como los monómeros son pocos solubles en agua, las cantidades de monómeros, radicales e iniciador en el medio acuoso son despreciables comparadas con la cantidad de agua, entonces se puede suponer que el volumen de la fase acuosa es igual al volumen del agua en el reactor. Las ecuaciones de el balance de masa en estado estacionario para el butadieno y estireno son

$$M_1 = [B]_d^m V_d + [B]_p^m V_p \quad (1.49)$$

$$M_2 = [S]_d^m V_d + [S]_p^m V_p \quad (1.50)$$

Y el equilibrio termodinámico del monómero i entre la fase gotas y partículas, queda de acuerdo a la lista de parámetros (ver apéndice A)

$$K_{dp_1} = \frac{[B]_d^m}{[B]_p^m} = 2 \quad K_{dp_2} = \frac{[S]_d^m}{[S]_p^m} = 2$$

$$[B]_p^m = \frac{M_1}{V_p + K_{dp_1} V_d} \quad [S]_p^m = \frac{M_2}{V_p + K_{dp_2} V_d} \quad (1.51a)$$

$$[B]_d^m = \frac{M_1}{\frac{V_p}{K_{dp_1}} + V_d} \quad [S]_d^m = \frac{M_2}{\frac{V_p}{K_{dp_2}} + V_d} \quad (1.51b)$$

El monómero forma una fase discontinua separada y ellos son presentados como gotitas dispersas dentro del medio acuoso. Estas gotitas actúan como fondo suministrando monómeros para las partículas látex el cual son el principal sitio de polimerización. Conforme la reacción va avanzando las gotas se reducen hasta desaparecer quedando solamente las fases partículas de polímero y acuosa. Entonces tenemos dos casos, el primero cuando existen las tres fases y el segundo cuando las gotas se terminan.

Caso a: Cuando existen las tres fases, (V_d , V_p y $V_w \neq 0$)

Hinchamiento del polímero

$$\frac{M_1}{V_p + V_d K_{dp_1}} + \frac{M_2}{V_p + V_d K_{dp_2}} = \frac{\text{Pol}}{\delta V_p} \quad (1.52a)$$

Aditividad de volumen en la fase partículas de polímero

$$\frac{M_1/\rho_1}{V_p + V_d K_{\phi_1}} + \frac{M_2/\rho_2}{V_p + V_d K_{\phi_2}} + \frac{Pol}{V_p \rho_p} = 1 \quad (1.52b)$$

Las ecuaciones (1.51a) y (1.51b) son un sistema de dos ecuaciones algebraicas no lineales con dos incógnitas. Resolviendo el sistema se pueden calcular el volumen de las gotas de monómeros (V_d) y el volumen de las partículas (V_p) en términos de los estados del reactor.

$$V_w = \frac{W}{\rho_w} \quad (1.53a)$$

$$V_d = \frac{V_p}{2} \left(\frac{M}{Pol \delta} - 1 \right) \quad (1.53b)$$

$$V_p = \frac{Pol \delta}{M} \left(\frac{M_1}{\rho_1} \right) + \frac{Pol \delta}{M} \left(\frac{M_2}{\rho_2} \right) + \frac{Pol}{\delta} \quad (1.53c)$$

Caso b: Se terminan las gotas ($V_d = 0$)

Aditividad de volumen en la fase partículas de polímero

$$\frac{M_1/\rho_1}{V_p + V_d K_{\phi_1}} + \frac{M_2/\rho_2}{V_p + V_d K_{\phi_2}} + \frac{Pol}{V_p \rho_p} = 1 \quad (1.54)$$

El volumen de las partículas es:

$$V_p = \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{M_2}{\rho_2} + \frac{Pol}{\rho_p} \quad (1.55)$$

Ya calculado el volumen de cualquiera de las fases se puede obtener el reparto de los monómeros en términos de concentración en base masa con la ecuación (1.51a y 1.51b), y después calcular las fracciones volumen de los monómeros en cada fase.

$$\phi_{ij} = \frac{[M_i]_j^m}{\rho_i} \quad M_i = B, S \quad y \quad j = d, w, p$$

Donde ϕ_{ij} es la fracción volumen de los monómeros en la fase j , $[M_i]_j^m$ es la concentración másica del monómero en la fase j y ρ_i es la densidad del monómero i .

1.7 Balance de Energía

El diseño térmico de los reactores de polimerización es de vital importancia para lograr una operación adecuada y segura del proceso. Las reacciones de polimerización involucran la conversión de un doble enlace de átomos de carbono a un enlace sencillo, lo cual está relacionado con un proceso de generación de calor del orden de 10 a 20 kcal/mol, (Rodríguez, 1984) y en el caso de la polimerización del butadieno es de 17.6 kcal/mol (Platzer, 1970). Lo cual a su vez tiene como consecuencia directa una elevación de calor (reacción exotérmica) bastante considerable. La producción de calor depende de la tasa de reacción de cada monómero (R_i) y de su calor de polimerización (ΔH_i). Entonces la velocidad de generación de calor se puede evaluar por medio de la expresión

$$Q_g = \left(\frac{-\Delta H_1}{MN_1} \right) R_1 + \left(\frac{-\Delta H_2}{MN_2} \right) R_2 \quad (1.56)$$

Generalmente el proceso global de transporte de calor entre el reactor y la camisa de intercambio de calor involucra tres procesos que ocurren en serie, transferencia de calor convectivo entre el reactor y la pared interna del mismo, conducción térmica a través del cuerpo del reactor y transferencia de calor convectivo entre la pared externa del reactor y el fluido contenido en la camisa.

La producción de calor debido a la reacción en un reactor agitado es removida por un sistema de enfriamiento en el cual circula un fluido refrigerante. Ahora bien el proceso de remover el calor depende de la diferencia de temperaturas entre camisa y reactor, el área disponible para la transferencia de calor (A) y el coeficiente global de transferencia de calor (h) que es función de los tres procesos mencionados anteriormente. Entonces el calor intercambiado se puede evaluar por medio de la expresión

$$Q_e = hA(T - T_j) \quad (1.57)$$

Balance de energía en la chaqueta

$$(M_C C_{p_C} T_C + M_j C_{p_j} T_j) = w_j C_{p_j} (T_{j_e} - T_j) + Q_e \quad (1.58)$$

Donde M_C y M_j son la masa del cuerpo y camisa respectivamente, C_{p_C} y C_{p_j} son las capacidades caloríficas del cuerpo (metal) y del fluido refrigerante en la camisa, w_j es el flujo másico del fluido en la camisa. Si suponemos que la temperatura de cuerpo del reactor es aproximadamente igual a la temperatura de la camisa

$$T_j = [Q_e + w_j C_{p_j} (T_{j_e} - T_j)] C_j^{-1} \quad (1.59)$$

Donde : $C_j = [M_C C_{p_C} + M_j C_{p_j}]$

Balance de energía en el reactor

225998

$$(M_t \dot{C}_p T) = Q_g - Q_e + w_{he} - w_h \quad (1.60)$$

Donde los términos de entrada y salida del balance de energía son.

$$w_{he} = (w_{M1} C_{pM1} T_{M1e} + w_{M2} C_{pM2} T_{M2e} + w_w C_{pw} T_{we}) \quad w_h = C_p T w$$

El producto de las derivadas del balance de energía de la temperatura del sistema

$$M_t C_p \dot{T} + C_p T \dot{M}_t + M_t T \dot{C}_p = Q_g - Q_e + w_{he} - w_h$$

La capacidad calorífica de la mezcla es la suma de la fracción masa de un ingrediente por la capacidad calorífica del mismo componente

$$C_p = \frac{M_1 C_{p1} + M_2 C_{p2} + P_1 C_{pp1} + P_2 C_{pp2} + W C_{pw}}{M_t} = \frac{A}{B}$$

Para obtener la derivada de la capacidad calorífica hacemos una derivada de cocientes

$$\dot{C}_p = \frac{\dot{A}B - A\dot{B}}{B^2} = \frac{\dot{A}}{B} - \frac{A\dot{B}}{B^2} = \frac{\dot{A} - C_p \dot{B}}{B}$$

Donde la derivada de A y B están en función de los balances de materia (ver sección 1.3) de los componentes y las capacidades caloríficas.

$$A = \dot{M}_1 C_{p1} + (\dot{M} - \dot{M}_1) C_{p2} + \dot{P}_1 C_{pp1} + (\dot{M}_t - \dot{M} - \dot{W} - \dot{P}_1) C_{pp2} + \dot{W} C_{pw}$$

$$\dot{B} = \dot{M}_t$$

La expresión de la derivada de la capacidad calorífica.

$$\dot{C}_p = \frac{\dot{M}_1 C_{p1} + (\dot{M} - \dot{M}_1) C_{p2} + \dot{P}_1 C_{pp1} + (\dot{M}_t - \dot{M} - \dot{W} - \dot{P}_1) C_{pp2} + \dot{W} C_{pw} - C_p \dot{M}_t}{M_t}$$

Sustituyendo la evolución de la capacidad calorífica y la ecuación del balance de masa total en la ecuación del balance de energía tenemos

$$\begin{aligned}
 CT &= Q_g - Q_c + w_{he} - w_h - C_p T (w_c - w) \\
 &- C_{p1} T \left(-R_1 + w_{M1} - \frac{M_1}{M_t} w \right) - C_{p2} T \left[\left(-R + w_M - \frac{M}{M_t} w \right) - \left(-R_1 + w_{M1} - \frac{M_1}{M_t} w \right) \right] \\
 &- C_{pp1} T \left(R_1 - \frac{P_1}{M_t} w \right) \\
 &- C_{pp2} T \left[w_c - w - \left(-R + w_M - \frac{M}{M_t} w \right) - \left(w_w - \frac{W}{M_t} w \right) - \left(R_1 - \frac{P_1}{M_t} w \right) \right] \\
 &- C_{pw} T \left(w_w - \frac{W}{M_t} w \right) + C_p T (w_c - w)
 \end{aligned}$$

Agrupando términos la ecuación anterior puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 CT &= Q_g - Q_c + (w_{M1} C_{p1} T_{M1e} + w_{M2} C_{p2} T_{M2e} + w_w C_{pw} T_{we}) \\
 &- C_p T w - C_{p1} T \left(-R_1 + w_{M1} - \frac{M_1}{M_t} w \right) - C_{p2} T \left(-R_2 + w_{M2} - \frac{M_2}{M_t} w \right) \\
 &- C_{pp1} T \left(R_1 - \frac{P_1}{M_t} w \right) - C_{pp2} T \left(R_2 - \frac{P_2}{M_t} w \right) - C_{pw} T \left(w_w - \frac{W}{M_t} w \right)
 \end{aligned}$$

Agrupando los términos de entrada y salida de las temperaturas de los monómeros

$$\begin{aligned}
 CT &= Q_g - Q_c + w_{M1} C_{p1} (T_{M1e} - T) + w_{M2} C_{p2} (T_{M2e} - T) + w_w C_{pw} (T_{we} - T) \\
 &- C_p T w - C_{p1} T \left(-R_1 - \frac{M_1}{M_t} w \right) - C_{p2} T \left(-R_2 - \frac{M_2}{M_t} w \right) \\
 &- C_{pp1} T \left(R_1 - \frac{P_1}{M_t} w \right) - C_{pp2} T \left(R_2 - \frac{P_2}{M_t} w \right) - C_{pw} T \left(-\frac{W}{M_t} w \right)
 \end{aligned}$$

Agrupando términos semejantes

$$\begin{aligned}
 CT &= Q_g - Q_c + w_{M1} C_{p1} (T_{M1e} - T) + w_{M2} C_{p2} (T_{M2e} - T) + w_w C_{pw} (T_{we} - T) \\
 &+ TR_1 (C_{p1} - C_{pp1}) + TR_2 (C_{p2} - C_{pp2}) - C_p T w \\
 &+ \left(\frac{M_1}{M_t} C_{p1} + \frac{M_2}{M_t} C_{p2} + \frac{P_1}{M_t} C_{pp1} + \frac{P_2}{M_t} C_{pp2} + \frac{W}{M_t} C_{pw} \right) T w
 \end{aligned}$$

Balace de energía en el reactor

$$\begin{aligned}
 CT &= Q_g - Q_c + w_{M1} C_{p1} (T_{M1e} - T) + w_{M2} C_{p2} (T_{M2e} - T) + w_w C_{pw} (T_{we} - T) \\
 &+ TR_1 (C_{p1} - C_{pp1}) + TR_2 (C_{p2} - C_{pp2})
 \end{aligned} \tag{1.61}$$

1.8 Evaluación de la Presión en el Reactor

La presión en el sistema (reactor) es una variable de operación que puede ser medida en línea y que es de gran utilidad a nivel operativo en planta, ya que puede dar información sobre el avance de la polimerización (velocidad de producción) y también puede ser un indicador del nivel de seguridad que guarda el proceso.

Se considera que las tres fases presentes en la polimerización en emulsión se encuentran en equilibrio termodinámico, y además que el sistema tiene comportamiento cercano al ideal. La determinación de la presión total en el reactor se puede calcular aplicando el modelo de Dalton, las propiedades de cada componente se considera como si cada uno existiera separadamente al volumen y a la temperatura de la mezcla, es decir, establece que la presión ejercida por una mezcla de gases es equivalente a la suma de las presiones parciales a una temperatura determinada.

$$P_T = \sum_{i=1}^c P_i \quad (1.62)$$

Si consideramos que las fases presentes en el reactor tienen un comportamiento ideal y además se encuentran en equilibrio termodinámico, es válido aplicar la ley de Raoult para describir al sistema, con la siguiente ley:

$$y_i P_T = x_i P_i^{\circ}$$

Donde y_i es la fracción mol de la especie i en la fase gaseosa, x_i es la fracción mol de la especie i en la fase líquida, P_i° es la presión de vapor de la especie i y P_T es la presión total en el reactor. Entonces; la ley de Dalton para una mezcla multicomponente puede expresarse como:

$$P_T = \sum_{i=1}^c x_i P_i^{\circ}$$

Como ya se ha mencionado anteriormente el proceso de la polimerización en emulsión se lleva a cabo en la presencia de tres fases inmiscibles, fase acuosa, fase de gotas de monómero y fase de partícula de polímero, la presión total del reactor es igual a la presión que ejerce cualquiera de las fases.

$$P_T = \sum_{i=1}^c x_{i,p} P_i^{\circ} \quad (1.63)$$

FRACCIONES MOLARES DE ESTIRENO Y BUTADIENO EN LAS FASES

Para calcular la presión total del reactor es necesario conocer las fracciones molares de los componentes que están presentes en las distintas fases (gotas de monómero, acuosa y polímero).

Los componentes que se encuentran en la fase monómero son estireno (S), butadieno (B) y una pequeña cantidad de agua (W) que es depreciada por la poca cantidad que hay en esta fase; Un balance de moles en la fase gotas de monómero es:

$$x_{S,d} + x_{B,d} = 1$$

Por lo tanto la fracción molar de estireno y butadieno en la fase gotas de monómero es igual al número de moles de estireno o butadieno entre el número total de moles en la fase gotas de monómero.

$$x_{S,d} = \frac{[S]_d}{[S]_d + [B]_d} \quad (1.63a)$$

$$x_{B,d} = \frac{[B]_d}{[S]_d + [B]_d} \quad (1.63b)$$

En la fase partícula de polímero los componentes que están contenidas son la partícula de polímero (P) y los monómeros de estireno (S) y butadieno (B). La fracción de moles de estireno y butadieno en la fase polímero es igual al número de moles de estireno o butadieno entre el número total de moles en la fase partícula de polímero.

$$x_{S,p} + x_{B,p} + x_{P,p} = 1$$

Fracciones molares en la fase polímero

$$x_{S,p} = \frac{[S]_p}{[S]_p + [B]_p + [P]_p} \quad (1.64a)$$

$$x_{B,p} = \frac{[B]_p}{[S]_p + [B]_p + [P]_p} \quad (1.64b)$$

BALANCE DE ENERGIA LIBRE MOLAR PARCIAL PARA ESTIRENO Y BUTADIENO

Así pues, se considera que las fases presentes en el sistema se encuentran en equilibrio termodinámico, el requisito del equilibrio es que el potencial químico de cada componente sea el mismo en todas las fases, Si el potencial químico no es el mismo en todas las fases habrá una tendencia en la masa a pasar de una fase a otra, cuando el potencial químico es el mismo en todas las fases, no hay tendencia a una transferencia neta de masa de una fase a otra.

$$\Delta\mu_{S,p} = \Delta\mu_{S,w} = \Delta\mu_{S,d} \quad (1.65a)$$

$$\Delta\mu_{B,p} = \Delta\mu_{B,w} = \Delta\mu_{B,d} \quad (1.65b)$$

Los estudios termodinámicos de potenciales químicos que en este caso están basados a mezclas polimericas en solución y fueron presentados originalmente (Flory, 1953). La ecuación de Flory-Huggins es una expresión teórica que da el cambio de la energía libre de mezclado que ocurre sobre el mezclado de los moles de monómero con los moles del polímero. Tenemos que la energía libre de mezclado para un sistema polimerico.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

y que puede ser representada como

$$\Delta G_{mix} = RT(n_M \ln \phi_M + n_p \ln \phi_p + \chi n_M n_p) \quad (1.66)$$

Los dos primero términos expresan el cambio de entropía y el último término expresa el cambio por entalpia y en total nos dan el cambio de energía libre de mezclado, y ϕ_m representa la fracción volumen del monómero, ϕ_p la fracción volumen del polímero, n_m son los moles del monómero, n_p son los moles del polímero y χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins entre el monómero y el polímero. T es la temperatura absoluta del sistema y R es la constante de gas.

Si derivamos el cambio de la energía libre con respecto a los moles de monómero tenemos el potencial químico desde el mezclado de monómero puro con polímero

$$\Delta\mu_{S,p} = \frac{\Delta G_{mix}}{\partial n_M} = RT(\ln \phi_{M,p} + \phi_{P,p} + \chi \phi_{P,p}^2) \quad (1.67)$$

Sabemos que $\ln(a_i) = \frac{\Delta\mu_{i,p}}{RT}$ (1.68)

Donde a_i es la actividad de la especie i (monómeros) sustituyendo la ecuación anterior en la tenemos, y se puede relaciona a

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1.69)$$

Utilizando las ecuaciones (1.67, 1.68 y 1.69) obtenemos la expresión para la presión parcial de cada monómero

$$P_i = P_i^0 \phi_{i,p} \exp(\phi_{P,p} + \chi_{pi} \phi_{P,p}^2) \quad (1.70)$$

El diámetro promedio de la partícula hinchado esta dado por;

$$d_p = \frac{(6V_p)^{1/3}}{N}$$

La proporción del volumen molar parcial de estireno butadieno m_{SB} es igual a la razón de densidades por sus respectivos pesos moleculares.

$$m_{SB} = \frac{MN_1 \rho_s}{MN_2 \rho_B}$$

La determinación de los parámetros de interacción de Flory se puede calcular por medio de la termodinámica (Kaufman y Falcetta, 1977. Praunitz), y son las siguientes relaciones

$$\chi_{iP} = \frac{M_i(\delta_i - \delta_p)}{RT\rho_i}$$

Donde ρ_i es la densidad de la especie i (g/dm³), τ es la tensión de superficie de la partícula de polímero, d_p es el diámetro promedio de partícula, δ_i es el parámetro de solubilidad de los monómeros y polímero, T es la temperatura absoluta del sistema, R es la constante universal de los gases. Y χ_{iP} es el parámetro de interacción monómero y polímero. Considerando mezcla inmiscible la presión que ejerce una fase es igual a la presión que ejerce el vapor en el sistema. (Ugelstad, Mork, Berge, 1982)

$$P_T = P_1^0 \phi_{1,p} \exp(\phi_{P,p} + \chi_{p1} \phi_{P,p}^2) + P_2^0 \phi_{2,p} \exp(\phi_{P,p} + \chi_{p2} \phi_{P,p}^2) \quad (1.71)$$

La presión parcial que ejerce el polímero es despreciada debido a su presión de vapor es muy pequeña compara con la de los monómeros sobre todo con el butadieno. La presión de vapor de cada especie esta dada como funciones de la temperatura se calcula por la expresión de tipo Antoine, y los valores de sus coeficientes se reportan en el apéndice A:

$$P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad \text{con:} \quad P_i^0 [=] \text{ mmHg} \quad T [=] ^\circ \text{K}$$

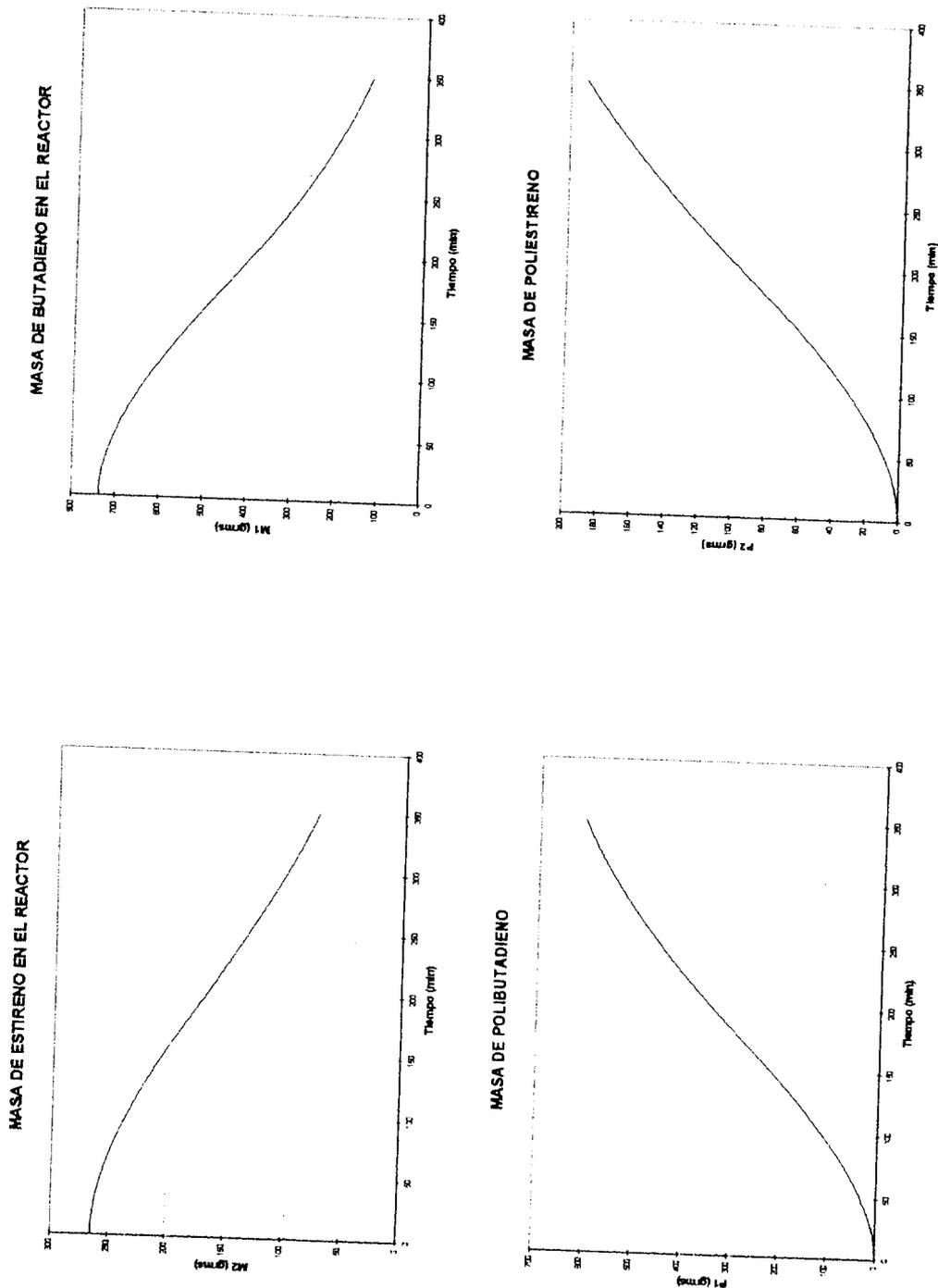


Figura 1.4.- Simulación de los Estados del Reactor de Copolimerización en Emulsión

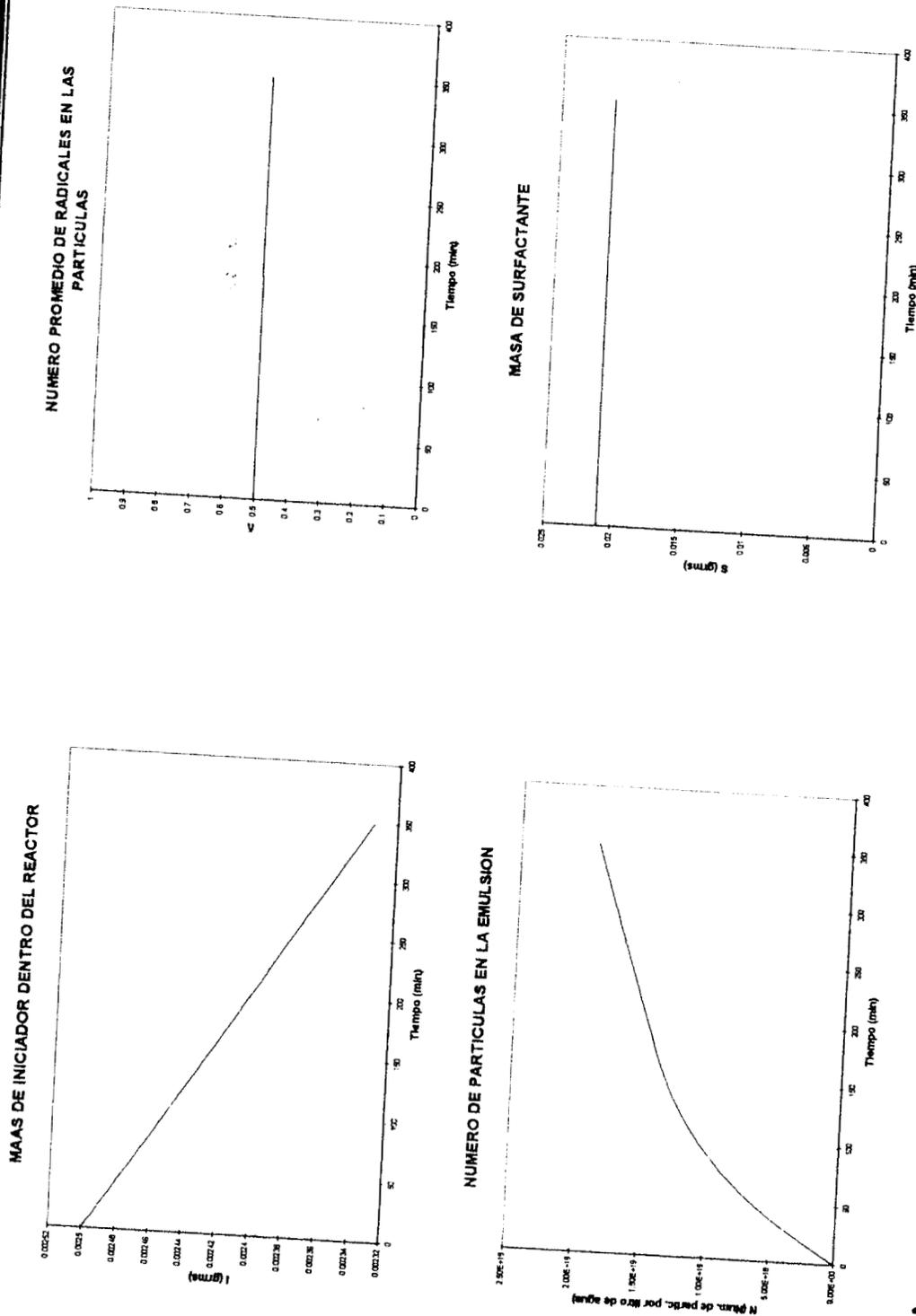


Figura 1.5.- Simulación de los Estados del Reactor de Copolimerización en Emulsión

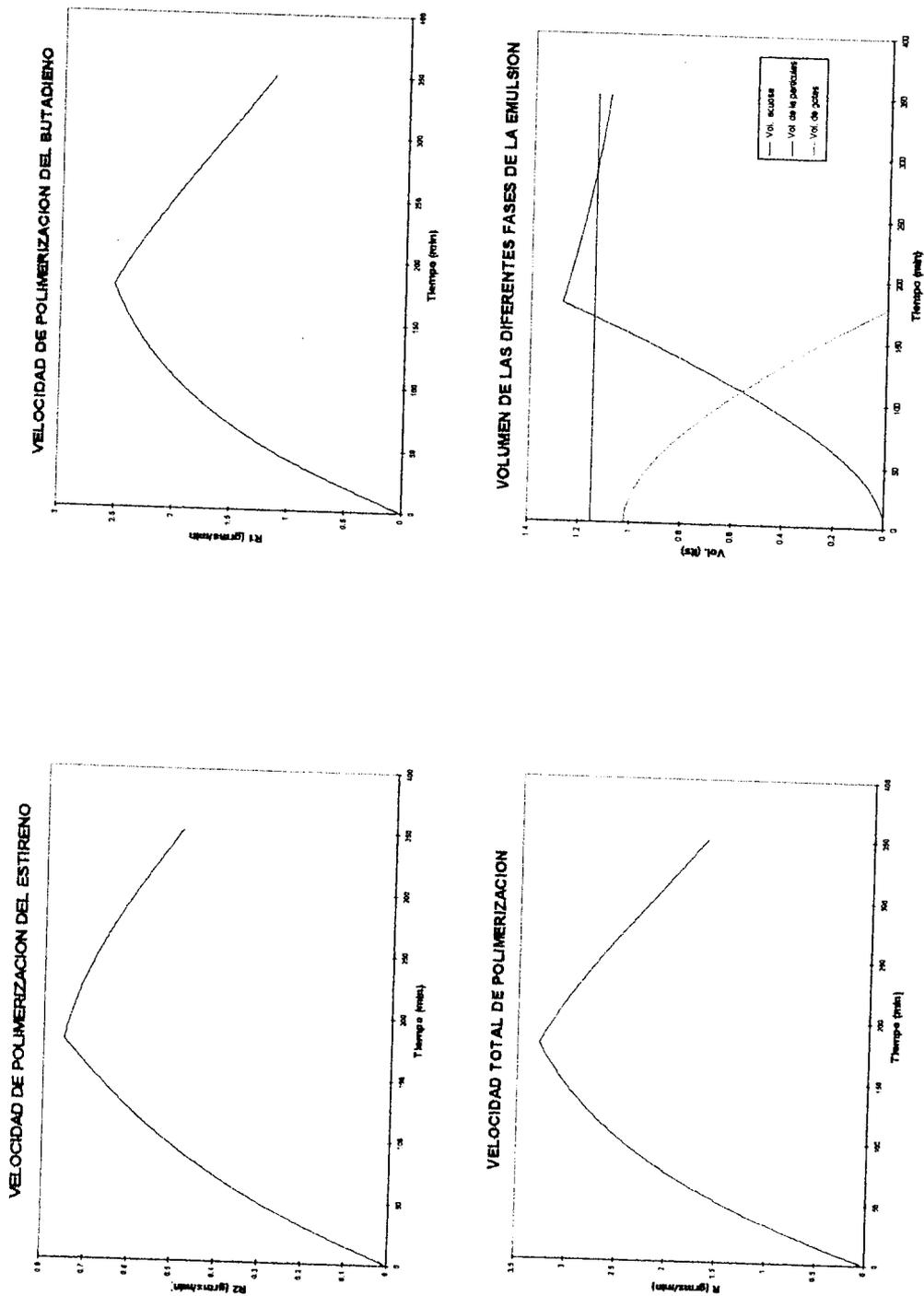


Figura 1.6.- Simulación de las Velocidades de Polimerización de Estireno y Butadieno

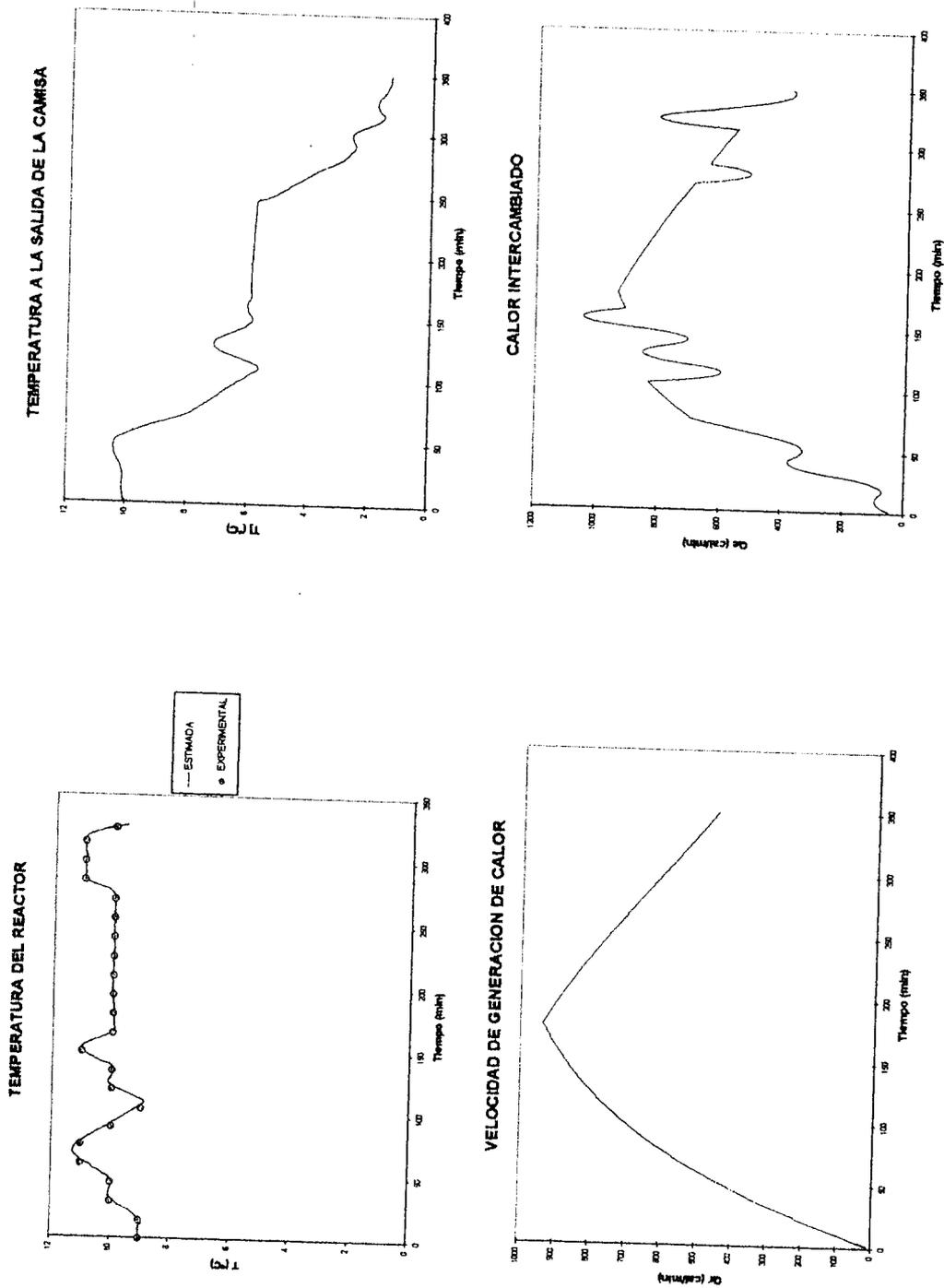


Figura 1.7.- Simulación de las Temperaturas y Velocidad de Generación de Calor y la capacidad de la Camisa de Remover el Calor

225998

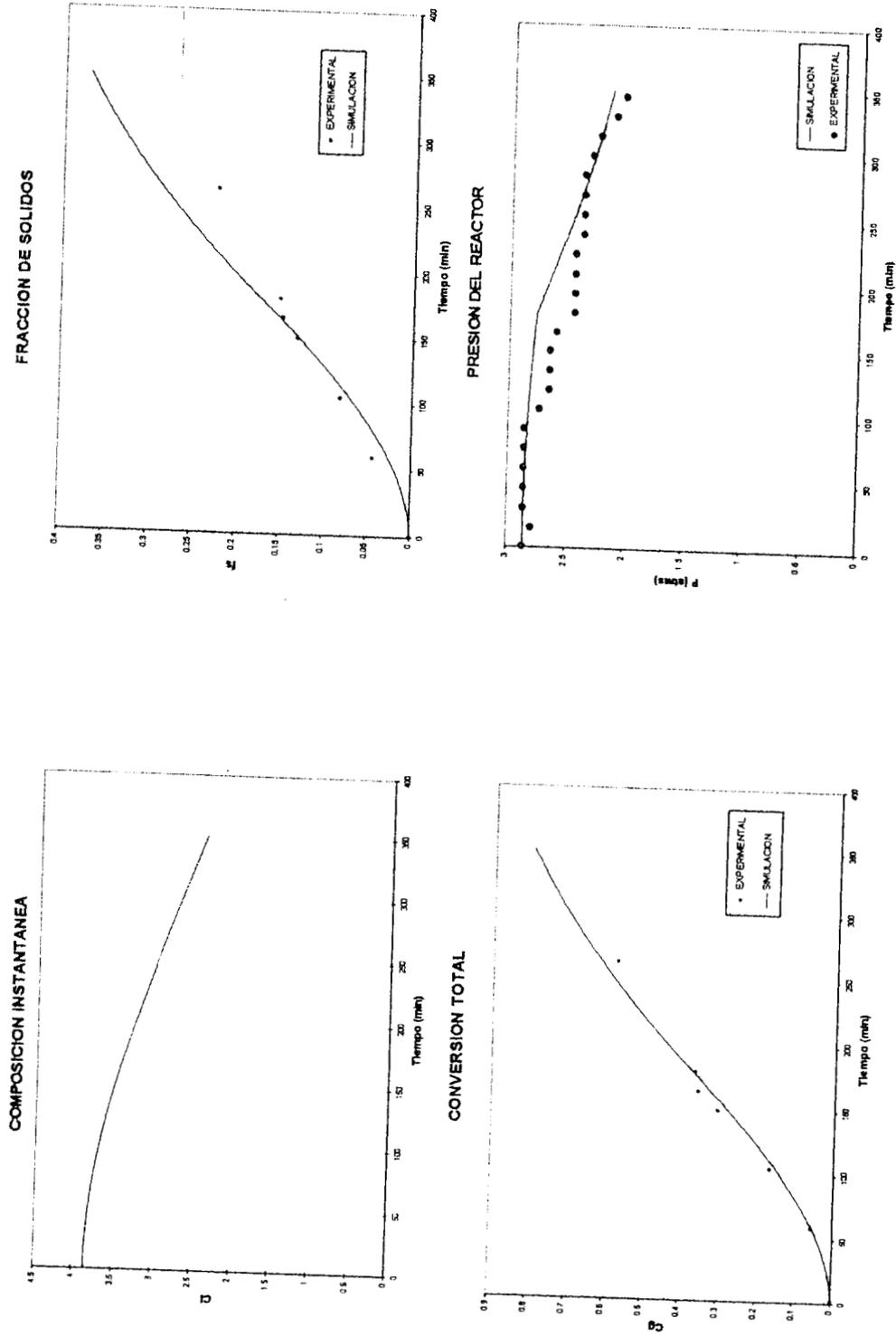


Figura 1.8.- Simulación de las Propiedades del Polímero y Presión Comparadas con Datos Experimentales

CAPITULO 2

“ESTIMACION DENSITO-CAROLIMETRICA EN UN REACTOR DE POLIMERIZACION BUTADIENO-ESTIRENO EN EMULSION”

Introducción

En este capítulo se presenta un estimador densito-calorimétrico para inferir en línea la velocidad de generación de calor, la fracción de sólidos, la composición instantánea y la conversión a partir de mediciones en línea de temperatura del reactor, temperatura de entrada y salida de la camisa, flujo del fluido refrigerante en la camisa y fracción de sólidos con la finalidad de inferir las variables básicas que reflejan el nivel de seguridad, la calidad y la capacidad de producción.

Al igual que el estimador baro-calorimétrico se piensa en un ambiente industrial, y el esquema se concibe para que el estimador sólo requiera de balances de materia y energía, para que no se requiera el modelado de la cinética de copolimerización en emulsión. En otras palabras se está planteando otra versión (densito-calorimétrico) del denominado estimador baro-calorimétrico.

2.1 Modelo Densito-Calorimétrico

En el capítulo 3 se desarrollo un modelo matemático de la copolimerización en emulsión de estireno con butadieno describiendo balances de materia, energía y el equilibrio termodinámica (equilibrio líquido - vapor) para inferir la composición instantánea y conversión total a partir de mediciones de temperaturas, flujos y presión, a este modelo se le denomino baro-calorimétrico (ver Capítulo 3).

En éste capítulo, proponemos no utilizar el parámetro cinético de partición que se necesita para la ecuación de Mayo-Lewis y tampoco utilizar la medición de presión, sino basarse en la medición de fracción de sólidos para estimar la composición instantánea y conversión total. Para tal efecto, volvemos a considerar a la velocidad total de polimerización $R (=R_1 + R_2)$, a la velocidad de generación de calor Q_g y al calor intercambiado Q_c como tres estados adicionales.

En el entendido de que se verificó que el modelo con éstos tres estados nuevos y sin siete estados del modelo completo (iniciador, polímero 2, agente de transferencia, agente oxidante, agente reductor, número de partículas, masa de surfactante) se desarrolla el modelo densito-calorimétrico.

BALANCES DE MATERIA

Las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la dinámica no lineal de las especies durante el proceso de la polimerización en emulsión estireno-butadieno, la masa total de monómeros (M), el monómero 1 (M_2), polímero 1 (P_1), la masa total (M_t) y agua (W), las cuales están dadas por;

El balance de masa de los monómeros (butadieno y estireno)

$$\dot{M} = -R + w_{Me} - w \frac{M}{M_t} \quad (2.1)$$

El balance de masa para el agua

$$\dot{W} = w_{wc} - w \frac{W}{M_t} \quad (2.2)$$

Balance de masa total

$$\dot{M}_t = w_c - w \quad (2.3)$$

El balance de masa de monómero 1 (butadieno)

$$\dot{M}_1 = -R_1 + w_{M1e} - w \frac{M_1}{M_t} \quad (2.4)$$

El balance de masa de polímero 1 (polibutadieno)

$$\dot{P}_1 = R_1 + w_{P1e} - w \frac{P_1}{M_t} \quad (2.5)$$

Donde R_1 es la velocidad de polimerización de butadieno y R_2 es la velocidad de polimerización de estireno y que no se pueden determinar aún con solamente los balances de masa. Además w_{ie} se refiere al flujo de entrada del componente i y w es el flujo total de salida.

Conociendo la evolución de los monómeros y la del monómero 1 se puede calcular la dinámica del monómero 2, mientras que la dinámica del polímero 2 la obtenemos con el balance de masa total.

BALANCE DE ENERGIA

Para el problema al que enfrentamos de la estimación densito-calorimétrico tenemos como datos la temperatura de entrada y salida de la camisa, el flujo másico del fluido refrigerante en la camisa, temperatura y fracción de sólidos. Modelos matemáticos para calorimetría son basados en balances de energía, y estos balances son definidos con los principios de conservación de la energía para el reactor y la camisa de enfriamiento y que fueron desarrollados en el capítulo anterior.

Balance de energía en el reactor

$$CT = Q_g - Q_c + w_{M1}C_{P1}(T_{M1e} - T) + w_{M2}C_{P2}(T_{M2e} - T) + w_w C_{Pw}(T_{We} - T) + TR_1(C_{P1} - C_{Pp1}) + TR_2(C_{P2} - C_{Pp2}) \quad (2.6)$$

Balance de energía en la chaqueta

$$T_j = [Q_c + w_j C_{Pj}(T_{je} - T_j)] C_j^{-1} \quad (2.7)$$

ESTADOS ADICIONALES

Con el modelo anterior no se detallan los fenómenos sobre la cinética quedando las tasas de polimerización (R), la velocidad de generación de calor (Q_g) y el calor intercambiado (Q_c) como incógnitas, para conocer la evolución de estas incógnitas adicionamos tres estados que nos describen la dinámica de la velocidad total de polimerización, el calor intercambiado y el mas importante estado calorimétrico el calor de reacción. Considerando que los estados adicionales cambian lentamente para fines de estimación.

La velocidad total de polimerización.

$$\dot{R} \approx 0 \quad (2.8)$$

Velocidad de generación de calor.

$$\dot{Q}_g \approx 0 \quad (2.9)$$

Calor intercambiado.

$$\dot{Q}_e \approx 0 \quad (2.10)$$

El modelo anterior describe la dinámica de la masa de monómeros (M), de la temperatura (T), de la masa de agua (W), de la masa total (M_t), de la masa de monómero 1 (M_1), la masa del polímero 1 (P_1) y la de los estados adicionales para la tasa total de polimerización (R), el calor de reacción (Q_g) y el calor intercambiado (Q_e).

La velocidad total de polimerización es

$$R = R_1 + R_2 \quad (2.11)$$

El calor generado por la reacción es

$$Q_g = \left(\frac{-\Delta H_1}{mn_1} \right) R_1 + \left(\frac{-\Delta H_2}{mn_2} \right) R_2 \quad (2.12)$$

El calor intercambiado es

$$Q_e = hA(T - T_j) \quad (2.13)$$

Donde $(-\Delta H_1)$ es el calor de polimerización del butadieno, $(-\Delta H_2)$ es el calor de polimerización del estireno, mn_1 es el peso molecular del butadieno y mn_2 es el peso molecular del estireno con la ayuda de las ecuaciones (2.11) y (2.12) podemos calcular las velocidades de polimerización del butadieno (R_1) y estireno (R_2).

PROPIEDADES A ESTIMAR

Con la dinámica de los estados y la evaluación de las velocidades de polimerización inferidas podemos calcular, la composición instantánea (C_1), la conversión global (C_g) y la fracción de sólidos (fs) del copolímero que son las variables que determinan la calidad del producto y la velocidad de producción del hule sintético.

$$C_1 = \frac{R_1}{R_2} \quad C_g = \frac{P_1 + P_2}{P_1 + P_2 + M} \quad fs = \frac{P_1 + P_2}{P_1 + P_2 + M + W}$$

2.2 Problema de Estimación para un Reactor por Lote de Polimerización

Consideremos un reactor por lote de polimerización en emulsión con dinámica no lineal

$$\dot{x} = f(x, u), \quad y = h(x), \quad x \in X, \quad u \in U, \quad y \in Y$$

$$x = [M, R, T, Q_g, T_j, Q_c, M_t, W, M_1, P_1]^T = [x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}]^T$$

La planta dinámica no lineal tiene diez estados (x), y tres mediciones de salida (y): donde la temperatura del sistema es igual al estado tres (x_3), la temperatura a la salida de la camisa es igual al estado cinco (x_5), mientras que la fracción de sólidos del reactor depende de la masa de monómeros, la masa total y la masa de agua (x_1, x_7, x_8). Hay dos entradas exógenas: la temperatura a la entrada de la camisa T_{je} y el flujo másico del fluido refrigerante en la camisa w_j . En notación compacta las ecuaciones del reactor de copolimerización en emulsión esta dada de la siguiente forma.

$$x = [M, R, T, Q_g, T_j, Q_c, M_t, W, M_1, P_1]^T \quad u = [T_{je}, w_j]^T \quad y = [fs, T, T_j]^T$$

El problema consiste en construir un estimador para generar una dinámica de los estados inferida que converge a la dinámica del reactor, y con estos estados inferidos poder conocer la composición instantánea y conversión usando mediciones en línea y sus derivadas temporales.

2.2.1 Propiedad de Estimabilidad

Primero debemos saber si la planta cumple con la propiedad de estimabilidad (Alvarez y López 1999), es decir, las condiciones de la definición 1 (Apéndice A2). Las mediciones en línea que se pueden realizar durante el proceso son fracción de sólidos (fs), temperatura del reactor (T) y temperatura de la camisa (T_j). A continuación se proponen los valores de los índices de observabilidad que se verifican a posteriori.

$$\{k_1(\text{Presion}), k_2(\text{Temperatura}), k_3(\text{Temperatura de camisa})\} = (2, 2, 2) \quad k = 6$$

Se cumple que los índices de observabilidad para cada medición son mayores que cero y el número de mediciones con sus derivadas temporales es menor que el número de estados ($k \leq n$). La dependencia de estas mediciones y sus derivadas temporales con los estados están dadas por.

Para la fracción de sólidos

$$y_1 = fs(M, M_t, W), \quad \dot{y}_1 = fs(R, M_t)$$

Para la temperatura del reactor

$$y_2 = T, \quad \dot{y}_2 = T(Q_g, Q_e, M_t)$$

Para la temperatura de la camisa

$$y_3 = T_j, \quad \dot{y}_3 = T(T_j, Q_e)$$

Sabemos que los pocos parámetros (ya que no se necesita los parámetros cinéticos y tampoco los parámetros del equilibrio termodinámico) que utilizamos son conocidos y dados en la literatura y las mediciones de salida son suaves funciones del tiempo el mapa de salida ϕ_1 (Apéndice A2) es construido por las mediciones de salida y sus derivadas temporales.

$$\phi_1(x, u) = [fs(x_1, x_7, x_8), g_{fs}(x_2, x_7), x_3, g_T(x_4, x_6, x_7), x_5, g_{Tj}(x_5, x_6)]^T$$

Donde ϕ_1 es un mapa no lineal y g denota la expresión de la velocidad de cambio de las mediciones de salida (fracción de sólidos, temperatura y temperatura de la camisa) que a continuación obtenemos:

$$g_{fs}(x_2, x_7) = \frac{\partial fs}{\partial M} f_1(x_2) = \frac{-1}{M_t} (-R)$$

La expresión de cambio de la temperatura es:

$$g_T(x_4, x_6, x_7) = f_3(x_4, x_6, x_7) = C^{-1} [Q_g - Q_e]$$

La expresión de cambio de la temperatura de la camisa es:

$$g_{Tj}(x_5, x_6) = f_5(x_5, x_6) = C_j^{-1} [Q_e + w_j c_{pj} (T_{je} - T_j)]$$

Mientras que el resto de los estados de la planta forman un mapa no observable del sistema.

$$\phi_{II}(x) = [x_7, x_8, x_9, x_{10}]^T$$

Y por lo tanto el mapa de estimabilidad esta comprendido por el mapa de salida y mapa no observable.

$$\phi_1(x, u) = [f_s(x_1, x_7, x_8), g_{fs}(x_2, x_7), x_3, g_T(x_4, x_6, x_7), x_5, g_{Tj}(x_5, x_6), x_7, x_8, x_9, x_{10}]^T$$

Calculamos el jacobiano del mapa de estimabilidad:

$$\phi(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_s}{\partial M} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial f_s}{\partial M_t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial g_{fs}}{\partial R} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial g_{fs}}{\partial M_t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial g_T}{\partial Q_g} & 0 & \frac{\partial g_T}{\partial Q_e} & \frac{\partial g_T}{\partial M_t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial g_{Tj}}{\partial T_j} & \frac{\partial g_{Tj}}{\partial Q_e} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La derivada parcial de la expresión de velocidad de cambio de la temperatura con respecto al calor de reacción es igual a la reciproca de la capacitancia térmica de la mezcla polimerica la cual es distinta de cero. Y sabemos que la fracción de sólidos cambia conforme los monómeros desaparecen durante la reacción, es decir, que la derivada parcial de la fracción de sólidos con respecto a la masa de los monómeros también es distinta de cero. Mientras que la derivada parcial de la expresión de velocidad de cambio de la temperatura de la camisa con respecto al calor intercambiado es igual a la reciproca de la capacitancia térmica de la camisa mas el cuerpo del reactor.

$$\frac{\partial g_T}{\partial Q_g} = \frac{1}{C} \neq 0$$

$$\frac{\partial g_{Tj}}{\partial Q_e} = \frac{1}{C_j} \neq 0$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial M} = \frac{-1}{M_t} \neq 0$$

$$\frac{\partial g_{fs}}{\partial R} = \frac{1}{M_t} \neq 0$$

El determinante de ϕ_x es

$$\det[\phi_x] = \frac{\partial f_s}{\partial M} \frac{\partial g_{fs}}{\partial R} \frac{\partial g_T}{\partial Q_g} \frac{\partial g_{Tj}}{\partial Q_e} = -\frac{1}{CC_j M_t^2} \neq 0$$

El sistema no es singular y por el cual el mapa $\phi(x)=[\phi_I, \phi_{II}]^T$ es trivialmente Rx-invertible (Robustamente invertible para x), la propiedad (i) de la definición 1 se cumple (ver Apéndice A2). Además el mapa

$$\varphi(x, u) = \left[\frac{\partial g_{fs}}{\partial x} f, \frac{\partial g_T}{\partial x} f, \frac{\partial g_{Tj}}{\partial x} f \right]^T$$

es L-continuo ya que esta constituido de funciones suaves y continuas, la propiedad (ii) de la definición 1 se cumple.

Las dinámicas de los estados no observables $[M_1, W, M_1, P_1]^T = [f_7, f_8, f_9, f_{10}]^T$

(iii) la dinámica no observable es RE-estable

Las tres propiedades de la definición 1 se cumplen, además $k < n$, entonces se dice que la planta es RE-detectable (Robustamente exponencialmente detectable) y por lo tanto, se puede reconstruir la dinámica de la planta real con las mediciones de salida. Basándose en éste modelo densito-calorimétrico cumple con la propiedad de estimabilidad (Alvarez y López 1999), estableciendo rigurosamente que la composición instantánea y conversión global son estimables.

2.2.2 Construcción y Sintonización del Estimador

A continuación se aplica el procedimiento sistemático de construcción y sintonización asociado a la técnica de la estimación geométrica robusta no lineal (Alvarez y López 1999).

Ahora el problema consiste en construir un estimador de estados (x) a partir de las mediciones de salida (y) para generar una dinámica de los estados inferida (χ) que converge a los estados del reactor (planta real) $\chi(t) \rightarrow x(t)$, y con estos estados inferidos poder conocer las variables de calidad del producto y velocidad de producción. Así pues el estimador tiene la forma:

$$\dot{\chi} = f[\chi, u(t), \rho] + G(\chi, s_0) [y(t) - h(\chi, \rho)], \quad \zeta = g(\chi, \rho)$$

Donde

$$G(\chi, s_0) = \Theta_I(\chi, u)K_0(s_0) \quad [\Theta_I, \Theta_{II}] = \phi_x^{-1}(\chi, u)K_0(s_0)$$

Donde χ es el estado estimado (contiene el estimado de R y Q_g y Q_e), ζ es el estimado robustamente convergente de las variables de interés. El estimador tiene una parte predictiva $f(\chi, u)$ (basada en el modelo) y otra parte correctiva $G(y - h)$ accionada por el error (y - h) medición-predicción. En la literatura de estimadores estocásticos (Kwakernak y Sivan 1972) a la parte correctiva se le denomina "innovación" porque contiene información contenida en las mediciones en línea y no en el modelo.

225998

La dimensión de Θ_I son las seis primeras columnas de ϕ_x^{-1} ($\dim \Theta_I = n \times k = 10 \times 6$) y la dimensión de Θ_{II} son las ultimas cuatro columnas de la matriz inversa ($\dim \Theta_{II} = n \times (n-k) = 10 \times 4$) mientras que la matriz de ganancia K_0 es de tres columnas ($\dim K_0 = k \times m = 6 \times 3$) y la dimensión del error manejado por las salidas es un vector ($\dim [y(x) - \psi(x)] = m \times 1 = 3 \times 1$)

$$\Theta_I(x, u) = \begin{bmatrix} -M_t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C & C_{pj}w_j & C_j \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{pj}w_j & C_j \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La parte correctiva del estimador proporcional que es accionada por el error de las salidas es $G(x, s_0) = \Theta_I(x, u)K_0(s_0)$ tiene un mapa no lineal observable Θ_I y una matriz que es la rapidez de convergencia del estimador.

$$G = \begin{bmatrix} -2\varepsilon_{fs}\omega_{fs}M_t & 0 & 0 \\ \omega_{fs}^2M_t & 0 & 0 \\ 0 & 2\varepsilon_T\omega_T & 0 \\ 0 & \omega_T^2C & 2\varepsilon_{Tj}\omega_{Tj}C_{pj}w_j + \omega_{Tj}^2C_j \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_{Tj}\omega_{Tj} \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_{Tj}\omega_{Tj}C_{pj}w_j + \omega_{Tj}^2C_j \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La dinámica de los estados estimados es descrita por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales tienen $f(x)$ es una parte predictiva y $G(x)[y(x) - \psi(x)]$ que es un corrector de estados manejado por el error de las salidas.

$$\dot{\hat{M}} = -\hat{R} + w_{Me} - w \frac{\hat{M}}{\hat{M}_t} - 2\varepsilon_{fs} \omega_{fs} M_t [y_{fs}(x) - \psi_{fs}(x)] \quad (2.14)$$

$$\hat{R} = \omega_{fs}^2 M_t [y_{fs}(x) - \psi_{fs}(x)] \quad (2.15)$$

$$\hat{T} = [\hat{Q}_g - Q_e] C^{-1} + 2\varepsilon_T \omega_T [y_T(x) - \psi_T(x)] \quad (2.16)$$

$$\hat{Q}_g = \omega_T^2 [y_T(x) - \psi_T(x)] + \{2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} (C_{pj} w_j) + \omega_T^2 C_j\} [y_{Tj}(x) - \psi_{Tj}(x)] \quad (2.17)$$

$$\hat{T}_j = [\hat{Q}_e + w_j C_{pj} (T_{jc} - T_j)] + 2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} [y_{Tj}(x) - \psi_{Tj}(x)] \quad (2.18)$$

$$\hat{Q}_e = \{2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} (C_{pj} w_j) + \omega_T^2 C_j\} [y_{Tj}(x) - \psi_{Tj}(x)] \quad (2.19)$$

$$\dot{\hat{M}}_t = w_e - w \quad (2.20)$$

$$\dot{W} = w_{we} - w \frac{W}{\hat{M}_t} \quad (2.21)$$

$$\dot{\hat{M}}_1 = -\hat{R}_1 + w_{M1e} - w \frac{\hat{M}_1}{\hat{M}_t} \quad (2.22)$$

$$\dot{\hat{P}}_1 = \hat{R}_1 + w_{P1e} - w \frac{\hat{P}_1}{\hat{M}_t} \quad (2.23)$$

CAPITULO 3

“ESTIMACION BARO-CAROLIMETRICA EN UN REACTOR DE POLIMERIZACION BUTADIENO-ESTIRENO EN EMULSION”

Introducción

El hule sintético un producto de gran importancia para muchas industrias como de la industria automotriz, del calzado, etc. La elaboración del hule sintético mediante la copolimerización de butadieno con estireno permite modificar las propiedades del polímero para obtener productos con requerimientos específicos y exigentes en grado o calidad. Por otro lado, a medida que las exigencias de desempeño del proceso atendiendo a criterios de seguridad, operabilidad, producción y calidad son más estrictas el problema de diseño, rediseño, operación, y control se hace más difícil.

En este trabajo se presenta un esquema de monitoreo en línea de velocidad de generación de calor, de fracción de sólidos, de composición instantánea y de conversión a partir de mediciones en línea de temperatura del reactor, temperatura de entrada y salida de la camisa, flujo del fluido refrigerante en la camisa y presión el sistema con la finalidad de monitorear las variables básicas que reflejan el nivel de seguridad, la calidad y la capacidad de producción.

Pensando en un ambiente industrial, el esquema se concibe para que el estimador sólo requiera de balances de materia, energía y una relación termodinámica simple (equilibrio líquido-vapor) y que no requiera del modelado de la parte más complicada: la cinética de copolimerización en emulsión. En otras palabras se está planteando una versión extendida (baro-calorimétrico) del denominado estimador calorimétrico (Asua (1989), Mckenna, T. F., G. Févotte 1996).

3.1 Modelo Baro-Calorimétrico

En el capítulo 1 se desarrolló un modelo matemático de la copolimerización en emulsión de estireno y butadieno describiendo los fenómenos físico químicos (Cinética) y de transporte (difusión de radicales) que ocurren durante la polimerización. Varios modelos de diferentes grados de detalle han sido presentados en la literatura para diferentes aspectos de sistemas de copolimerización en emulsión. Los modelos más detallados generalmente describen variables cinéticas, conversión y composición del copolímero, como también la distribución de peso molecular (MWD) y distribución de tamaño de partícula (PSD). En el otro extremo, los modelos únicamente describen variables cinéticas, conversión y composición del copolímero, sin considerar la distribución de tamaño de partícula o describiendo solamente un tamaño de partícula promedio.

En el método calorimétrico estándar (Asua (1989), Mckenna, T. F., G. Févotte 1996), se procede de la siguiente manera: se estima la generación total de calor y se utiliza la ecuación de Mayo-Lewis (requiriendo un parámetro cinético de partición) para generar una ecuación que relaciona R_1 (velocidad de polimerización del butadieno) con R_2 (velocidad de polimerización del estireno) y de ahí se determina la composición instantánea R_1/R_2 . En éste capítulo, proponemos no utilizar éste parámetro cinético de partición, sino basarse en la medición de presión para obtener lo mismo. Para tal efecto, consideramos a la velocidad total de polimerización $R (=R_1 + R_2)$, a la velocidad de generación de calor Q_g y al calor intercambiado Q_e como tres estados adicionales.

En el entendido de que se verificó que el modelo con éstos tres estados nuevos y sin siete estados del modelo completo (iniciador, polímero 2, agente de transferencia, agente oxidante, agente reductor, número de partículas, masa de surfactante) se desarrolla el modelo baro-calorimétrico.

BALANCES DE MATERIA

El proceso de la copolimerización de butadieno-estireno en emulsión tiene cinco principales ingredientes el monómero 1 (M_1), el monómero 2 (M_2), polímero 1 (P_1), polímero 2 (P_2) y agua (W), para conocer la evolución de estas especies necesitamos cinco ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la dinámica no lineal de las especies, con el principio de conservación de la materia obtenemos el balance de materia para cada ingrediente dentro del reactor.

El balance de masa de los monómeros (butadieno y estireno)

$$M = -R + w_{Me} - w \frac{M}{M_t} \quad (3.1)$$

El balance de masa para el agua

$$W = w_{wc} - w \frac{W}{M_t} \quad (3.2)$$

Balance de masa total

$$\dot{M}_t = w_e - w \quad (3.3)$$

El balance de masa de monómero 1 (butadieno)

$$\dot{M}_1 = -R_1 + w_{M1e} - w \frac{M_1}{M_t} \quad (3.4)$$

El balance de masa de polímero 1 (polibutadieno)

$$\dot{P}_1 = R_1 + w_{P1e} - w \frac{P_1}{M_t} \quad (3.5)$$

Donde R_1 es la velocidad de polimerización de butadieno y R_2 es la velocidad de polimerización de estireno y que no se pueden determinar aún con solamente los balances de masa. Además w_{ie} se refiere al flujo de entrada del componente i y w es el flujo total de salida.

Conociendo la evolución de los monómeros y la del monómero 1 se puede calcular la dinámica del monómero 2, mientras que la dinámica del polímero 2 la obtenemos con el balance de masa total.

BALANCE DE ENERGIA

Para el problema al que enfrentamos de la estimación baro-calorimétrica tenemos como datos la temperatura de entrada y salida de la chaqueta, el flujo másico del fluido refrigerante en la camisa, temperatura y presión del reactor. Modelos matemáticos para calorimetría son basados en balances de energía, y estos balances son definidos con los principios de conservación de la energía para el reactor y la camisa de enfriamiento y que fueron desarrollados en el capítulo anterior.

Balance de energía en el reactor

$$\begin{aligned} CT = & Q_g - Q_c + w_{M1}C_{P1}(T_{M1e} - T) + w_{M2}C_{P2}(T_{M2e} - T) + w_wC_{Pw}(T_{we} - T) \\ & + TR_1(C_{P1} - C_{Pp1}) + TR_2(C_{P2} - C_{Pp2}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Balance de energía en la chaqueta

$$(M_j \dot{C}_{Pj} T_j) = Q_c + w_j C_{Pj} (T_{je} - T_j) \quad (3.7)$$

ESTADOS ADICIONALES

Con el modelo anterior no se detallan los fenómenos sobre la cinética quedando las tasas de polimerización (R), la velocidad de generación de calor (Q_g) y el calor intercambiado (Q_e) como incógnitas, para conocer la evolución de estas incógnitas adicionamos tres estados que nos describen la dinámica de la velocidad total de polimerización, el calor intercambiado y el mas importante estado calorimétrico el calor de reacción. Considerando que los estados adicionales cambian lentamente para fines de estimación.

La velocidad total de polimerización.

$$\dot{R} \approx 0 \quad (3.8)$$

Velocidad de generación de calor.

$$\dot{Q}_g \approx 0 \quad (3.9)$$

Calor intercambiado.

$$\dot{Q}_e \approx 0 \quad (3.10)$$

El modelo anterior describe la dinámica de la masa de monómeros (M), de la temperatura (T), de la masa de agua (W), de la masa total (M_t), de la masa de monómero 1 (M_1), la masa del polímero 1 (P_1) y la de los estados adicionales para la tasa total de polimerización (R), el calor de reacción (Q_g) y el calor intercambiado (Q_e).

La velocidad total de polimerización es

$$R = R_1 + R_2 \quad (3.11)$$

El calor generado por la reacción es

$$Q_g = \left(\frac{-\Delta H_1}{mn_1} \right) R_1 + \left(\frac{-\Delta H_2}{mn_2} \right) R_2 \quad (3.12)$$

El calor intercambiado es

$$Q_e = hA(T - T_j) \quad (3.13)$$

Donde $(-\Delta H_1)$ es el calor de polimerización del butadieno, $(-\Delta H_2)$ es el calor de polimerización del estireno, mn_1 es el peso molecular del butadieno y mn_2 es el peso molecular del estireno con la ayuda de las ecuaciones (3.11) y (3.12) podemos calcular las tasas de polimerización del butadieno (R_1) y estireno (R_2).

EVALUACION DE LA PRESION

La presión en el sistema (reactor) es una variable de operación que puede ser medida y que es de gran utilidad a nivel operativo en planta, ya que puede dar información sobre el avance de la polimerización (reacción en el reactor) y también puede ser un indicador del nivel de seguridad que guarda el proceso.

Así pues, se considera que las fases presentes en el sistema se encuentran en equilibrio termodinámico, el requisito del equilibrio es que el potencial químico de cada componente sea el mismo en todas las fases. Considerando mezcla inmiscible la presión que ejerce una fase es igual a la presión que ejerce el vapor en el sistema como se menciona en el capítulo 1 (ecuación 1.66).

$$P_T = P_1^{\circ} \phi_{1,p} \exp(\phi_{p,p} + \chi_{p1} \phi_{p,p}^2) + P_2^{\circ} \phi_{2,p} \exp(\phi_{p,p} + \chi_{p2} \phi_{p,p}^2) \quad (3.14)$$

Donde $\phi_{i,p}$ es la fracción volumen del monómero i en la fase partículas de polímero, P_i° es al presión de vapor del componente i , $\phi_{p,p}$ es la fracción volumen del polímero en la fase partículas y χ_{pi} es el parámetro de Flory de interacción monómero i con polímero.

PROPIEDADES A ESTIMAR

Con la dinámica de los estados y la evaluación de las velocidades de polimerización, la composición instantánea (C_I), la conversión global (C_g) y la fracción de sólidos (fs) del copolímero son las variables que determinan la calidad del producto y la velocidad de producción del hule sintético.

$$C_I = \frac{R_1}{R_2} \quad C_g = \frac{P_1 + P_2}{P_1 + P_2 + M} \quad fs = \frac{P_1 + P_2}{P_1 + P_2 + M + W}$$

3.2 Problema de Estimación para un Reactor por Lote de Polimerización en Emulsión

Consideremos un reactor por lote de polimerización en emulsión con dinámica no lineal

$$\dot{x} = f(x, u), \quad y = h(x), \quad x \in X, \quad u \in U, \quad y \in Y$$

$$x = [M, R, T, Q_g, T_j, Q_c, M_t, W, M_1, P_1]^T = [x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{10}]$$

La planta dinámica no lineal tiene diez estados (x), y tres mediciones de salida (y): donde la temperatura del sistema es igual al estado tres (x_3), la temperatura a la salida de la camisa es igual al estado cinco (x_5), mientras que la presión del reactor depende de la masa de monómeros, la temperatura y la masa de monómero 1 (x_1, x_3, x_9). Hay dos entradas exógenas: la temperatura a la entrada de la camisa T_{je} y el flujo másico del fluido refrigerante en la camisa w_j . En notación compacta las ecuaciones del reactor de copolimerización en emulsión esta dada de la siguiente forma.

$$x = [M, R, T, Q_g, T_j, Q_c, M_t, W, M_1, P_1]^T \quad u = [T_{je}, w_j]^T \quad y = [P, T, T_j]^T$$

El problema consiste en construir un estimador para generar una dinámica de los estados inferida que converge a la dinámica del reactor, y con estos estados inferidos poder conocer las variables de calidad del producto usando mediciones en línea y sus derivadas temporales.

3.2.1 Propiedad de Estimabilidad

Primero debemos saber si la planta cumple con la propiedad de estimabilidad (Alvarez y López 1999), es decir, las condiciones de la definición 1 (Apéndice A2). Las mediciones en línea que se pueden realizar durante el proceso son presión del reactor (P), temperatura del reactor (T) y temperatura de la camisa (T_j). A continuación se proponen los valores de los índices de observabilidad que se verifican a posteriori.

$$\{k_1(\text{Presion}), k_2(\text{Temperatura}), k_3(\text{Temperatura de camisa})\} = (2,2,2) \quad k = 6$$

Se cumple que los índices de observabilidad para cada medición son mayores que cero y el número de mediciones con sus derivadas temporales es menor que el número de estados ($k \leq n$). La dependencia de estas mediciones y sus derivadas temporales con los estados están dadas por.

Para la presión

$$y_1 = P(M, T, M_1), \quad \dot{y}_1 = P(M, R, T, Q_g, Q_c, M_t, M_1)$$

Para la temperatura del reactor

$$y_2 = T, \quad \dot{y}_2 = \ddagger(Q_g, Q_e, M_1)$$

Para la temperatura de la camisa

$$y_3 = T_j, \quad \dot{y}_3 = \ddagger(T_j, Q_e)$$

Sabemos que los parámetros que utilizamos son conocidos y dados en la literatura y las mediciones de salida son suaves funciones del tiempo el mapa de salida ϕ_I (Apéndice A2) es construido por las mediciones de salida y sus derivadas temporales.

$$\phi_I(x, u) = [P(x_1, x_3, x_9), g_p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_6, x_7, x_9), x_3, g_T(x_4, x_6, x_7), x_5, g_{Tj}(x_5, x_6)]^T$$

Donde ϕ_I es un mapa no lineal y g denota la expresión de la velocidad de cambio de las mediciones de salida (presión, temperatura y temperatura de la camisa) que a continuación obtenemos:

$$\begin{aligned} g_{fs}(x_1, x_2, x_3, x_4, x_6, x_7, x_9) &= \frac{\partial P}{\partial M} f_1(x_1, x_2, x_3, x_9) + \frac{\partial P}{\partial T} f_3(x_1, x_2, x_3, x_4, x_6, x_7, x_9) \\ &+ \frac{\partial P}{\partial M_1} f_9(x_1, x_2, x_3, x_4, x_6, x_7, x_9) \end{aligned}$$

La expresión de cambio de la temperatura es:

$$g_T(x_4, x_6, x_7) = f_3(x_4, x_6, x_7) = C^{-1}[Q_g - Q_e]$$

La expresión de cambio de la temperatura de la camisa es:

$$g_{Tj}(x_5, x_6) = f_5(x_5, x_6) = C_j^{-1}[Q_e + w_j c_{pj}(T_{je} - T_j)]$$

Mientras que el resto de los estados de la planta forman un mapa no observable del sistema.

$$\phi_{II}(x) = [x_7, x_8, x_9, x_{10}]^T.$$

Y por lo tanto el mapa de estimabilidad esta comprendido por el mapa de salida y mapa no observable.

$$\phi_I(x, u) = [P(x_1, x_3, x_9), g_p(x_1, x_2, x_3, x_9), x_3, g_T(x_4, x_6, x_7), x_5, g_{Tj}(x_5, x_6), x_7, x_8, x_9, x_{10})]^T$$

Calculamos el jacobiano del mapa de estimabilidad:

$$\phi(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial P}{\partial M} & 0 & \frac{\partial P}{\partial T} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial P}{\partial M_1} & 0 \\ \frac{\partial g_p}{\partial M} & \frac{\partial g_p}{\partial R} & \frac{\partial g_p}{\partial T} & \frac{\partial g_p}{\partial Q_g} & 0 & \frac{\partial g_p}{\partial Q_c} & \frac{\partial g_p}{\partial M_t} & 0 & \frac{\partial g_p}{\partial M_1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial g_T}{\partial Q_g} & 0 & \frac{\partial g_T}{\partial Q_c} & \frac{\partial g_T}{\partial M_t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial g_{Tj}}{\partial T_j} & \frac{\partial g_{Tj}}{\partial Q_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La derivada parcial de la expresión de velocidad de cambio de la temperatura con respecto al calor de reacción es igual a la reciproca de la capacitancia térmica de la mezcla polimerica la cual es distinta de cero. Y sabemos que la presión cambia conforme los monómeros desaparecen durante la reacción, es decir, que la derivada parcial de la presión con respecto a la masa de los monómeros también es distinta de cero. Mientras que la derivada parcial de la expresión de velocidad de cambio de la temperatura de la camisa con respecto al calor intercambiado es igual a la reciproca de la capacitancia térmica de la camisa mas el cuerpo del reactor.

$$\frac{\partial g_T}{\partial Q_g} = \frac{1}{C} \neq 0 \qquad \frac{\partial g_{Tj}}{\partial Q_c} = \frac{1}{C_j} \neq 0$$

El determinante de ϕ_x es

$$\det[\phi_x] = \frac{\partial P}{\partial M} \frac{\partial g_p}{\partial R} \frac{\partial g_T}{\partial Q_g} \frac{\partial g_{Tj}}{\partial Q_c} = \frac{1}{CC_j} \frac{\partial P}{\partial M} \frac{\partial g_p}{\partial R} \neq 0$$

El sistema no es singular y por el cual el mapa $\phi(x) = [\phi_I, \phi_{II}]^T$ es trivialmente Rx-invertible (Robustamente invertible para x), la propiedad (i) de la definición 1 se cumple. Además el mapa

$$\varphi(x, u) = \left[\frac{\partial g_p}{\partial x} f, \frac{\partial g_T}{\partial x} f, \frac{\partial g_{Tj}}{\partial x} f \right]^T$$

es L-continuo ya que esta constituido de funciones suaves y continuas, la propiedad (ii) de la definición 1 se cumple.

Las dinámicas de los estados no observables $[\dot{M}_1, W, \dot{M}_1, \dot{P}_1]^T = [f_7, f_8, f_9, f_{10}]^T$

(iii) la dinámica no observable es RE-estable

225998

Las tres propiedades de la definición 1 se cumplen, además $k < n$, entonces se dice que la planta es RE-detectable (Robustamente exponencialmente detectable) y por lo tanto, se puede reconstruir la dinámica de la planta real con las mediciones de salida.

3.2.2 Construcción y Sintonización del Estimador

Basándose en éste modelo baro-calorimétrico, se verificó que todas las trayectorias prácticamente factibles (es decir modos de evolución) cumplen con la propiedad de estimabilidad (Alvarez y López 1999), estableciendo rigurosamente que la composición instantánea y conversión global son estimables. Hecho esto, se aplica el procedimiento sistemático de construcción y sintonización asociado a la técnica de la estimación geométrica robusta no lineal (Alvarez y López 1999).

Ahora el problema consiste en construir un estimador de estados (x) a partir de las mediciones de salida (y) para generar una dinámica de los estados inferida (χ) que converga a los estados del reactor (planta real) $\chi(t) \rightarrow x(t)$, y con estos estados inferidos poder conocer las variables de calidad del producto como composición instantánea y conversión global.

Del Apéndice A2 el estimador de estados para un reactor por lote de polimerización en emulsión es el siguiente donde no existen entradas al reactor:

$$\dot{\chi} = f[\chi, u(t), \rho] + G(\chi, s_0) [y(t) - h(\chi, \rho)], \quad \zeta = g(\chi, \rho)$$

Donde

$$G(\chi, s_0) = \Theta_I(\chi, u)K_0(s_0) \quad [\Theta_I, \Theta_{II}] = \Phi_x^{-1}(\chi, u)K_0(s_0)$$

Donde χ es el estado estimado (contiene el estimado de R y Q_g y Q_c), ζ es el estimado robustamente convergente de las variables de interés. El estimador tiene una parte predictiva $f(\chi, u)$ (basada en el modelo) y otra parte correctiva $G(y - h)$ accionada por el error ($y - h$) medición-predicción. En la literatura de estimadores estocásticos (Kwakernak y Sivan 1972) a la parte correctiva se le denomina "innovación" porque contiene información contenida en las mediciones en línea y no en el modelo.

La matriz de ganancia K_o de bloque diagonal es la rapidez con que el estimador de acción proporcional tienda a la dinámica real del reactor de polimerización, y tiene la siguiente forma parametrizada según (Alvarez, 1996).

$$K_o(s_o) = \text{bd} \left[(S_o k_{11}^o, S_o^2 k_{21}^o)^T, (S_o k_{12}^o, S_o^2 k_{22}^o)^T, (S_o k_{13}^o, S_o^2 k_{23}^o)^T \right] \quad S_o > 0$$

Obtenemos los valores de los elementos que componen esta matriz de ganancia (ver Apéndice A2). Estos elementos de la matriz de ganancias pueden ser escritas en términos de la frecuencia característica y factores de amortiguamiento (ω y ϵ respectivamente) de cada salida.

(Presión)	(temperatura del reactor)	(temperatura de la camisa)
$S_o k_{11}^o = 2\epsilon_p \omega_p$	$S_o k_{12}^o = 2\epsilon_T \omega_T$	$S_o k_{13}^o = 2\epsilon_{Tj} \omega_{Tj}$
$S_o^2 k_{21}^o = \omega_p^2$	$S_o^2 k_{22}^o = \omega_T^2$	$S_o^2 k_{23}^o = \omega_{Tj}^2$

Si se conocen o determinan las frecuencias características y factores de amortiguamiento queda el parámetro S_o como un "botón" de sintonización del estimador, el cual es un parámetro para la velocidad de convergencia del mismo estimador.

Para encontrar la inversa de la matriz ϕ_x que contiene un sistema de diez ecuaciones. Esta matriz la podemos expresar como un sistema algebraico $\tilde{z} = \phi_x \tilde{x}$ que contiene \tilde{z} como un vector de datos y a \tilde{x} como un vector de incógnitas que determina la inversa del jacobiano, de las cuales seis incógnitas son iguales a seis datos, por ejemplo de la matriz ϕ_x sabemos que $\tilde{z}_3 = \tilde{x}_3$. Y las restantes cuatro incógnitas salen resolviendo un sistema de cuatro ecuaciones algebraicas lineales.

$$\phi_x^{-1}(x, u) = \begin{bmatrix} a & 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 \\ d & e & f & g & h & i & j & 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C & C_{pj} w_j & C_j & (Q_g - Q_c) M_t^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{pj} w_j & C_j & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La dimensión de Θ_I son las seis primeras columnas de ϕ_x^{-1} ($\dim \Theta_I = n \times k = 10 \times 6$) y la dimensión de Θ_{II} son las últimas cuatro columnas de la matriz inversa ($\dim \Theta_{II} = n \times (n-k) = 10 \times 4$) mientras que la matriz de ganancia K_o es de tres columnas ($\dim K_o = k \times m = 6 \times 3$) y la dimensión del error manejado por las salidas es un vector ($\dim [y(x) - \psi(x)] = m \times 1 = 3 \times 1$)

Donde los términos de matriz inversa del mapa de estimabilidad son:

$$a = \frac{1}{\partial P / \partial M}$$

$$b = -\frac{\partial P / \partial T}{\partial P / \partial M}$$

$$c = -\frac{\partial P / \partial M_1}{\partial P / \partial M}$$

$$d = -\frac{1}{\partial P / \partial M} \frac{\partial g_p / \partial M}{\partial g_p / \partial R}$$

$$e = \frac{1}{\partial g_p / \partial R}$$

$$f = \frac{\partial P / \partial T \frac{\partial g_p}{\partial M} - \partial P / \partial M \frac{\partial g_p}{\partial T}}{\partial P / \partial M \frac{\partial g_p}{\partial R}}$$

$$g = -C \frac{\partial g_p / \partial Q_g}{\partial g_p / \partial R}$$

$$h = -w_j C_{pj} \frac{\left(\partial g_p / \partial Q_g + \partial g_p / \partial Q_e \right)}{\partial g_p / \partial R}$$

$$i = -C_j \frac{\left(\partial g_p / \partial Q_g + \partial g_p / \partial Q_e \right)}{\partial g_p / \partial R}$$

$$j = \frac{C \left(\partial g_p / \partial Q_g \frac{\partial g_T}{\partial M_t} \right) - \partial g_p / \partial M_t}{\partial g_p / \partial R}$$

$$k = \frac{\partial P / \partial M_1 \frac{\partial g_p}{\partial M} - \partial P / \partial M \frac{\partial g_p}{\partial M_1}}{\partial P / \partial M \frac{\partial g_p}{\partial R}}$$

El mapa Θ_1 es:

$$\Theta_1(x, u) = \begin{bmatrix} a & 0 & b & 0 & 0 & 0 \\ d & e & f & g & h & i \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C & C_{pj}w_j & C_j \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{pj}w_j & C_j \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La dinámica de los estados estimados es descrita por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales tienen $f(\chi)$ es una parte predictiva y $G(\chi)[y(x) - \psi(\chi)]$ que es un mapa no lineal que contiene la matriz de ganancia y además es un corrector de estados manejado por el error de las salidas.

$$G = \begin{bmatrix} 2\varepsilon_p \omega_p a & 2\varepsilon_T \omega_T b & 0 \\ 2\varepsilon_p \omega_p d + \omega_p^2 e & 2\varepsilon_T \omega_T f + \omega_T^2 g & 2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} h + \omega_{Tj}^2 i \\ 0 & 2\varepsilon_T \omega_T & 0 \\ 0 & \omega_T^2 C & 2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} C_{pj} w_j + \omega_{Tj}^2 C_j \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} C_{pj} w_j + \omega_{Tj}^2 C_j \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La dinámica de estados inferidos

$$\hat{M} = -\hat{R} + w_{Me} - w \frac{\hat{M}}{\hat{M}_1} + 2\varepsilon_p \omega_p a [y_p(x) - \psi_p(x)] + 2\varepsilon_T \omega_T b [y_T(x) - \psi_T(x)] \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \hat{R} = & \{2\varepsilon_p \omega_p d + \omega_p^2 e\} [y_p(x) - \psi_p(x)] + \\ & \{2\varepsilon_T \omega_T f + \omega_T^2 g\} [y_T(x) - \psi_T(x)] + \\ & \{2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} h + \omega_{Tj}^2 i\} [y_{Tj}(x) - \psi_{Tj}(x)] \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\hat{T} = [\hat{Q}_g - Q_c] C^{-1} + 2\varepsilon_T \omega_T [y_T(x) - \psi_T(x)] \quad (3.17)$$

$$\hat{Q}_g = \omega_T^2 [y_T(x) - \psi_T(x)] + \{2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} (C_{pj} w_j) + \omega_T^2 C_j\} [y_{Tj}(x) - \psi_{Tj}(x)] \quad (3.18)$$

$$\hat{T}_j = [\hat{Q}_c + w_j C_{pj} (T_{je} - T_j)] + 2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} [y_{Tj}(x) - \psi_{Tj}(x)] \quad (3.19)$$

$$\hat{Q}_c = \{2\varepsilon_{Tj} \omega_{Tj} (C_{pj} w_j) + \omega_T^2 C_j\} [y_{Tj}(x) - \psi_{Tj}(x)] \quad (3.20)$$

$$\hat{M}_1 = w_c - w \quad (3.21)$$

$$\hat{W} = w_{we} - w \frac{\hat{W}}{\hat{M}_1} \quad (3.22)$$

$$\hat{M}_1 = -\hat{R}_1 + w_{M1e} - w \frac{\hat{M}_1}{\hat{M}_1} \quad (3.23)$$

$$\hat{P}_1 = \hat{R}_1 + w_{P1e} - w \frac{\hat{P}_1}{\hat{M}_1} \quad (3.24)$$

CAPITULO 4

“DESEMPEÑO DEL ESTIMADOR DENSITO-CAROLIMETRICA”

Introducción:

Después de construir el esquema densito-calorimétrico el cual se aplica a un reactor experimental por lote para la copolimerización estireno-butadieno en emulsión. Ya sintonizado el estimador, en este capítulo observaremos el funcionamiento robusto del esquema de monitoreo densito-calorimétrico, afectando la velocidad de convergencia. Se del estimador para corroborar el desempeño y determinar cual es el valor apropiado del parámetro de convergencia, el cual es un “botón” de sintonización.

Además de ajustar la velocidad de convergencia, observaremos el funcionamiento del estimador perturbándolo en las condiciones iniciales de la operación del reactor.

Con relación al funcionamiento robusto, se corroboró que la heurística “el estimador diez veces más rápido que la planta” funciona. Una vez sintonizado dicho valor, el estimador funcionó sin problema para todas las corridas experimentales y simuladas.

4.1 Funcionamiento del Estimador

Experimentación

Para observar el funcionamiento robusto del Estimador-P se probó en un reactor por lote escala laboratorio (laboratorio de CID-Resistol, Lerma, Edo. de México) a 10°C para la copolimerización estireno-butadieno en emulsión en condiciones que emulan la operación industrial para el proceso de la producción del hule sintético, con la siguiente carga: 735grms de butadieno, 265grms de estireno y 1150grms de agua, tomando como datos del experimento la temperatura de entrada y salida de la chaqueta, el flujo másico del fluido refrigerante en la camisa, así como de la temperatura y la presión del reactor como se muestra en la figura 4.1.

Las mediciones de temperatura, flujos y fracción de sólidos se alimentaron en línea al estimador para inferir las variables que determinan la calidad del producto. La fracción de sólidos se midió fuera de línea para efectos de comparación. Para probar al estimador, una vez iniciada la polimerización se adicionó un pulso de iniciador en tiempo $t = 200$ min.

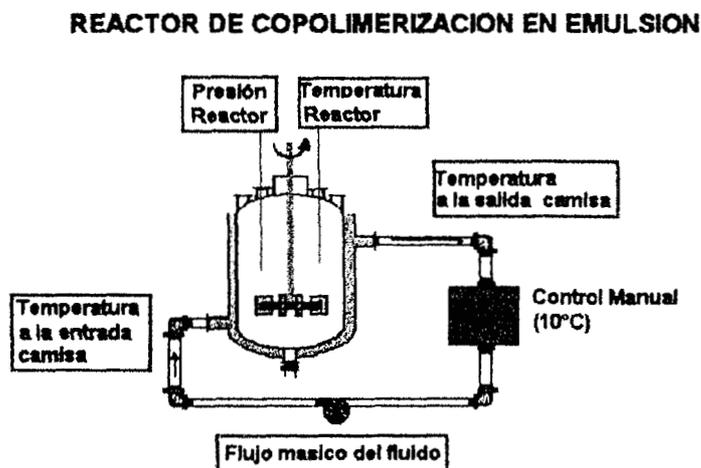


Figura 4.1.- Esquema del reactor por lote de polimerización en emulsión Experimental (CID Resistol, Lerma, Edo. De México)

De lo anterior se proponen las condiciones iniciales para el estimador iguales a las condiciones iniciales del experimento.

ESTADO DEL ESTIMADOR	CONDICION INICIAL DEL ESTIMADOR
Masa total de monómeros	1000 grms.
Velocidad total de polimerización	0.0 grms/min
Temperatura del reactor	9 °C
Velocidad de generación de calor	0.0 cal/min
Temperatura a la salida de la camisa	10 °C
Calor intercambiado	0.0 cal/min
Masa total	2150 grms
Masa de agua	1150 grms
Masa de monómero 1	735 grms
Masa de polímero 1	0.0 grms

Tabla 4.1: Condiciones nominales de operación el estimador-P

Se encontraron que los tiempos de asentamiento para la fracción de sólidos es de 100 min. La temperatura del reactor es 67 min. y la temperatura a la salida de la camisa 112 min. Mientras para los factores de amortiguamiento de cada salida es recomendable 0.71 teniendo un valor del parámetro $S_o = 10$. Que se muestran a continuación.

$$[\tau_{fs}, \tau_T, \tau_{Tj}] = [100, 67, 67] \quad [\xi_{fs}, \xi_T, \xi_{Tj}] = [0.71, 0.71, 0.71]$$

Donde para una dinámica de segundo orden la frecuencia característica para la fracción de sólidos, temperatura y temperatura de la camisa están dadas por:

$$\omega_{fs} = \frac{4}{\xi_{fs} \tau_{fs}} \quad \omega_T = \frac{4}{\xi_T \tau_T} \quad \omega_{Tj} = \frac{4}{\xi_{Tj} \tau_{Tj}}$$

Desempeño del estimador

En la figura 4.1 se muestran el desempeño del estimador obteniendo las evoluciones de la temperatura del reactor y a la salida de la camisa medidas del experimento con las mismas temperaturas inferidas, en el entendido de que estas gráficas son para verificar que la predicción de temperatura del sistema predicha básicamente coincide con la real (medida del experimento): la convergencia se alcanza en 5 minutos. La gráfica de la temperatura de la entrada de la camisa también se muestra en la figura 4.1 y esta se alimenta al estimador como una entrada para el funcionamiento del esquema densito-calorimétrico.

En la figura 4.2 se observan las variables inferidas de interés para determinar la calidad del hule y los tiempos de producción, se muestra la fracción de sólidos estimada la cual coincide sobre la real en poco tiempo (4 minutos), y además, se muestra la gráfica de la conversión total estimada comparada con la obtenida del experimento y la gráfica de composición instantánea inferida. En la gráfica donde se muestra el estimado de la velocidad de polimerización, se detecta el crecimiento inducido por la inyección súbita de iniciador (200 min.), y que luego sigue su desaceleración debido a que se consume el iniciador adicionado tardíamente, es decir el estimador “reacciona” a los cambios realizados en el sistema.

Es importante conocer otros estados del reactor para determinar la seguridad que guarda el proceso como la velocidad de generación de calor y la capacidad de poder remover el calor generado por la reacción para evitar disparos térmicos debido principalmente al aumento de la temperatura. En la figura 4.3 se observan los estimados de la velocidad de generación de calor y el calor intercambiado con la camisa. Como se requiere un control de la temperatura de 10°C de las gráficas observamos que no están alejadas el calor intercambiado con el calor generado podemos concluir que la camisa tiene la capacidad de remover el calor generado para mantener la temperatura del sistema requerida.

Las velocidades de inserción de las moléculas de butadieno y estireno en la cadena polimérica se muestran en la figura 4.3 detectando el efecto ocasionado por la inyección del iniciador y que luego sigue su desaceleración. En la figura 4.4 se muestran los estimados de la masa de butadieno, la masa de estireno y la masa de los polímeros formados por la reacción se detecta como la masa de cualquier componente tiende a ser una constante (como si la reacción terminara) y luego sigue el consumo de los monómeros o producción del polímero debido a la inyección del iniciador.

El buen funcionamiento del estimador densito-calorimétrico no lineal se concluye basándose en que no se utilizó modelo cinético, ni del equilibrio termodinámico y con valores de propiedades físicas, densidades capacidades calorífica y calores de polimerización tomadas de la literatura.

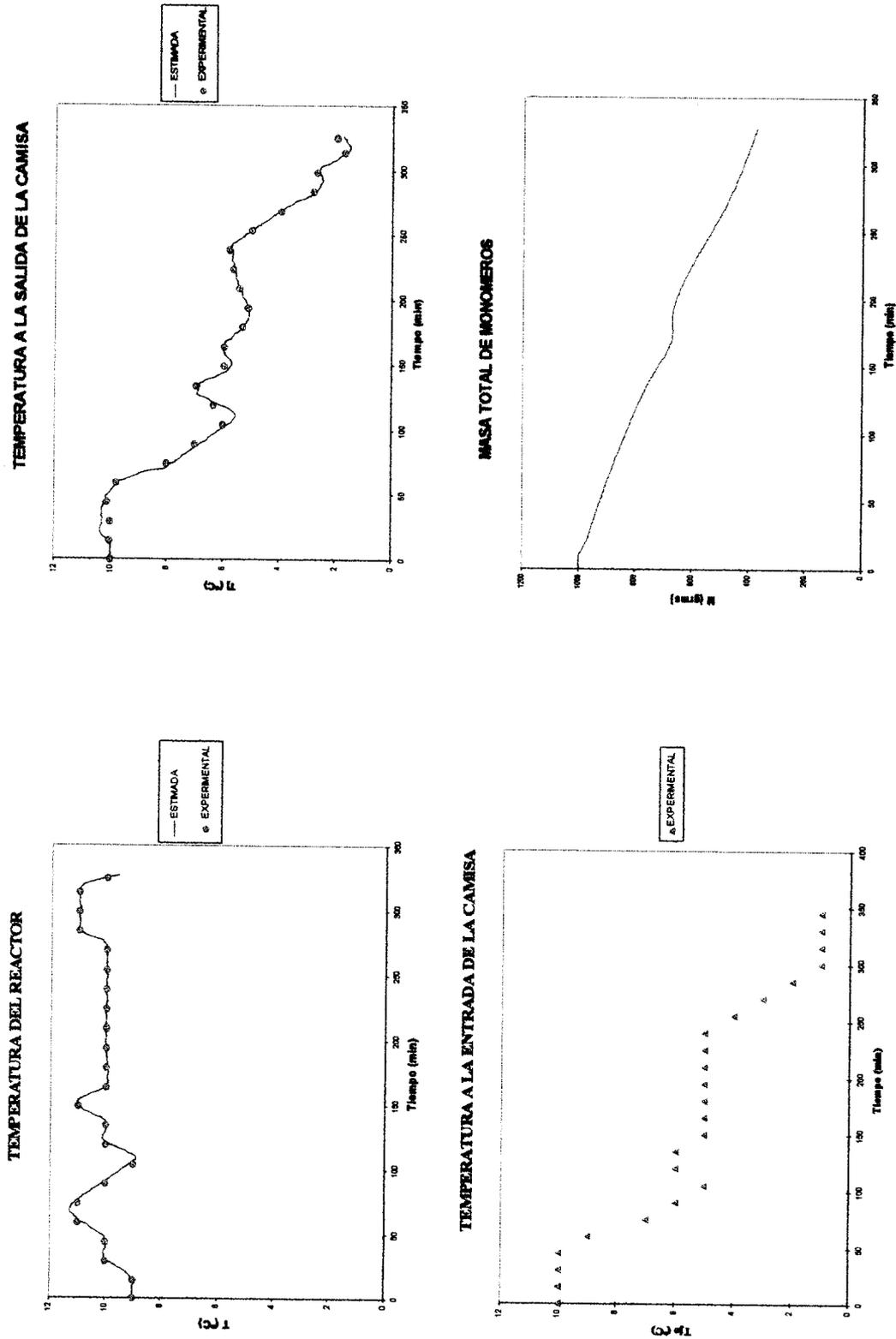


Figura 4.1.- Estimación y Medición de las Temperaturas del Reactor a la Entrada y Salida de la Camisa, $So = 10$

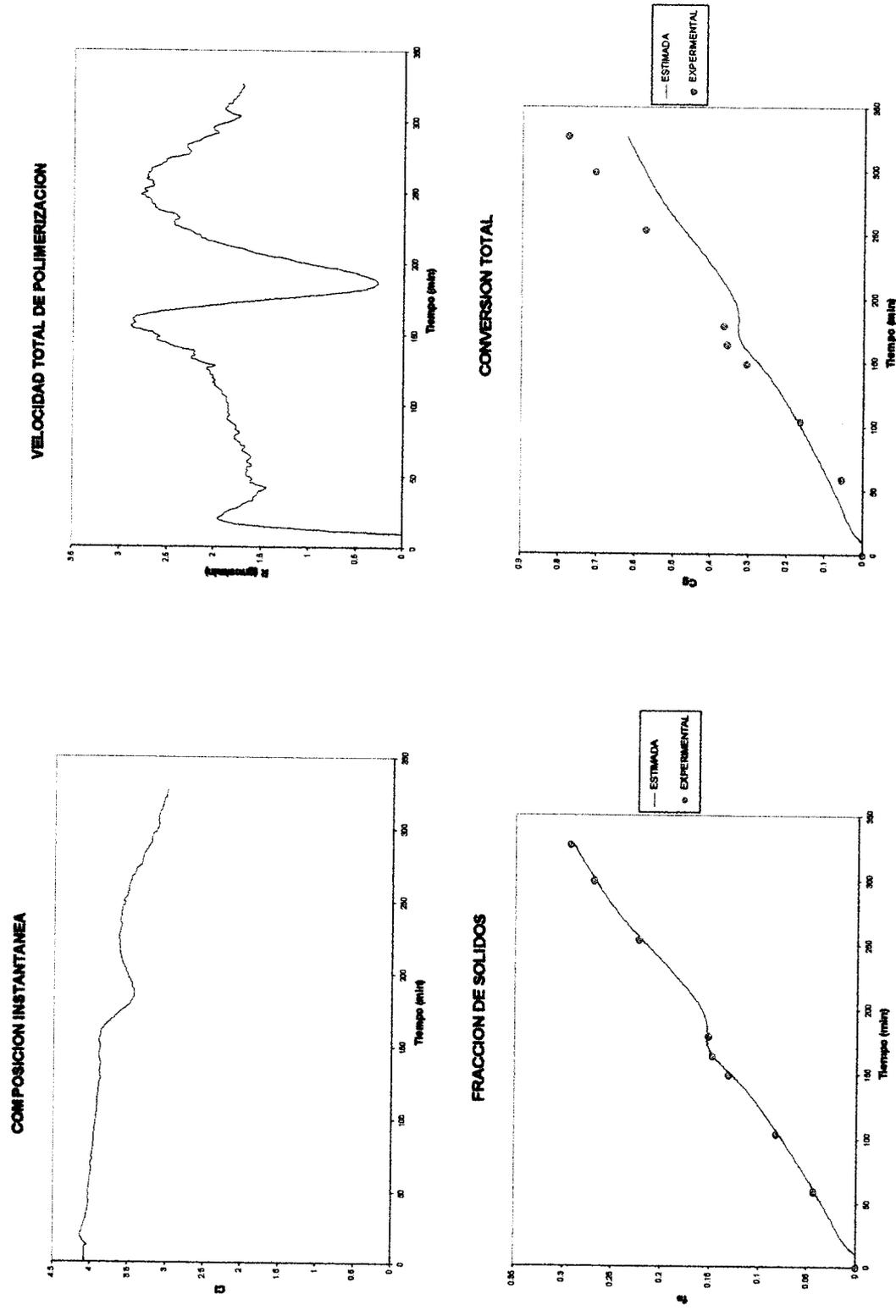


Figura 4.2.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir la Calidad del Hule Sintético y Velocidad de Producción, $S_0 = 10$

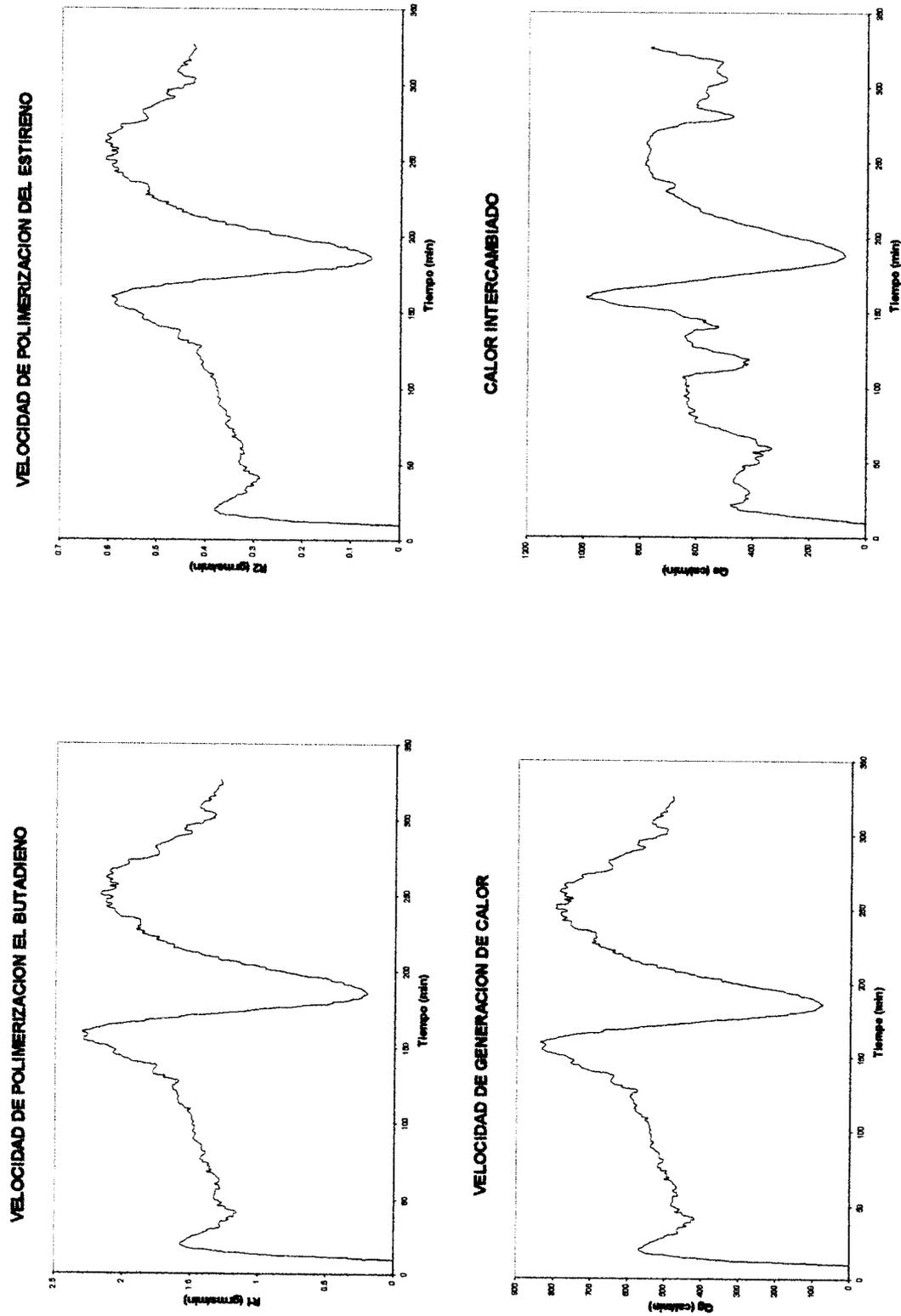


Figura 4.3.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir las Velocidades de Polimerización y Generación de Calor, $S_0 = 10$

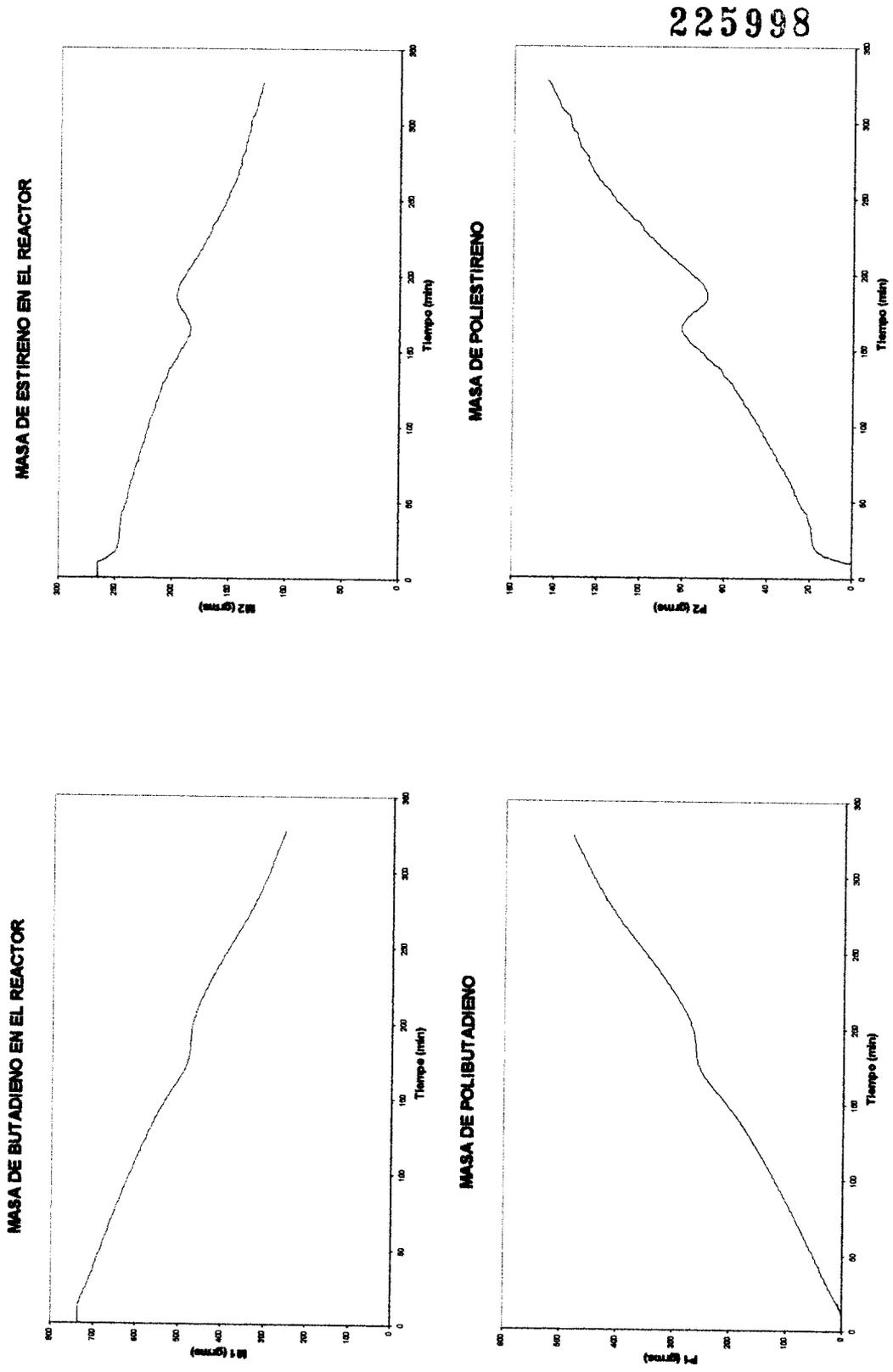


Figura 4.4.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir la Masa de Monómeros y Polímeros, $S_o = 10$

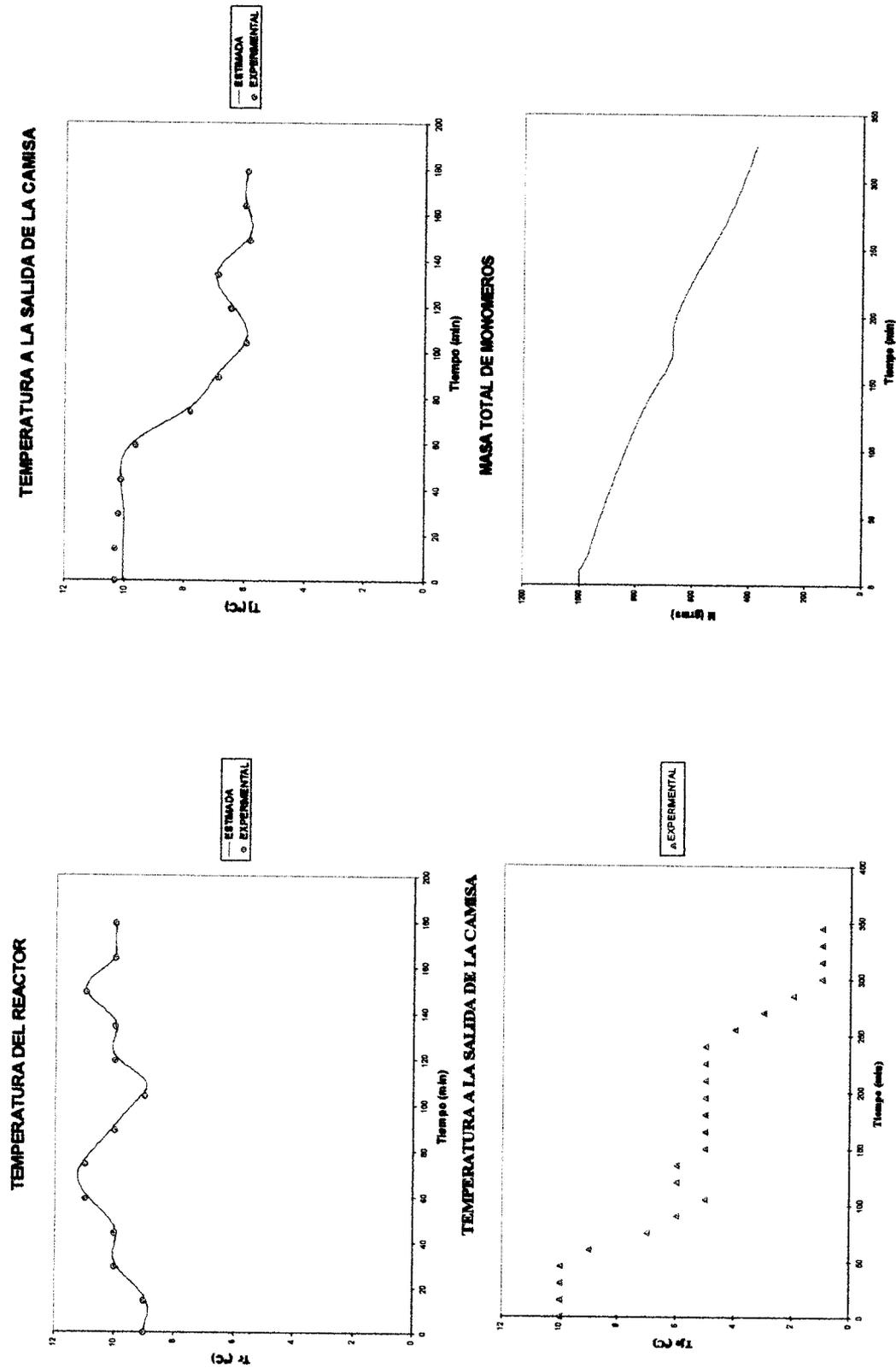
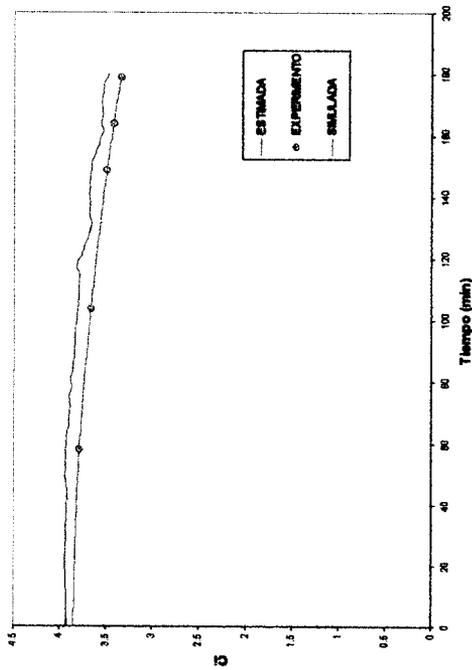
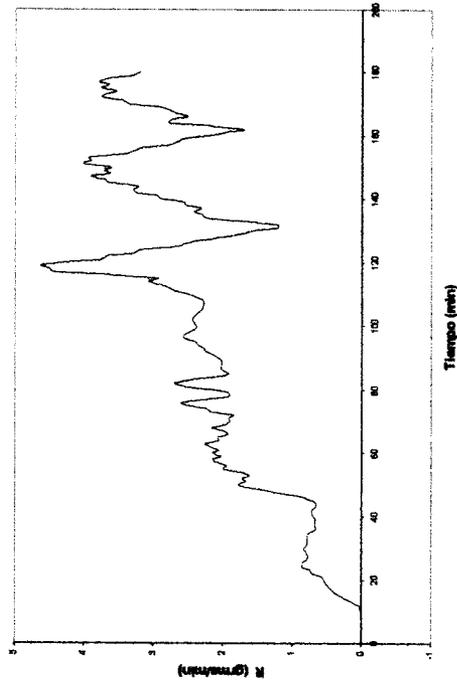


Figura 4.5.- Estimación y Medición de las Temperaturas del Reactor a la Entrada y Salida de la Camisa, $So = 10$

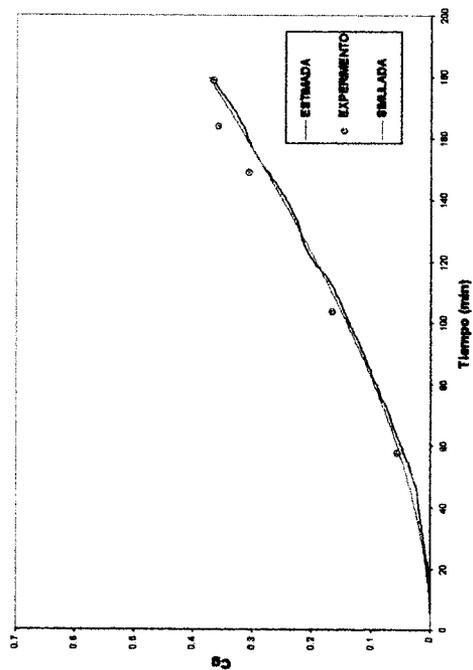
COMPOSICION INSTANTANEA



VELOCIDAD TOTAL DE POLIMERIZACION



CONVERSION TOTAL



FRACCION DE SOLIDOS

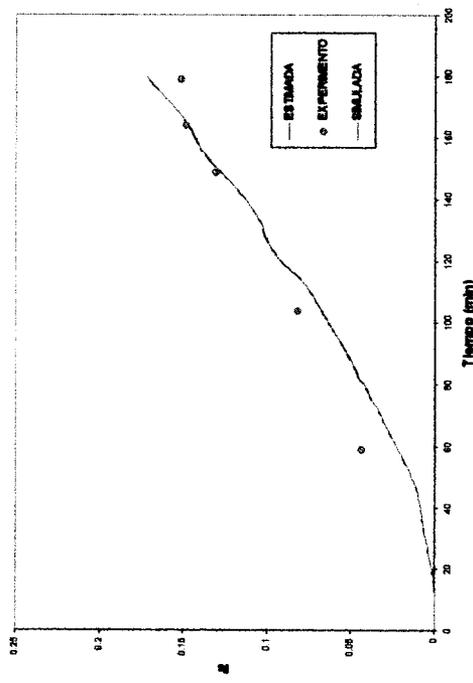
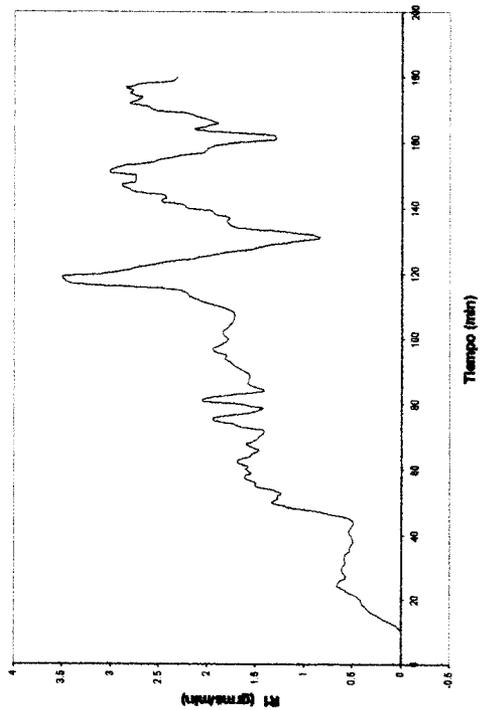
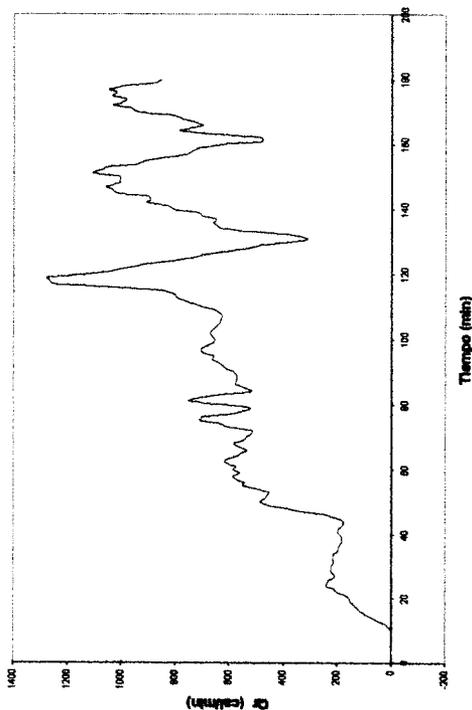


Figura 4.6.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir la Calidad del Hule Sintético y Velocidad de Producción, So = 10

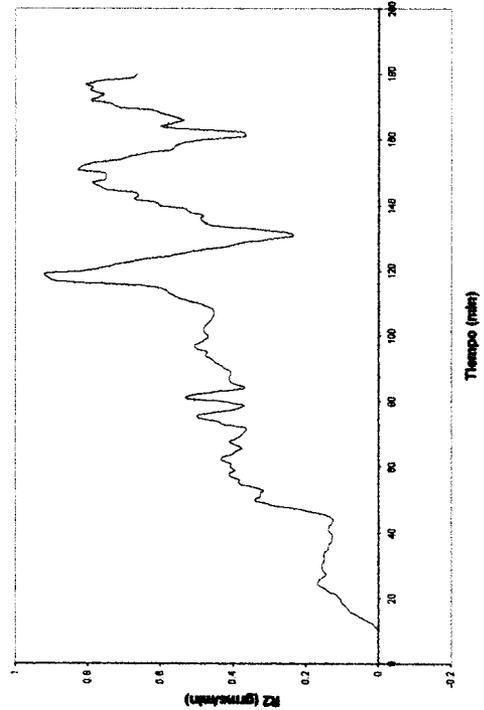
VELOCIDAD DE POLIMERIZACION EL BUTADIENO



VELOCIDAD DE GENERACION DE CALOR



VELOCIDAD DE POLIMERIZACION EL ESTIRENO



CALOR INTERCAMBIADO

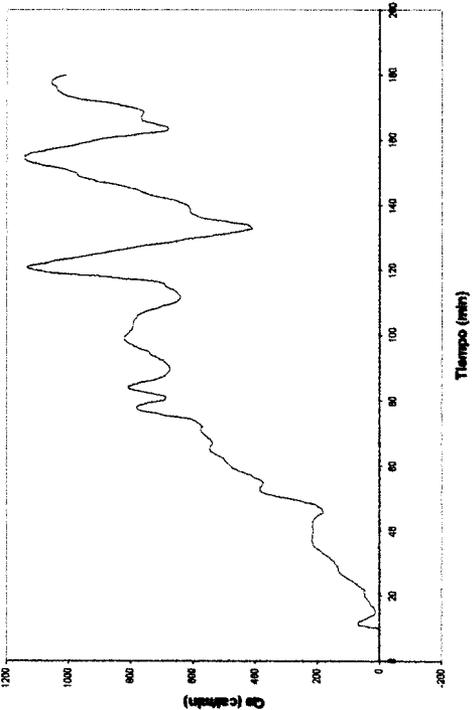
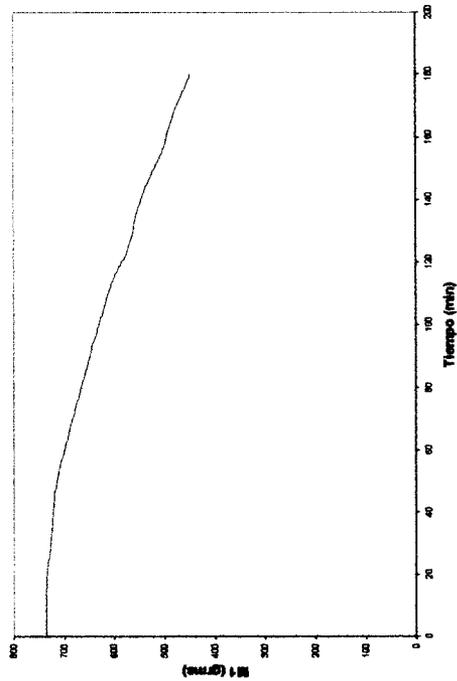
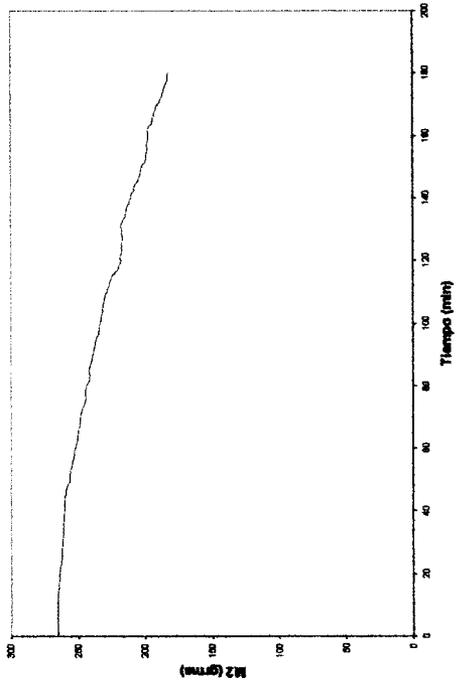


Figura 4.7.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir las Velocidades de Polimerización y Generación de Calor, $S_0 = 10$

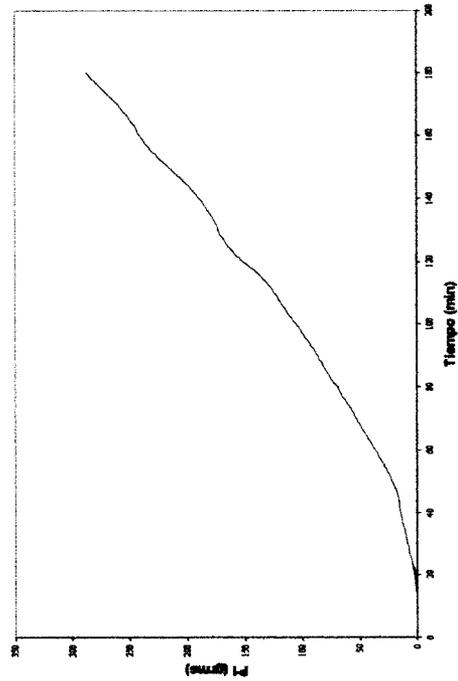
MASA DE BUTADIENO EN EL REACTOR



MASA DE ESTIRENO EN EL REACTOR



MASA DE POLIBUTADIENO



MASA DE POLIESTIRENO

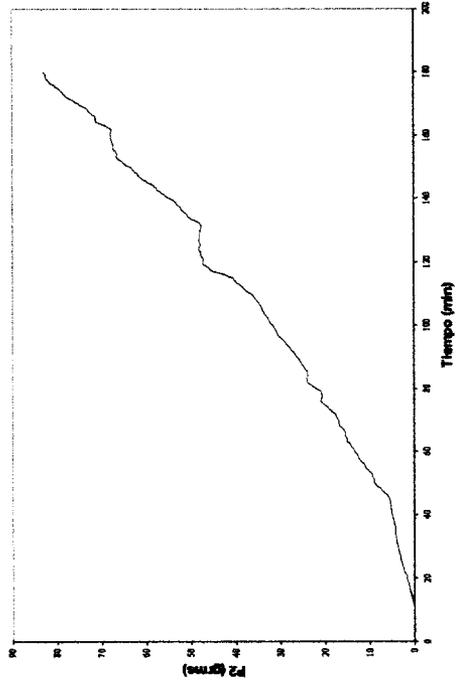


Figura 4.8.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir la Masa de Monómeros y Polímeros $S_o = 10$

4.2 Funcionamiento Robusto del Estimador

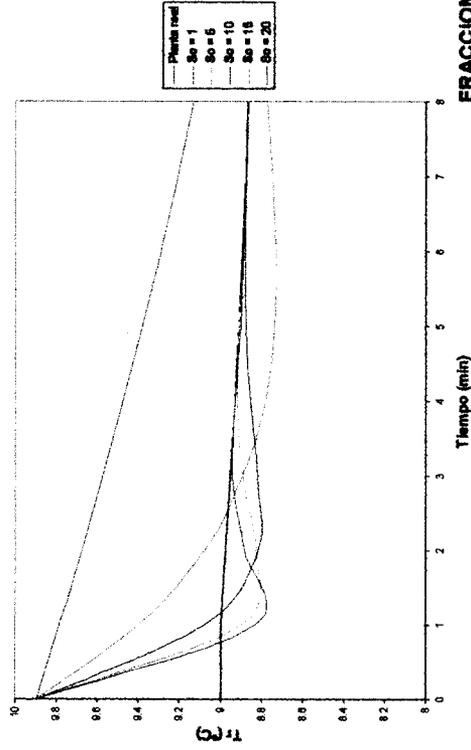
En la sección anterior ya sintonizado el estimador se evalúa su desempeño con un valor del parámetro de convergencia S_o igual a 10 veces más rápido que la planta real. A continuación se realizan varias corridas del Estimador-P densito-calorimétrico con un error del 10% en las condiciones iniciales del esquema de estimación con respecto a las condiciones iniciales de operación del reactor experimental, con el fin de evaluar el desempeño robusto para varios valores del parámetro de la velocidad de convergencia S_o del estimador desde 1 a 20. Obteniendo los siguientes resultados.

La figura 4.9 muestra la evolución de la temperatura del reactor y de la camisa medidas del experimento y las mismas temperaturas inferidas, en el entendido de que estas gráficas son para verificar que la predicción de temperatura del sistema predicha básicamente coincide con la real (medida del experimento): la convergencia se alcanza en 5 minutos. Se observa que para valores de S_o menores que 5 el tiempo de convergencia es muy grande mientras que para valores de S_o como 10, 15 y 20 los tiempos de convergencia de la temperatura del reactor son de 5 minutos, 4 minutos y 3 minutos respectivamente, mientras que para la temperatura a la salida de la camisa son de 6 minutos, 5 minutos y 4 minutos respectivamente. Y la gráfica de la fracción de sólidos se observa que a cualquier valor de S_o el estimado coincide con la planta real. Excepto con S_o igual a 1 notando que el error entre el estimado y la planta real sea menor al 10%. De aquí podemos decir que el valor óptimo de S_o es igual a 10 debido a que no hay mucha diferencia en el tiempo en que converge el estimado de las temperaturas con la planta real.

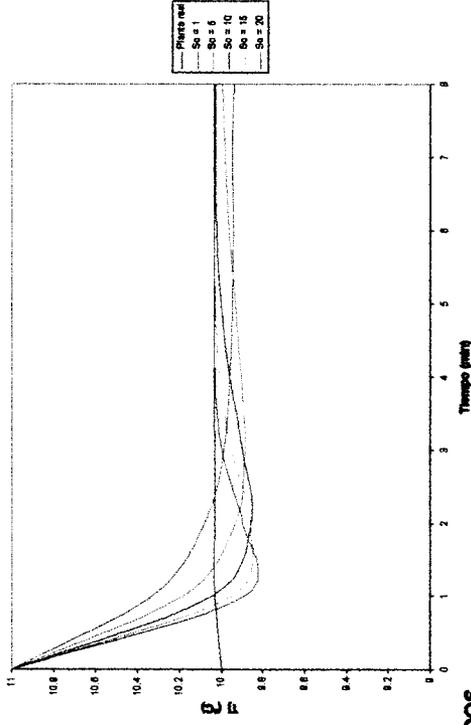
En la figura 4.10 se muestra el estimado de las variables de interés como composición instantánea, velocidad total de polimerización y la conversión total. Observando claramente cuando S_o toma el valor de 1 el estimador tiene un mal desempeño para inferir la composición instantánea debido a que comúnmente esta composición debería decaer por el consumo de los monómeros que se encuentra en la fase partículas de polímero. Y en la gráfica de velocidad total de polimerización se observa que para el mismo valor de la velocidad de convergencia ($S_o = 1$) el estimado es muy diferente (tratando de seguir la dinámica "real") a las otros estimados con diferentes valores de S_o . Mientras que en la última gráfica de la figura 4.10 se comparan la conversión total inferida, la conversión medida experimentalmente y la evolución simulada (con el modelado complejo de la cinética) de la conversión como se mostró en el capítulo 1 (ver figura 1.8).

En la figura 4.11 se observa el desempeño del estimador robusto del Estimador-P para inferir velocidades de polimerización de los monómeros, el calor intercambiado y el calor generado, de todas las gráficas se muestra algo interesante, conforme se aumenta el valor de S_o el estimado converge más rápido (como se había notado en los estimados de temperaturas), pero aumenta el ruido ocasionado por la rápida convergencia del estimador, entonces encontramos que el valor óptimo de S_o es diez veces más rápido que la planta real, por que no se presenta ruido en el estimado y la convergencia se alcanza en poco tiempo.

TEMPERATURA DEL REACTOR
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



TEMPERATURA A LA SALIDA DE LA CAMISA
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



FRACCION DE SOLIDOS
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0

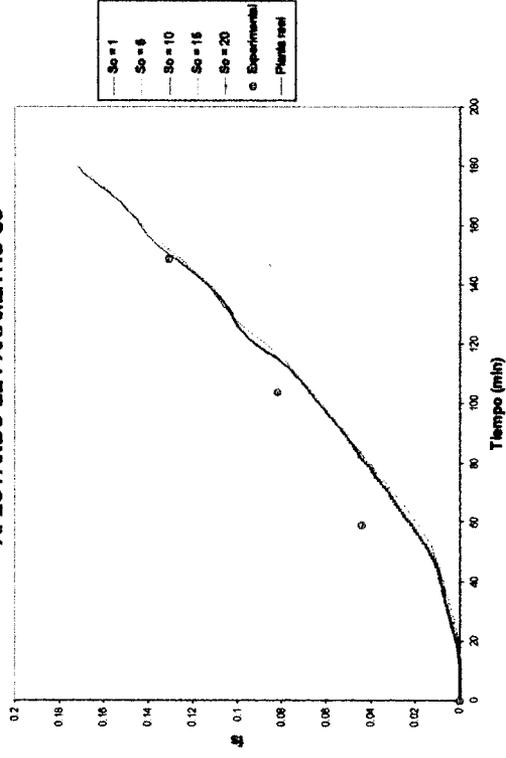
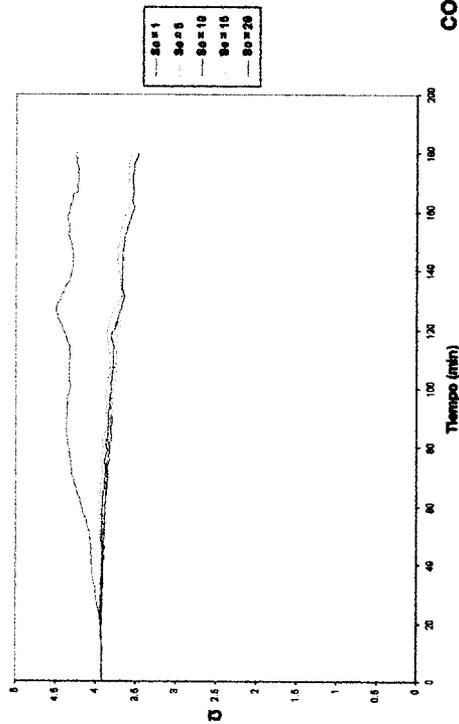
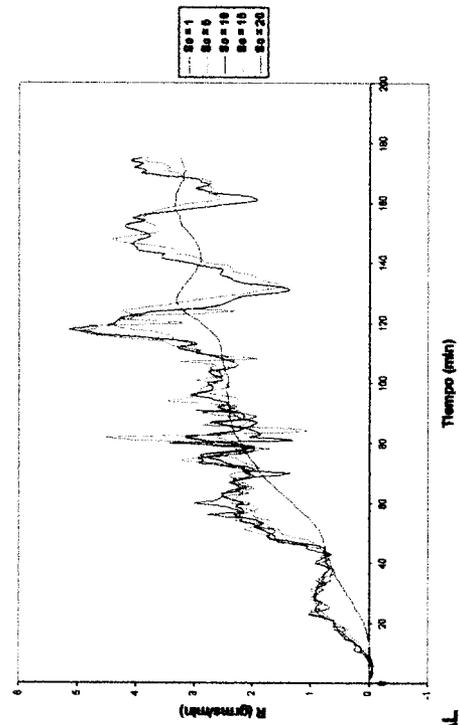


Figura 4.9.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Sintonizando la Velocidad de Convergencia (S_0)

COMPOSICION INSTANATNEA
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



VELOCIDAD TOTAL E POLIMERIZACION
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



CONVERSION TOTAL
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0

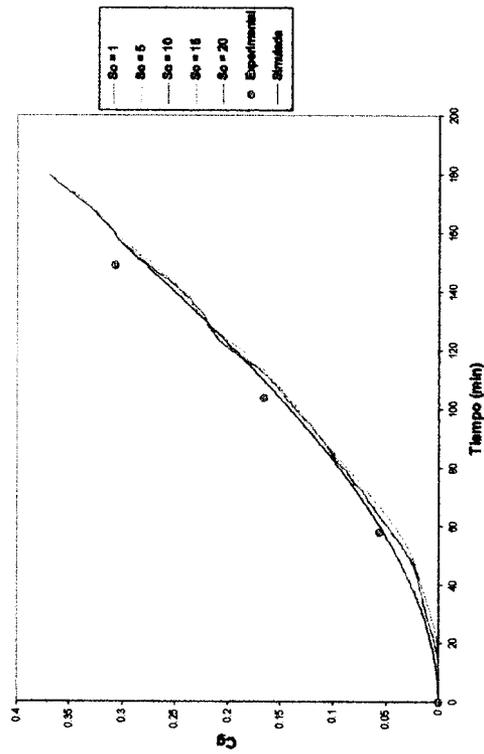
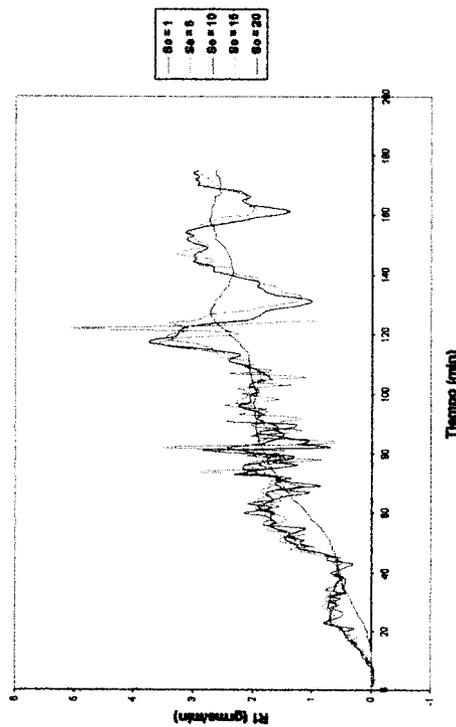
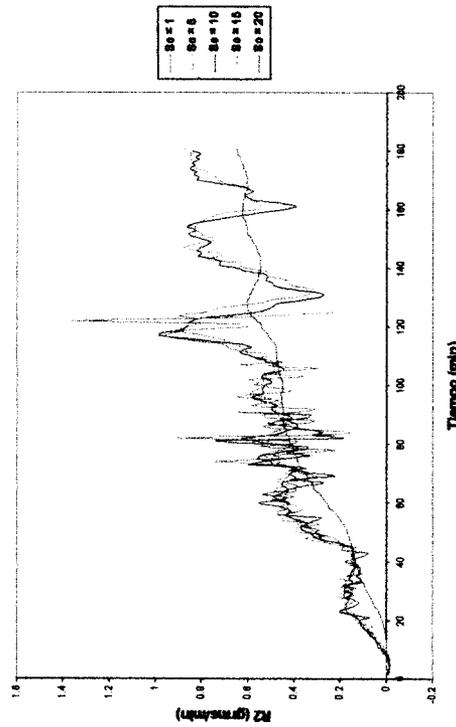


Figura 4.10.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Sintonizando la Velocidad de Convergencia (S_0)

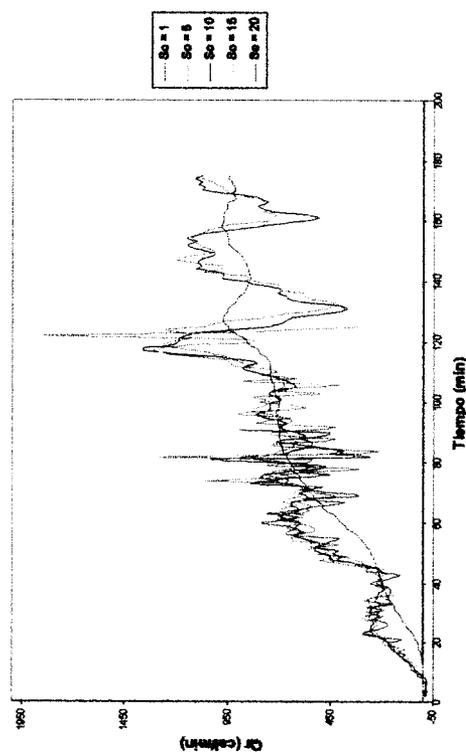
VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DEL BUTADIENO
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DEL ESTIRENO
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



VELOCIDAD DE GENERACION DE CALOR
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



CALOR INTERCAMBIADO
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0

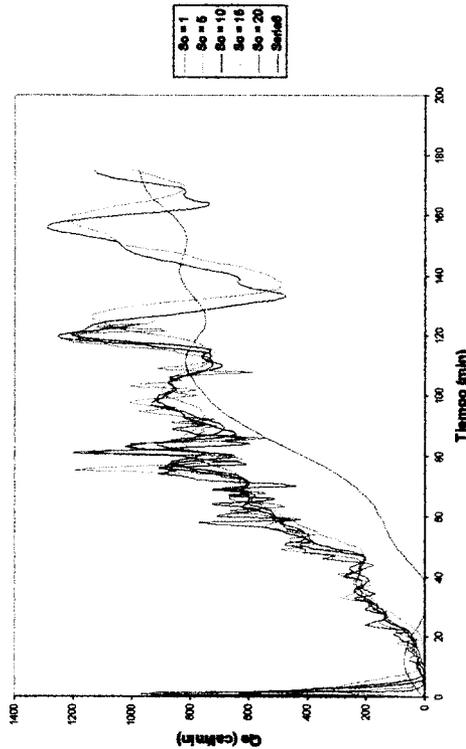


Figura 4.11.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Sintonizando la Velocidad de Convergencia (S_0)

4.3 Funcionamiento del Estimador con Errores en Condiciones Iniciales

En las dos secciones anteriores se observó el desempeño del estimador afectando el valor del parámetro de convergencia S_o . Ahora en esta sección para determinar la capacidad de tolerar errores en las condiciones iniciales para el estimador densito-calorimétrico, en este se implementa las siguientes magnitudes de errores en condiciones iniciales -20%, -10%, 0%, 10%, 20% y 30% en la temperatura del reactor, en la temperatura de la camisa y en la masa total de monómeros, manteniendo un valor de S_o igual a 10.

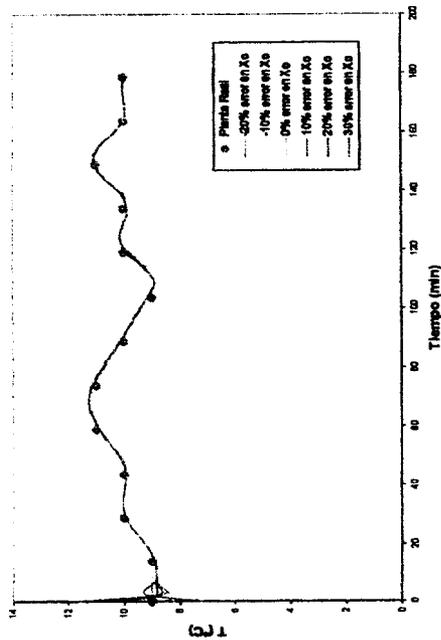
En lo concerniente a los resultados relacionados con el desempeño del estimador, en la figura 4.12 se ve que independientemente del error asociado al estimador la temperatura del reactor y la fracción de sólidos inferidas coinciden con la real en un tiempo determinado, mientras que en la gráfica de velocidad total de polimerización se observa que conforme aumenta el error en la condición inicial del esquema de monitoreo aumenta una "divergencia aparente" inicial del estimado con respecto a la variable del estado real, para posteriormente coincidir con la planta real. Entonces la divergencia del estimado está clasificada en dos categorías (Gelb, 1974).

Divergencia Aparente: es este tipo de divergencia el estimado obtenido bajo la presencia de errores de modelado, presenta un "off set" en relación con el comportamiento de la variable de estado real y el error de estimación puede ser predecido.

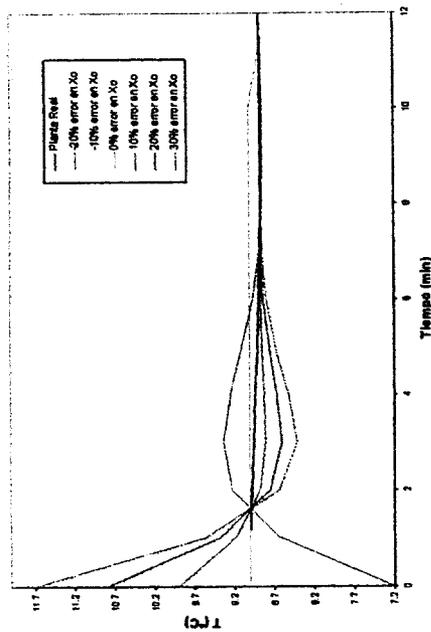
Divergencia Verdadera: aquí el estimado diverge completamente en comparación con el estado real, debido a que el error de estimación se vuelve eventualmente infinito.

En esta sección solamente se obtuvieron los estimados de temperatura del reactor, fracción de sólidos y la velocidad total de polimerización, en el entendido que las mismas divergencias aparecen para los estimados de calor generado por la reacción, calor intercambiado, velocidades de polimerización, mientras que para las variables de calidad no aparecen estos tipos de divergencias.

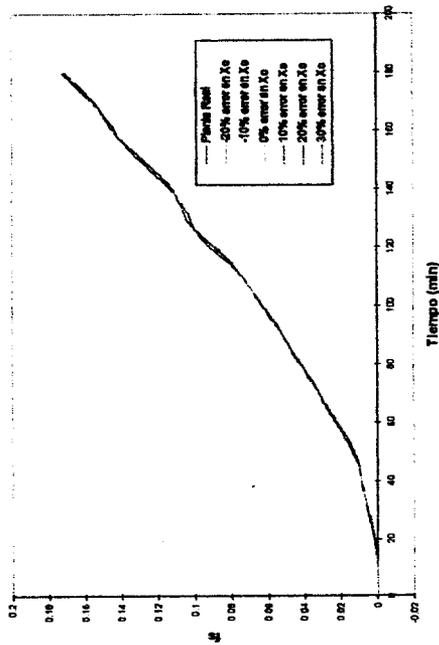
TEMPERATURA DEL REACTOR
AFECTANDO LAS CONDICIONES INICIALES



TEMPERATURA DEL REACTOR
AFECTANDO LAS CONDICIONES INICIALES



FRACCION DE SOLIDOS
AFECTANDO LAS CONDICIONES INICIALES



VELOCIDAD TOTAL DE POLIMERIZACION
AFECTANDO LAS CONDICIONES INICIALES

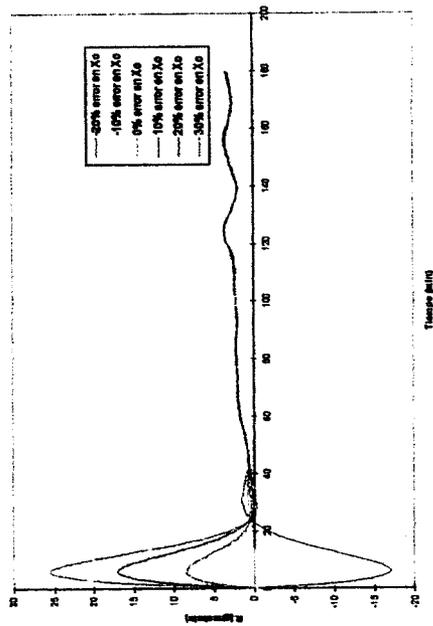


Figura 4.12.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Densito-Calorimétrico con Errores en las Condiciones Iniciales del Estimador, $S_0 = 10$.

Conclusiones

El esquema de monitoreo densito-calorimétrico el cual esta basado solamente en balances de materia y energía, se implementó para un reactor por lote experimental de copolimerización en emulsión estireno y butadieno. Para inferir las propiedades importantes del polímero como composición instantánea, conversión total y fracción de sólidos, a partir de las mediciones en línea de fracción de sólidos, temperaturas del reactor y temperatura de la camisa, además del flujo másico del fluido refrigerante en la camisa.

El esquema de monitoreo densito-calorimétrico presentado aquí nos da resultados cuantitativos y cualitativos muy satisfactorios, para validar el desempeño del estimador se comparan los resultados inferidos de las propiedades del polímero con datos medidos en un reactor experimental de la polimerización. También se valida el buen desempeño comparando con simulaciones de la polimerización tomando en cuenta la cinética donde ocurren muchos procesos químicos y de transporte (difusión) de radicales hacia las partículas.

El estimador muestra una robustez adecuada al seguir infiriendo la evolución de los estados del reactor (experimento) y más importante las propiedades del polímero, cuando se afecta el parámetro de convergencia del estimador, y aún más cuando se introduce errores en las condiciones nominales de operación del reactor, se corroboró que la heurística “el estimador diez veces más rápido que la planta” funciono, para todas las corridas estimadas.

El buen funcionamiento del estimador densito-calorimétrico no lineal se concluye basándose en que no se utilizo modelo cinético, y con valores de propiedades físicas, densidades capacidades caloríficas y calores de polimerización tomadas de la literatura.

CAPITULO 5

“DESEMPEÑO DEL ESTIMADOR BARO-CAROLIMETRICO”

Introducción:

En este capítulo el esquema de monitoreo baro-calorimétrico se aplica a un reactor experimental por lote (se utilizan los mismos datos experimentales que se usaron para el esquema densito-calorimétrico) y a escala laboratorio para la copolimerización estireno-butadieno en emulsión en condiciones que emulan la operación industrial para el proceso de la producción del hule sintético.

Para corroborar el desempeño robusto del estimador, el esquema de monitoreo es perturbado en la velocidad de convergencia α y las condiciones nominales de operación del reactor, para determinar el valor apropiado del parámetro de convergencia, el cual es un “botón” de sintonización.

Al igual que el esquema densito-calorimétrico, en relación al funcionamiento robusto del esquema baro-calorimétrico, se corroboró que la heurística “el estimador diez veces más rápido que la planta” funciona. Una vez sintonizado dicho valor, el estimador funcionó sin problema para todas las corridas experimentales y simuladas.

5.1 Funcionamiento del Estimador

Experimentación

El esquema de monitoreo se aplica a un reactor por lote escala laboratorio (laboratorio de CID-Resistol, Lerma, Edo. México) para la copolimerización estireno-butadieno en emulsión en condiciones que emulan la operación industrial para el proceso de la producción del hule sintético. El reactor tiene una camisa donde circula un fluido refrigerante (agua) para remover el calor generado por la reacción que se lleva a cabo en el reactor, además el esquema experimental tiene un controlador manual para mantener la temperatura del reactor a 10°C, la temperatura a la entrada de la camisa del fluido es la variable manipulada por el controlador manual para mantener la temperatura del reactor a la especificada (ver figura 5.1).

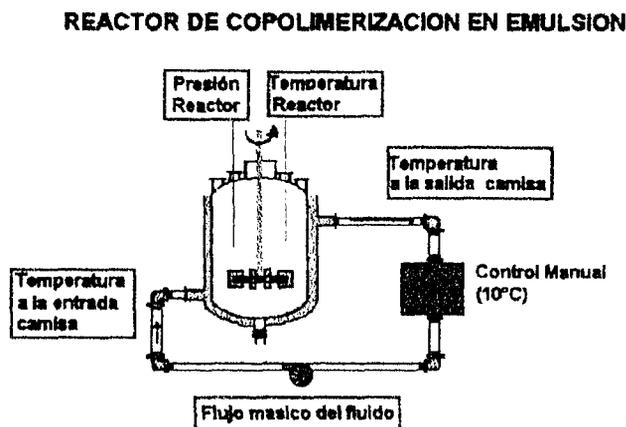


Figura 5.1.- Esquema del reactor por lote de polimerización en emulsión Experimental (CID Resistol, Lerma, Edo. De México)

Para iniciar el experimento el reactor se cargó con: 735grms de butadieno, 265grms de estireno y 1150grms de agua, y en menor cantidad iniciador, jabón y activador (Hechos en Resistol) durante el transcurso del experimento se tomaron como datos la temperatura de entrada y salida de la camisa, el flujo másico del fluido refrigerante en la camisa, así como de la temperatura y la presión del reactor, y para fines de comparación se midieron fuera de línea las propiedades del polímero como la fracción de sólidos y conversión, como se muestra en la figura 5.2.

REACTOR DE COPOLIMERIZACION EN EMULSION

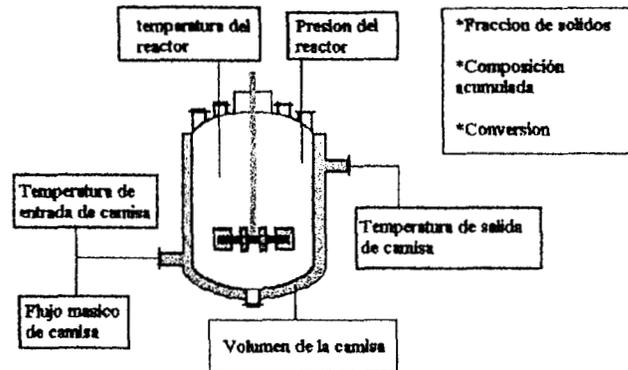


Figura 5.2.- Datos obtenidos del experimento en un reactor por lote de polimerización en emulsión.

Las mediciones de temperatura, flujos y presión se alimentaron en línea al estimador para inferir las variables que determinan la calidad del producto. De lo anterior se proponen las condiciones iniciales del esquema iguales a las condiciones iniciales del experimento.

Estado del Estimador	Condición De Operación
Masa total de monómeros	1000 grms.
Velocidad total de polimerización	0.0 grms/min
Temperatura del reactor	9 °C
Velocidad de generación de calor	0.0 cal/min
Temperatura a la salida de la camisa	10 °C
Calor intercambiado	0.0 cal/min
Masa total	2150 grms
Masa de agua	1150 grms
Masa de monómero 1	735 grms
Masa de polímero 1	0.0 grms

Tabla 5.1: _ Condiciones Nominales de Operación del Estimador-P

Los tiempos de asentamiento para la presión, la temperatura del reactor y la temperatura a la salida de la camisa, los factores de amortiguamiento de cada salida se dan a continuación con $S_o = 10$.

$$[\tau_p, \tau_T, \tau_{Tj}] = [95, 67, 67] \quad [\xi_p, \xi_T, \xi_{Tj}] = [0.71, 0.71, 0.71]$$

Donde para una dinámica de segundo orden la frecuencia característica para la presión, temperatura y temperatura de la camisa están dadas por:

$$\omega_p = \frac{4}{\xi_p \tau_p} \quad \omega_T = \frac{4}{\xi_T \tau_T} \quad \omega_{Tj} = \frac{4}{\xi_{Tj} \tau_{Tj}}$$

Desempeño del estimador

En la figura 5.3 se muestran el desempeño del estimador obteniendo las evoluciones de la temperatura del reactor y a la salida de la camisa medidas del experimento con las mismas temperaturas inferidas, en el entendido de que estas gráficas son para verificar que la predicción de temperatura del sistema predicha básicamente coincide con la real (medida del experimento): la convergencia se alcanza en 5 minutos. La gráfica de la temperatura de la entrada de la camisa también se muestra en la figura 5.2 y esta se alimenta al estimador como una entrada para el funcionamiento del esquema baro-calorimétrico. Las dinámicas de las temperaturas del esquema baro-calorimétrico son iguales a las que se observaron con el esquema densito-calorimétrico, debido a que las mediciones de las temperaturas son las mismas que se alimentaron a ambos estimadores. Además se muestra la gráfica de estimación de presión del reactor comparada con la medida experimentalmente, las cuales coinciden a los 16 minutos.

En la figura 5.4 se observan las variables inferidas de interés para determinar la calidad del hule y los tiempos de producción, se muestra la fracción de sólidos estimada la cual es más parecida con la fracción de sólidos simulada (ver capítulo 1) que con la medida experimentalmente, y además, se muestra la gráfica de la conversión total estimada la cual coincide con la dinámica simulada y la medida durante el experimento y la gráfica de composición instantánea inferida comparada con la simulada, estas dos coinciden y cabe mencionar que para conocer las propiedades del polímero no es necesario modelar la cinética sino tener una medición a parte de las temperaturas. En la gráfica donde se muestra el estimado de la velocidad de polimerización, se muestra que es muy idéntica a la velocidad de polimerización inferida por el esquema densito-calorimétrico.

En la figura 5.5 se observan los estimados de la velocidad de generación de calor y el calor intercambiado con la camisa. Como se tiene un control manual de la temperatura del reactor aproximadamente a 10°C de las gráficas observamos que están por el mismo orden de magnitud aunque no tiene el mismo comportamiento el calor intercambiado con el calor generado, debido a que durante el proceso la temperatura cambiaba en un rango de 1°C , por ejemplo si la reacción fuera controlada estrictamente a 10°C , el calor intercambiado sería exactamente igual a la velocidad de generación de calor. Mientras que las velocidades de inserción de las moléculas de butadieno y estireno en la cadena polimérica se muestran en la figura 5.5.

En la figura 5.6 se muestran los estimados del consumo de la masa de butadieno, la masa de estireno, y la producción de los polímeros. Y las cuales son parecidas a las que se obtiene de la dinámica simulada del reactor de polimerización estireno y butadieno: Modelando fenómenos físico químicos (Cinética) y transporte (difusión de radicales).

Del esquema de monitoreo baro-calorimétrico también se puede obtener información, en la gráfica 5.6a se muestra el estimado del volumen de gotas, de partículas y acuosa, comparadas con las dinámicas simuladas del volumen de cada fase en la emulsión, conociendo el volumen de cada fase podemos determinar el reparto de los monómeros.

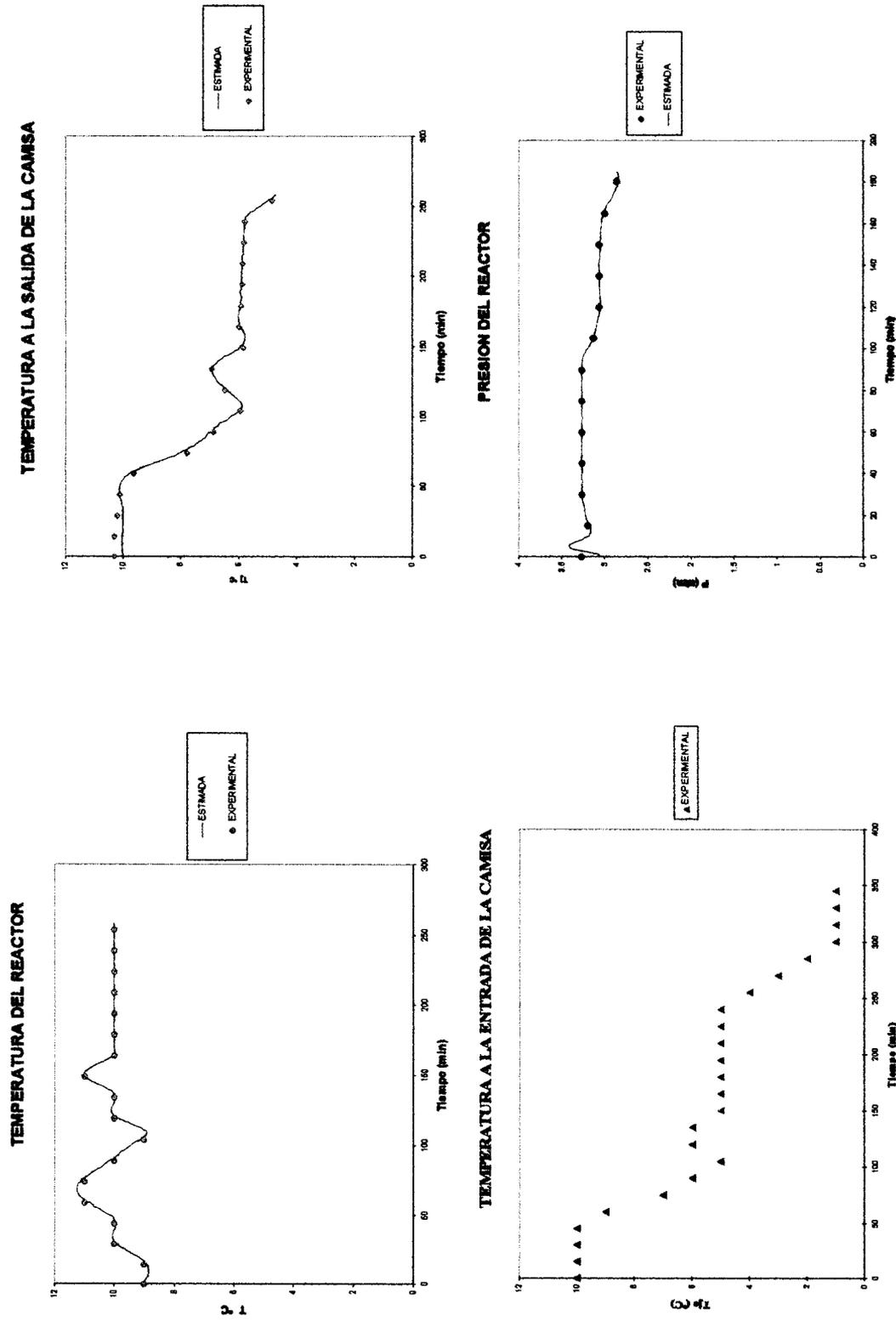


Figura 5.3.- Estimación y Medición de las Temperaturas y Presión del Reactor y Temperatura a la Entrada y Salida de la Camisa, $S_0 = 10$

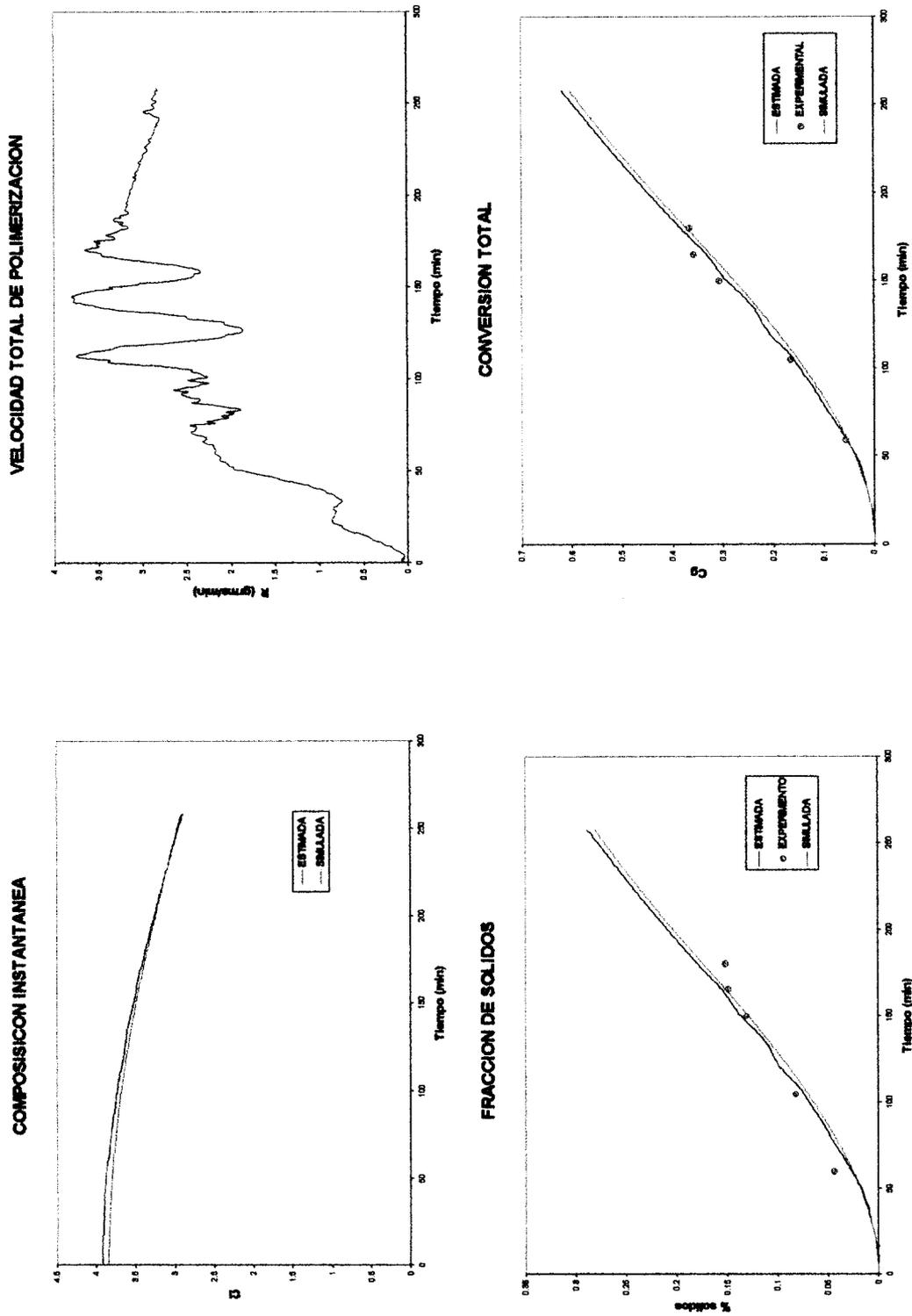


Figura 5.4.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir la Calidad del Hule Sintético y Velocidad de Producción, $S_0 = 10$

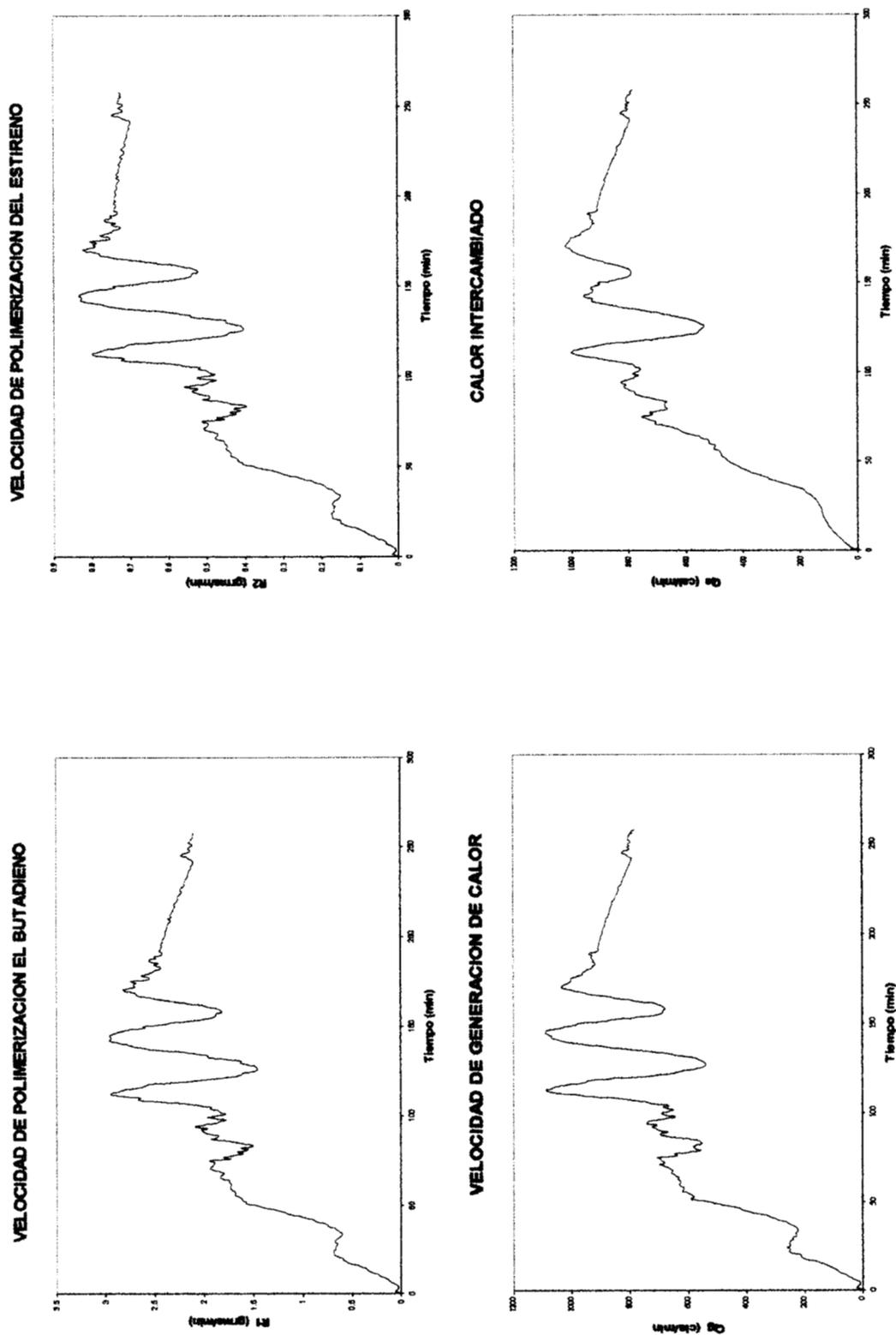


Figura 5.5.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir las Velocidades de Polimerización y Generación de Calor, $S_0 = 10$

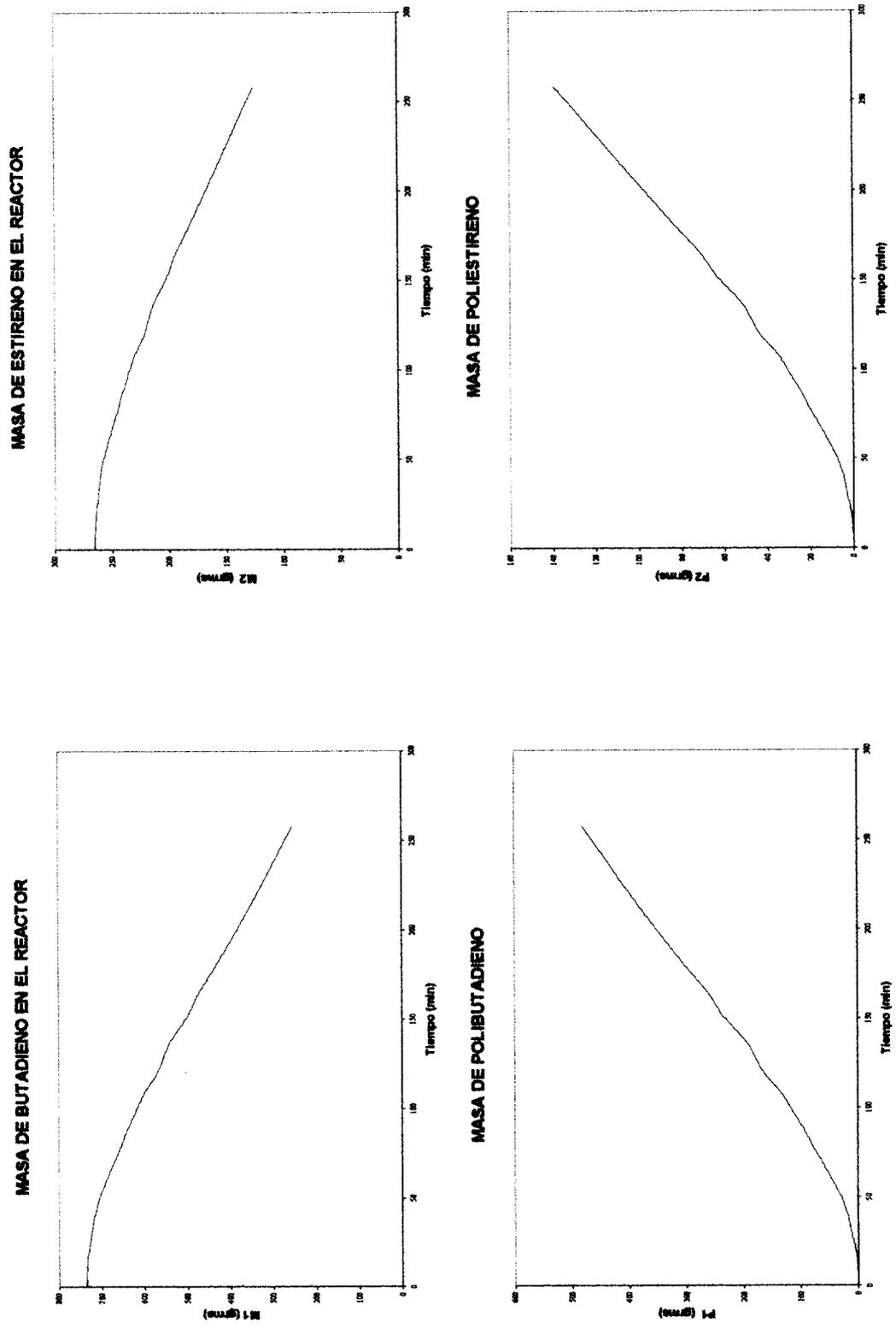


Figura 5.6.- Funcionamiento del Estimador-P para Inferir la Masa de Monómeros y Polímeros, $S_o = 10$

VOLUMEN DE LAS FASES EN LA EMULSION

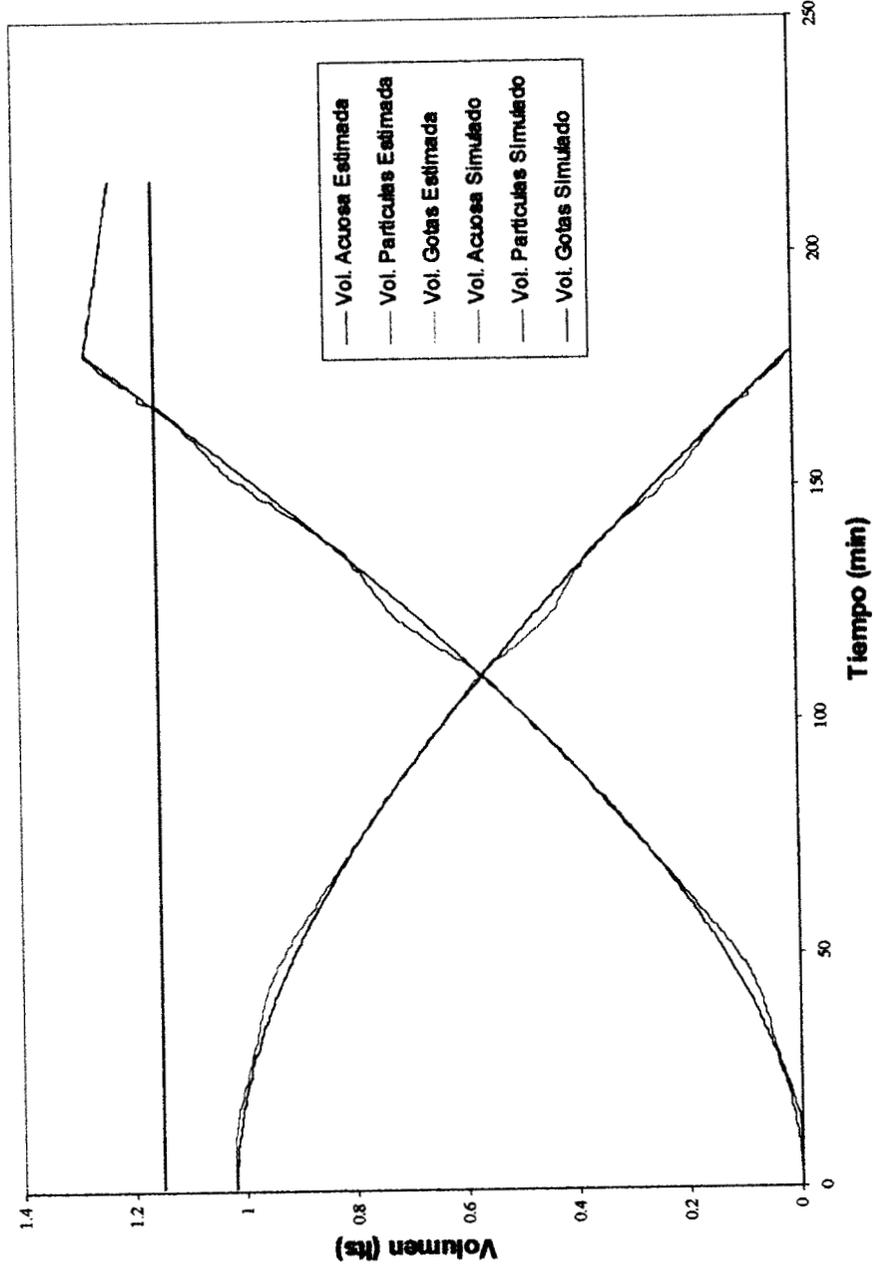


Figura 5.6a.- Volumen de las Fases Inferido Comparada con la Simulación $S_o = 10$

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Si las velocidades de polimerización fueran iguales (implementación de control o técnicas de adición de un monómero) podemos encontrar parámetros cinéticos a cualquier temperatura de una polimerización en emulsión que muchas veces no se encuentran en la literatura.

5.2 Funcionamiento Robusto del Estimador

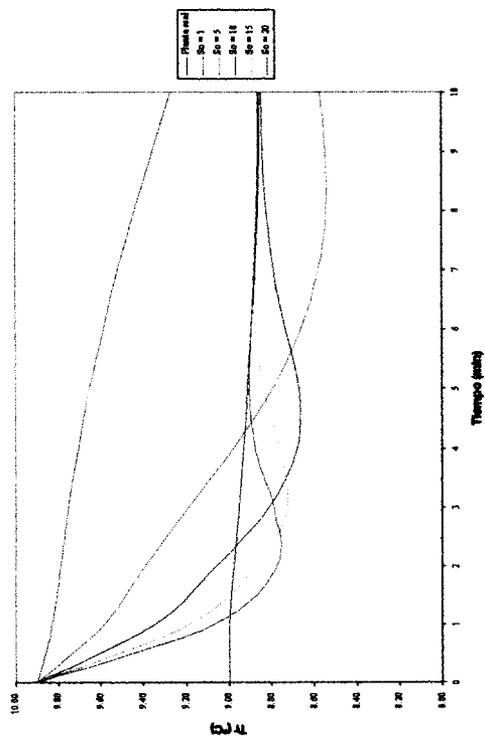
En la sección anterior ya sintonizado el estimador se evalúa su desempeño con un valor del parámetro de convergencia S_o igual a 10 veces más rápido que la planta real. A continuación se realizan varias corridas del esquema de estimación baro-calorimétrico con un error del 10% en las condiciones nominales de operación del esquema de estimación con respecto a las condiciones iniciales de operación del reactor experimental, con el fin de evaluar el desempeño robusto para varios valores del parámetro de la velocidad de convergencia S_o del estimador desde 1 a 20. Obteniendo los siguientes resultados.

La figura 5.7 muestra la evolución de la temperatura del reactor y de la camisa medidas del experimento y las mismas temperaturas inferidas, se observa que para valores de S_o menores que 5 el tiempo de convergencia es muy grande mientras que para valores de S_o como 10, 15 y 20 los tiempos de convergencia de la temperatura del reactor son de 5 minutos, 4 minutos y 3 minutos respectivamente, mientras que para la temperatura a la salida de la camisa son de 6 minutos, 5 minutos y 4 minutos respectivamente. Y la gráfica de presión se observa

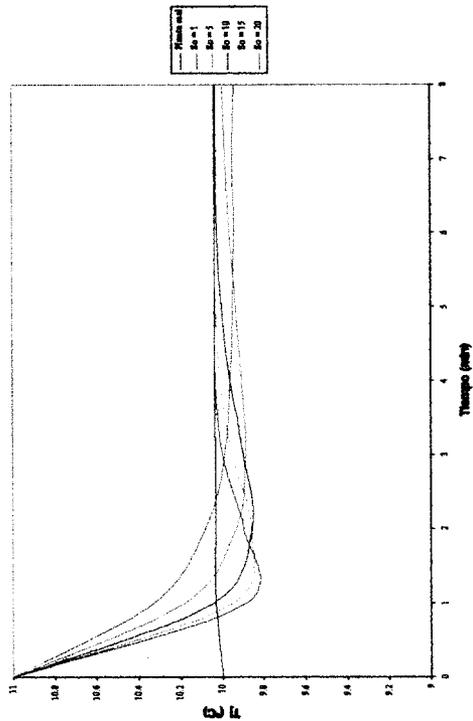
En la figura 5.8 se muestra el estimado de las variables de interés como composición instantánea, velocidad total de polimerización y la conversión total. Observando claramente cuando S_o toma el valor de 1 el estimador tiene un mal desempeño para inferir la composición instantánea y velocidad total de polimerización. Mientras que en la última gráfica se compara la conversión total inferida, la conversión medida experimentalmente y la evolución simulado, cabe señalar que estas tres dinámicas y las dinámicas inferidas con cualquier valor de S_o casi coinciden.

En la figura 5.9 se observa el desempeño del estimador robusto del Estimador-P para inferir velocidades de polimerización de los monómeros, el calor intercambiado y el calor generado, en todas las gráficas se muestra algo interesante, una divergencia aparente del estimador "off set", es decir, el estimador parece que al principio de la polimerización diverge pero en poco tiempo converge con la planta real, también se observa el mal desempeño del estimador con valor de S_o igual a uno, mientras que para valores mayores de cinco el estimado de velocidades de inserción de las moléculas, la velocidad de generación de calor y la capacidad de remover calor tiene buen desempeño, podemos considerar que el valor óptimo de S_o es diez veces más rápido que la planta real.

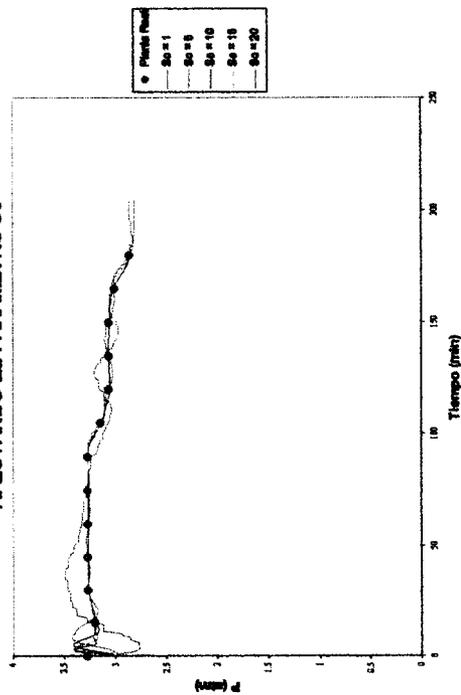
TEMPERATURA DEL REACTOR
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



TEMPERATURA A LA SALIDA DE LA CAMISA
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



PRESION DEL REACTOR
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



PRESION DEL REACTOR
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0

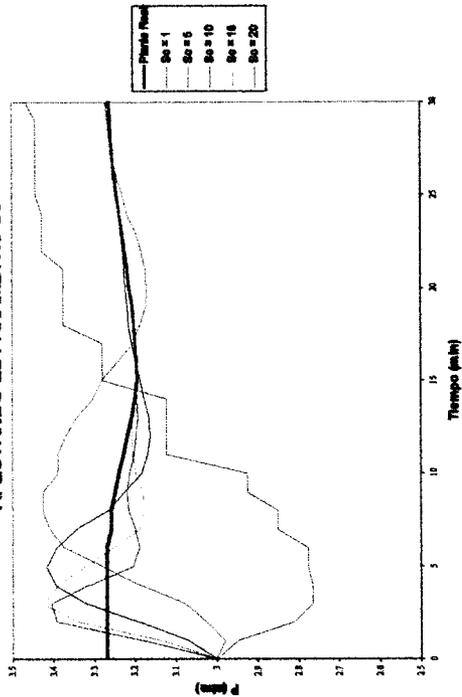
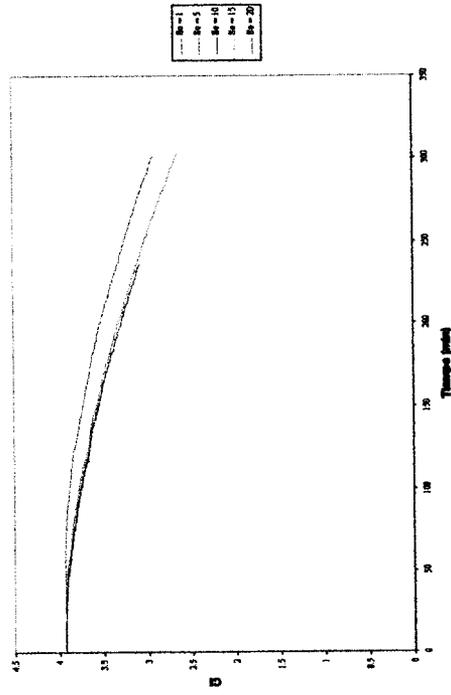
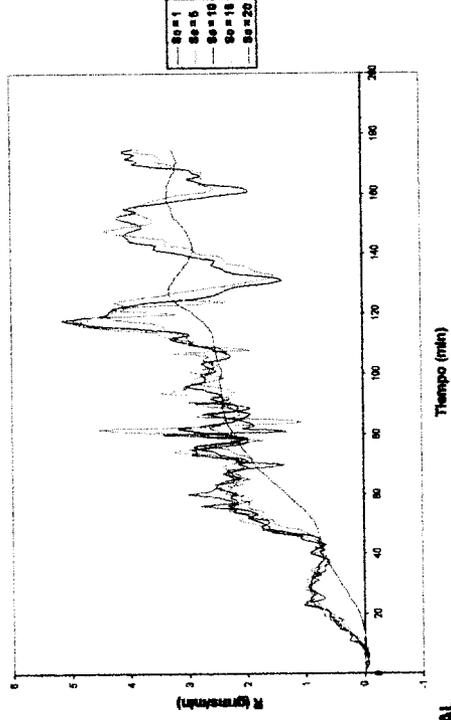


Figura 5.7.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Sintonizando la Velocidad de Convergencia (S_0)

COMPOSICION INSTANTANEA
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



VELOCIDAD TOTAL E POLIMERIZACION
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



CONVERSION TOTAL
AFECTANDO EL PARAMETRO S_0

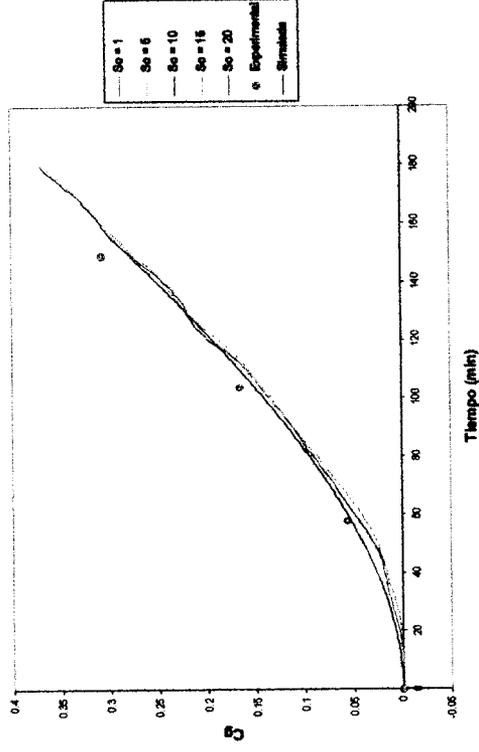
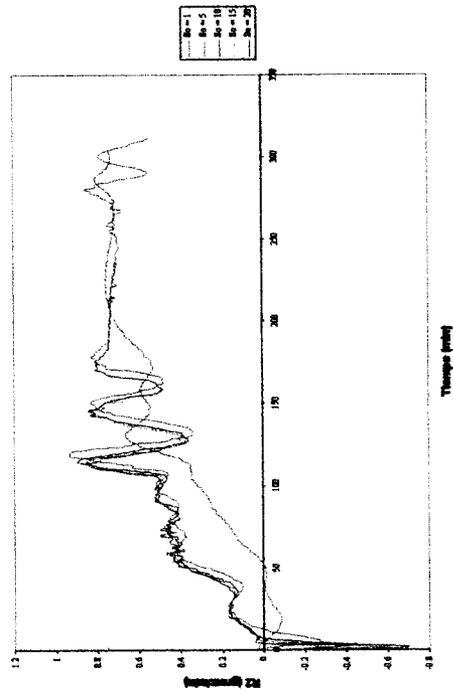
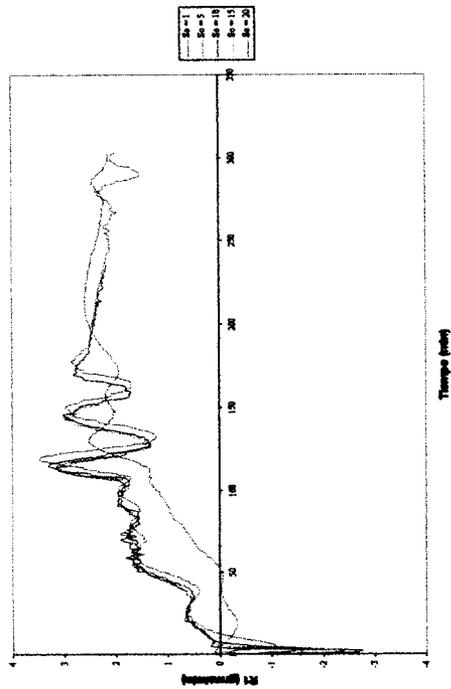


Figura 5.8.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Sintonizando la Velocidad de Convergencia (S_0)

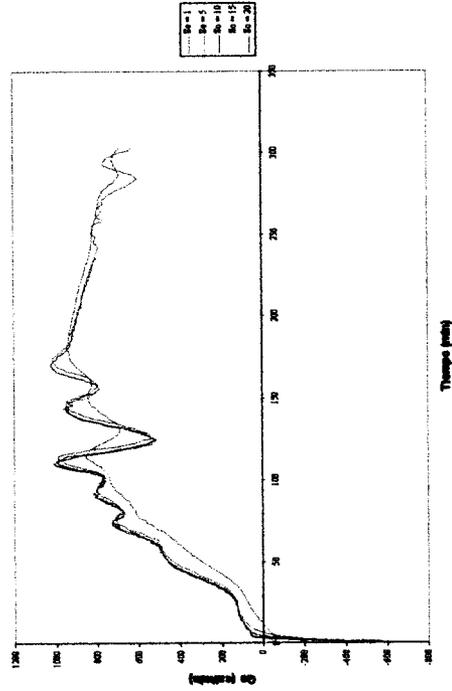
VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DE ESTIRENO AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



VELOCIDAD DE POLIMERIZACION DE BUTADIENO AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



CALOR INTERCAMBIADO AFECTANDO EL PARAMETRO S_0



VELOCIDAD DE GENERACION DE CALOR AFECTANDO EL PARAMETRO S_0

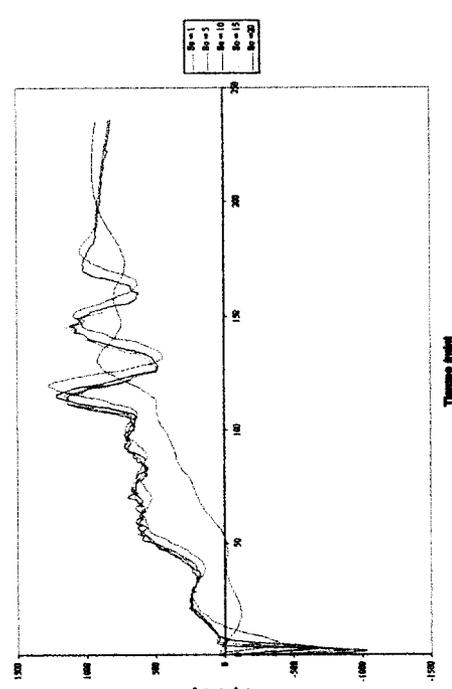


Figura 5.9.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Sintonizando la Velocidad de Convergencia (S_0)

5.3 Funcionamiento del Estimador con Errores en Condiciones Iniciales

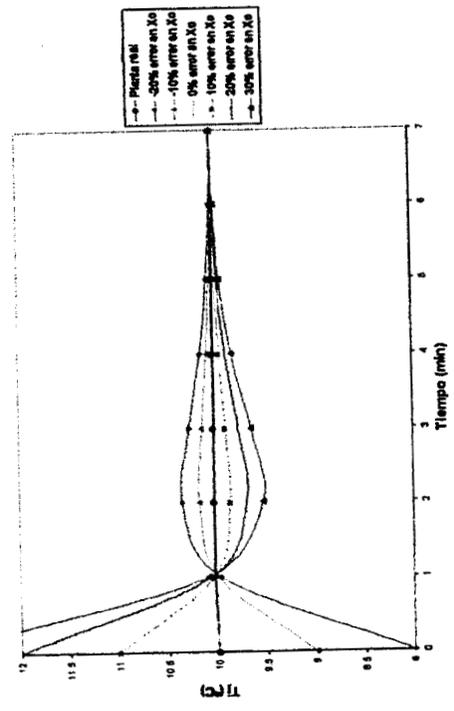
Ahora en esta sección para determinar la capacidad de tolerar errores en las condiciones iniciales para el estimador baro-calorimétrico, el esquema es perturbado con las siguientes magnitudes de errores en condiciones iniciales -20%, -10%, 0%, 10%, 20% y 30% en la temperatura del reactor, en la temperatura de la camisa y en la masa total de monómeros, manteniendo un valor de S_0 igual a 10.

En lo concerniente a los resultados relacionados con el desempeño del estimador, en la figura 5.10 se ve que independientemente del error asociado a la condición de operación del estimador la temperatura del reactor coincide con la real (temperatura medida del experimento) en un tiempo de 8 minutos, mientras que en la gráfica de velocidad total de polimerización se observa que conforme aumenta el error en la condición inicial del esquema de monitoreo aumenta una “divergencia aparente” inicial del estimado con respecto a la variable del estado real, para posteriormente coincidir con la planta real.

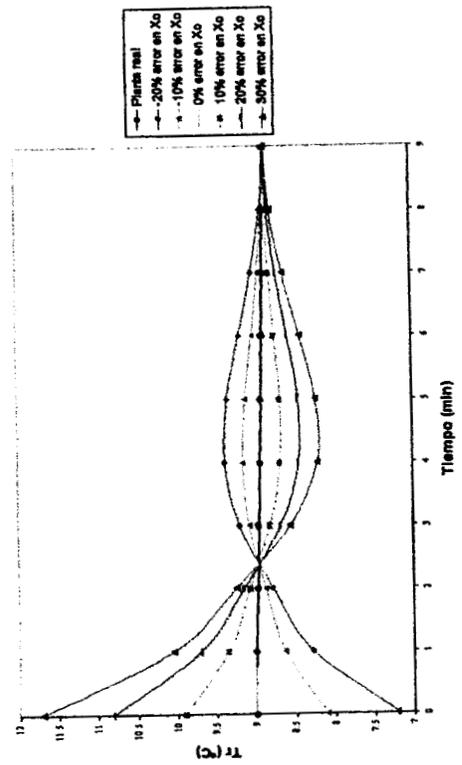
En la gráfica de la temperatura a la salida de la camisa se muestra que no depende del error en la condición inicial del esquema, ya que todas las dinámicas inferidas coinciden con la real en 5 minutos.

En esta sección solamente se obtuvieron los estimados de temperatura del reactor, temperatura a la salida de la camisa, presión y la velocidad total de polimerización, en el entendido que las mismas divergencias aparecen para los estimados de calor generado por la reacción, calor intercambiado, velocidades de polimerización, mientras que para las variables de calidad no aparecen estos tipos divergencias.

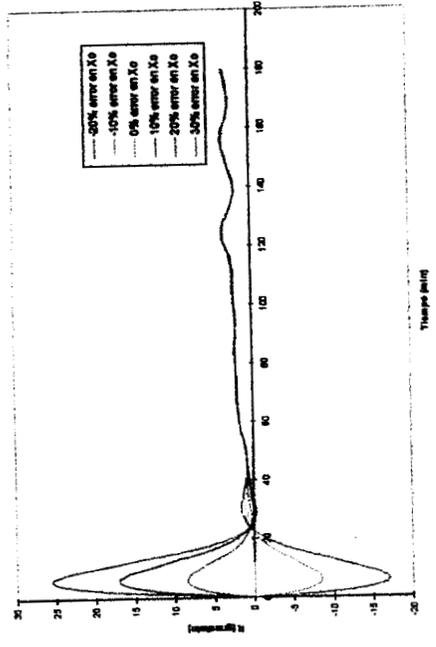
TEMPERATURA A LA SALIDA DE LA CAMISA
AFECTANDO CONDICIONES INICIALES CON EL PARAMETRO $S_0=10$



TEMPERATURA DEL REACTOR
AFECTANDO CONDICIONES INICIALES CON EL PARAMETRO $S_0=10$



VELOCIDAD TOTAL DE POLIMERIZACION
AFECTANDO LAS CONDICIONES INICIALES



PRESION DEL REACTOR
AFECTANDO CONDICIONES INICIALES

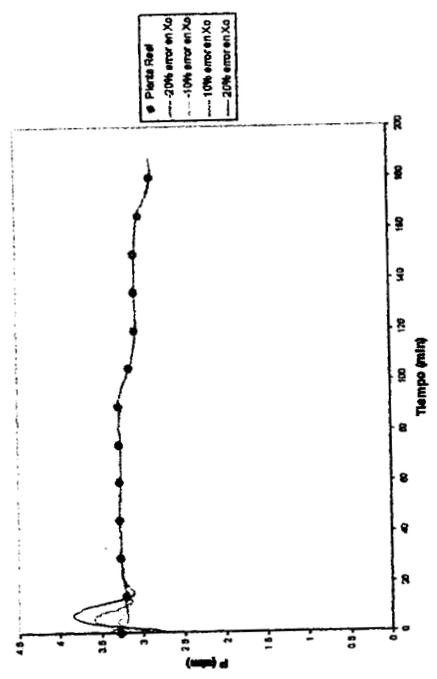


Figura 5.10.- Funcionamiento Robusto del Estimador-P Baro-Calorimétrico con Errores en las Condiciones Iniciales del Estimador, $S_0 = 10$.

Conclusiones

Anteriormente se discutió el desempeño del estimador densito-calorimétrico teniendo un buen desempeño para inferir las propiedades del producto. Con respecto al funcionamiento del esquema de monitoreo baro-calorimétrico, este esquema de entrada tiene una ventaja importante sobre el esquema densito-calorimétrico, la cual es la facilidad de medición de la presión con respecto a la densidad con un manómetro, debido a que es más económico usar un manómetro que un densitometro en línea, y además esta medición casi siempre esta disponible en cualquier proceso.

El esquema de monitoreo baro-calorimétrico el cual esta basado solamente en balances de materia, energía y del equilibrio termodinámico (liquido – vapor), se implementó para un reactor por lote experimental de copolimerización en emulsión estireno y butadieno. Para inferir las propiedades importantes del polímero como composición instantánea, conversión total y fracción de sólidos, a partir de las mediciones en línea de presión, temperaturas del reactor y temperatura de la camisa, además del flujo másico del fluido refrigerante en la camisa.

El esquema de monitoreo baro-calorimétrico presentado aquí nos da resultados cuantitativos ya que los resultados inferidos de: estados, velocidades de polimerización, calor generado, la capacidad de la camisa de remover el calor, etc en magnitud son cercanos a las obtenidas en una simulación donde se modela la cinética de la copolimerización en emulsión y cualitativos debido a que los resultados inferidos de las propiedades del polímero se aproximan mucho en calidad a las propiedades del polímero medidos en el experimento, para validar el desempeño del estimador se comparan los resultados obtenidos con datos medidos en un reactor experimental de la polimerización.

El estimador muestra una robustez adecuada al seguir infiriendo la evolución de los estados del reactor (experimento) y lo más importante las propiedades del polímero, cuando fueron afectados el parámetro de convergencia del estimador (S_0), y aún más cuando se introducen errores en las condiciones nominales de operación del reactor, se corroboró que la heurística “el estimador diez veces más rápido que la planta” funciona.

Por lo anteriormente mencionado el buen funcionamiento del estimador baro-calorimétrico no lineal se concluye basándose en que no se utilizo modelo cinético, y con valores de propiedades físicas, densidades capacidades caloríficas, coeficientes de partición y calores de polimerización tomadas de la literatura.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

- Para trabajos futuros, sería recomendable realizar mas estudios sobre el modelado de la presión, en un reactor de polimerización en emulsión, ya que en este trabajo se tuvo que ajustar el parámetro de interacción de Flory para obtener la presión inicial del sistema.

- Ampliar el estimador para inferir la distribución de peso molecular del polímero y la distribución el tamaño de partícula.
- Otro trabajo posterior sería la implementación de un control y estimador en línea de las propiedades del polímero. Para continuarlo a un reactor continuo de tanque agitado, y posteriormente desarrollarlo para un tren continuo de reactores. Para escalar la implementación del estimador hacia una planta industrial

NOMENCLATURA

A	Area de transferencia de calor (m^2)
C	Capacitancia térmica del reactor ($cal/^\circ C$)
C_i	Composición instantánea
C_j	Capacitancia térmica de la camisa ($cal/^\circ C$)
C_g	Conversión global
C_p	Capacidad calorífica de la mezcla ($cal/gr\ ^\circ C$)
C_{p_i}	Capacidad calorífica del componente i ($cal/gr\ ^\circ C$)
fs	Fracción de sólidos
h	Coefficiente de transferencia global de calor ($cal/min.\ m^2\ ^\circ C$)
mn_i	Peso molecular del monómero i ($gmol/gr$)
M_i	Masa del monómero i (gr)
M_t	Masa total (gr)
M	Masa total de monómeros (gr)
P_i	Masa del polímero i (gr)
Q_g	Calor de reacción ($cal/min.$)
Q_e	Calor intercambiado ($cal/min.$)
R	Velocidad total de polimerización ($gr/min.$)
R_i	Velocidad de polimerización del monómero i ($gr/min.$)
T	Temperatura del reactor ($^\circ C$)
T_j	Temperatura de la camisa a la salida ($^\circ C$)
T_{je}	Temperatura de la camisa a la entrada ($^\circ C$)
W	Masa de agua (gr)
w	Flujo másico a la salida ($gr/min.$)
w_i	Flujo másico del componente i ($gr/min.$)
w_j	Flujo másico del fluido refrigerante en la camisa ($gr/min.$)
$(-\Delta H_i)$	Calor de homopolimerización del monómero i ($cal/gmol$)

Subíndices

e	entrada
j	Chaqueta
M	Monómero total
M_1	Monómero 1
M_2	Monómero 2
P_1	Polímero 1
P_2	Polímero 2
W	Agua

APÉNDICE A

“PARAMETROS DE LOS ESQUEMAS DE ESTIMACION”

A continuación se muestran los valores de los parámetros utilizados para el esquema de monitoreo tanto densito-calorimétrico como baro-calorimétrico; valores de propiedades físicas, densidades de las especies, coeficientes de reparto de los monómeros, capacidades caloríficas y calores de polimerización tomadas de la literatura para una temperatura del reactor a 10°C.

Peso molecular del butadieno	MN1	54.09 grms/mol
Peso molecular del estireno	MN2	104.15 grms/mol
Densidad del butadieno	DM1	645 grms/lts
Densidad del estireno	DM2	906 grms/lts
Densidad del agua	DW	1000 grms/lts
Densidad de polibutadieno	DP1	933 grms/lts
Densidad del poliestireno	DP2	1110 grms/lts
Coefficiente de reparto del butadieno gotas-agua	K1dw	800
Coefficiente de reparto del butadieno partículas-agua	K1pw	400
Coefficiente de reparto del estireno gotas - agua	K2dw	3400
Coefficiente de reparto del estireno partículas - agua	K2pw	1700
Entalpia de polimerización del butadieno	H1	17,434.9 cal/mol
Entalpia de polimerización del estireno	H2	16,718.4 cal/mol
Capacidad Calorifica del butadieno	Cp ₁	0.4110 cal/grms °C
Capacidad Calorifica del estireno	Cp ₂	0.3321 cal/grms/°C
Capacidad Calorifica del agua	Cpw	1.0000 cal/grms °C
Capacidad Calorifica del polibutadieno	Cp _{p1}	0.5202 cal/grsm °C
Capacidad Calorifica del poliestireno	Cp _{p2}	0.2730 cal/grms °C
Coefficientes para la presión de vapor del butadieno	A	15.7727
	B	2142.66
	C	34.300
Coefficientes para la presión de vapor del estireno	A	- 6.7470
	B	1.4710e-1
	C	9.605e-5
Coefficientes para la presión de vapor del agua	A	18.3036
	B	3816.44
	C	46.130

Algunos parámetros cinéticos utilizados para simulación de la dinámica del proceso de la copolimerización en emulsión de estireno y butadieno.

Constante de propagación del butadieno	k_{pbb}	8.00 lts/grmol seg
Constante de propagación del estireno	k_{pss}	17.00 lts/grmol seg
Relación de reactividad del butadieno	r_b	1.35
Relación de reactividad del estireno	r_s	0.58
Concentración crítica micelar	CMC	1.7e-3
Area cubierta de una micela	a_{em}	6.0e-16
Isoterma de adsorción de surfactante	(gamma infinita)	6.0e-10

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 DIVISION DE SERVICIOS
 INSTRUMENTALES - PUERTO LA CRUZ

APÉNDICE A1

“VELOCIDADES DE POLIMERIZACION”

VELOCIDADES DE REACCION ESPECIFICAS DE ESTIRENO Y BUTADIENO EN LA PARTICULA DE POLIMERO

Las velocidades de propagación de estireno y butadieno en la fase polímero de acuerdo al mecanismo cinético (ver Tabla 1.1) son:

$$R_{PS} = ((k_{psb} + k_{xsb}) [S \bullet]_p [S]_p + (k_{pbs} + k_{xbs}) [B \bullet]_p [S]_p) \quad (A1)$$

$$R_{PB} = ((k_{pbb} + k_{xbb}) [B \bullet]_p [B]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) [S \bullet]_p [B]_p) \quad (A2)$$

En la polimerización se distinguen entre dos tipos de especies de radicales en la partícula, llamados cadenas de radicales terminando con estireno $[S \bullet]_p$ y cadenas de radicales terminando con butadieno $[B \bullet]_p$.

$$[S \bullet]_p = \frac{\bar{n}_s N}{N_A} \quad (A3)$$

$$[B \bullet]_p = \frac{\bar{n}_b N}{N_A} \quad (A4)$$

Donde \bar{n}_s es el número promedio de radicales terminando en estireno, \bar{n}_b el número promedio de radicales terminando en butadieno. Para poder evaluar las velocidades de polimerización tanto para el estireno como la del butadieno, es necesario determinar el número promedio de radicales \bar{n} dentro de las partículas, la cual es la suma de los radicales de estireno y butadieno

$$[S \bullet]_p + [B \bullet]_p = \frac{\bar{n} N}{N_A}$$

En el segundo termino del lado izquierdo de la ecuación anterior lo multiplicamos y dividimos por la concentración de las cadenas radicales terminando en estireno.

$$[S \bullet]_p + \frac{[S \bullet]_p}{[S \bullet]_p} [B \bullet]_p = \frac{\bar{n} N}{N_A}$$

Despejamos la concentración de la cadena de polímero terminando en radicales de estireno.

$$[S \bullet]_p = \frac{\bar{n} N_p}{N_A} \frac{1}{1 + \frac{[B \bullet]_p}{[S \bullet]_p}}$$

Y obtenemos finalmente la concentración de cadenas terminando con radicales del tipo estireno:

$$[S\bullet]_p = \frac{\bar{n}N}{N_A} \left(\frac{1}{1+\gamma_p} \right) \quad (A5)$$

Donde

$$\gamma_p = \frac{[B\bullet]_p}{[S\bullet]_p} = \left(\frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p} \quad (A6)$$

Utilizando las ecuaciones (A1) y (A2) y sustituyendo la ecuación (A6) en ambas, tenemos;

$$R_{PS} = \left((k_{pss} + k_{xss}) [S\bullet]_p [S]_p + (k_{pbs} + k_{xbs}) [B\bullet]_p [S]_p \right) \quad (A7)$$

$$R_{PS} = \left((k_{pss} + k_{xss}) [S\bullet]_p [S]_p + (k_{pbs} + k_{xbs}) \left(\frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p} [S\bullet]_p [S]_p \right) \quad (A8)$$

$$R_{PS} = \left((k_{pss} + k_{xss}) [S]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) \frac{[B]_p}{[S]_p} \right) [S\bullet]_p \quad (A9)$$

Sacamos del paréntesis a $[S\bullet]_p$ de la ecuación (A9);

$$R_{PS} = \left((k_{pss} + k_{xss}) [S]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) \frac{[B]_p}{[S]_p} \right) [S\bullet]_p \quad (A10)$$

Sustituimos la ecuación (A5); en la ecuación (A10)

$$R_{PS} = \left((k_{pss} + k_{xss}) [S]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) \frac{[B]_p}{[S]_p} \right) \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p}} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A11)$$

Multiplicamos y dividimos lo que esta entre paréntesis por $[S]_p$ de la ecuación (A11);

$$R_{PS} = \left(\frac{\left((k_{pss} + k_{xss}) [S]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) \frac{[B]_p}{[S]_p} \right) [S]_p}{[S]_p + [S]_p \left(\frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p}} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A12)$$

La ecuación anterior se puede escribir como;

$$R_{PS} = (k_{ps} + k_{xs}) \left(\frac{\left([S]_p + \frac{(k_{psb} + k_{xsb})}{(k_{pas} + k_{xsa})} [B]_p \right) [S]_p}{[S]_p + [S]_p \left(\frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p}} \right) \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (A13)$$

Multiplicamos y dividimos por $\frac{k_{ps} + k_{xs}}{k_{psb} + k_{xsb}}$ la ecuación (A13)

$$R_{PS} = \frac{(k_{ps} + k_{xs})}{(k_{psb} + k_{xsb})} \left(\frac{\left(\frac{(k_{pas} + k_{xsa})}{(k_{psb} + k_{xsb})} [S]_p + [B]_p \right) [S]_p}{[S]_p + [S]_p \left(\frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p}} \right) \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (A14)$$

Factorizando la ecuación (A14)

$$R_{PS} = (k_{ps} + k_{xs}) \left(\frac{\left(\frac{(k_{pas} + k_{xsa})}{(k_{psb} + k_{xsb})} [S]_p + [B]_p \right) [S]_p}{\frac{(k_{pas} + k_{xsa})}{(k_{psb} + k_{xsb})} \left([S]_p + [S]_p \left(\frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p} \right)} \right) \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (A15)$$

$$R_{PS} = (k_{ps} + k_{xs}) \left(\frac{\left(\frac{(k_{pas} + k_{xsa})}{(k_{psb} + k_{xsb})} [S]_p^2 + [B]_p [S]_p \right)}{\left(\frac{(k_{pas} + k_{xsa})}{(k_{psb} + k_{xsb})} [S]_p + [S]_p \frac{(k_{pas} + k_{xsa}) [B]_p}{(k_{pbs} + k_{xbs}) [S]_p} \right)} \right) \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (A16)$$

Multiplicamos y dividimos por $k_{psb} + k_{xsb}$ la ecuación (A16);

$$R_{PS} = (k_{ps} + k_{xs}) \frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{psb} + k_{xsb}} \left(\frac{\left(\frac{(k_{pas} + k_{xsa})}{(k_{psb} + k_{xsb})} [S]_p^2 + [B]_p [S]_p \right)}{\left(\frac{(k_{pas} + k_{xsa})}{(k_{psb} + k_{xsb})} [S]_p + [S]_p \frac{(k_{pas} + k_{xsa}) [B]_p}{(k_{pbs} + k_{xbs}) [S]_p} \right)} \right) \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (A17)$$

Factorizando términos de la ecuación (A17) obtenemos la velocidad de polimerización específica para el estireno

$$R_{PS} = (k_{psb} + k_{xsb})(k_{pbb} + k_{xbb}) \left(\frac{(r_S [S]_p^2 + [B]_p [S]_p)}{((k_{pbb} + k_{xbb}) r_S [S]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) r_B [B]_p)} \right) \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (A18)$$

Donde:

$$r_S = \frac{k_{psb} + k_{xsb}}{k_{psb} + k_{xsb}} \quad r_B = \frac{k_{pbb} + k_{xbb}}{k_{psb} + k_{xsb}}$$

Ahora desarrollamos una expresión para la velocidad de polimerización del butadieno en la partícula, partiendo de la ecuación (A2)

$$R_{PB} = ((k_{pbb} + k_{xbb}) [B \bullet]_p [B]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) [S \bullet]_p [B]_p) \quad (A19)$$

De la ecuación (A6) despejamos la concentración de radicales terminando en butadieno y la introducimos en la ecuación (A19), para escribirla en términos de la concentración de radicales terminando en estireno.

$$R_{PB} = \left((k_{pbb} + k_{xbb}) \frac{(k_{psb} + k_{xsb}) [B]_p}{(k_{psb} + k_{xsb}) [S]_p} [S \bullet]_p [B]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) [S \bullet]_p [B]_p \right) \quad (A20)$$

Sacamos del paréntesis a $[S \bullet]_p$ de la ecuación (A20);

$$R_{PB} = \left((k_{pbb} + k_{xbb}) \frac{((k_{psb} + k_{xsb}) [B]_p)}{((k_{psb} + k_{xsb}) [S]_p)} [B]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) [B]_p \right) [S \bullet]_p \quad (A21)$$

Sustituimos la ecuación (A5) en la ecuación anterior, tenemos

$$R_{PB} = \left((k_{pbb} + k_{xbb}) \frac{(k_{psb} + k_{xsb}) [B]_p}{(k_{psb} + k_{xsb}) [S]_p} [B]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) [B]_p \right) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{(k_{psb} + k_{xsb}) [B]_p}{(k_{psb} + k_{xsb}) [S]_p}} \right) \frac{\bar{n} N}{N_A} \quad (A22)$$

Multiplicamos y dividimos por $[S]_p$ a la ecuación (A22)

$$R_{PB} = \left((k_{pbb} + k_{xbb}) \left(\frac{k_{peb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) \frac{[B]_p}{[S]_p} [B]_p + (k_{psb} + k_{xsb}) [B]_p \right) \cdot \left(\frac{[S]_p}{[S]_p + \left(\frac{k_{peb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) [B]_p} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A23)$$

Realizando la multiplicación

$$R_{PB} = \left(\frac{\left((k_{pbb} + k_{xbb}) \left(\frac{k_{peb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) [B]_p^2 + (k_{peb} + k_{xsb}) [B]_p [S]_p \right)}{[S]_p + \left(\frac{k_{peb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) [B]_p} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A24)$$

La ecuación (A24) se puede escribir como sigue;

$$R_{PB} = \left(\frac{\left(\left(\frac{k_{pbb} + k_{xbb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) [B]_p^2 + [B]_p [S]_p \right) (k_{peb} + k_{xsb})}{[S]_p + \left(\frac{k_{peb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) [B]_p} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A25)$$

Multiplicamos y dividimos por $(k_{psa} + k_{xsa})(k_{pbb} + k_{xbb})$ a la ecuación (A25);

$$R_{PB} = \left(\frac{k_{psa} + k_{xsa}}{k_{psa} + k_{xsa}} \right) \left(\frac{k_{pbb} + k_{xbb}}{k_{pbb} + k_{xbb}} \right) \left(\frac{\left(\left(\frac{k_{pbb} + k_{xbb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) [B]_p^2 + [B]_p [S]_p \right) (k_{peb} + k_{xsb})}{[S]_p + \left(\frac{k_{peb} + k_{xsb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} \right) [B]_p} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A26)$$

$$R_{PB} = (k_{psa} + k_{xsa})(k_{pbb} + k_{xbb}) \left(\frac{k_{pbb} + k_{xbb}}{k_{pbs} + k_{xbs}} [B]_p^2 + [B]_p [S]_p \right) \cdot \left(\frac{1}{\frac{(k_{psa} + k_{xsa})(k_{pbb} + k_{xbb})}{(k_{psb} + k_{xsb})} [S]_p + \frac{(k_{psa} + k_{xsa})(k_{pbb} + k_{xbb})}{(k_{psb} + k_{xsb})} \frac{(k_{psb} + k_{xsb})}{(k_{pbs} + k_{xbs})} [B]_p} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A27)$$

Agrupando términos iguales de la ecuación (A27);

$$R_{PB} = (k_{psa} + k_{xsa})(k_{pbb} + k_{xbb}) \left(\frac{(r_B [B]_p^2 + [B]_p [S]_p)}{(k_{pbb} + k_{xbb}) r_S [S]_p + (k_{psa} + k_{xsa}) r_B [B]_p} \right) \frac{\bar{n}N}{N_A} \quad (A28)$$

Donde:

$$r_S = \frac{k_{psa} + k_{xsa}}{k_{psb} + k_{xsb}} \quad r_B = \frac{k_{pbb} + k_{xbb}}{k_{pbs} + k_{xbs}}$$

En trabajos realizados anteriormente (Broadhead 1985) y (Gugliotta 1991) las velocidades de polimerización específicas para estireno y butadieno en la fase polímero, no toman en cuenta la transferencia de cadena de los monómeros y reportan las velocidades de polimerización parecidas a las obtenidas en este apéndice sin las constantes de transferencia de monómero, en el capítulo 1 la velocidad de polimerización del butadieno se refiere al monómeros 1 y del estireno al monómero 2.

$$R_{PS} = k_{psa} k_{pbb} \left(\frac{(r_S [S]_p^2 + [B]_p [S]_p)}{(k_{pbb} r_S [S]_p + k_{psa} r_B [B]_p)} \right) \frac{\bar{n}N_p}{N_A} \quad (A29)$$

$$R_{PB} = k_{psa} k_{pbb} \left(\frac{(r_B [B]_p^2 + [B]_p [S]_p)}{(k_{pbb} r_S [S]_p + k_{psa} r_B [B]_p)} \right) \frac{\bar{n}N_p}{N_A} \quad (A30)$$

Donde

$$r_S = \frac{k_{psa}}{k_{psb}} \quad r_B = \frac{k_{pbb}}{k_{pbs}}$$

APENDICE A2

“ESTIMADOR DE ESTADOS PARA PLANTAS NO LINEALES”

Problema de Estimación para Plantas No Lineales

Consideremos la planta real con dinámica no lineal.

$$\dot{x} = f(x, u(t), r), \quad y = h(x, r), \quad x \in X, \quad u \in U, \quad y \in Y \quad (A1)$$

La planta dinámica no lineal tiene n estados (x), m mediciones de salida (y), p entradas conocidas (u). Los mapas (f) y (h) son suaves e infinitamente diferenciable. El problema consiste en construir un estimador para generar una dinámica de los estados inferida que converge a la dinámica de la planta real.

Propiedad de Estimabilidad

Antes de construir el estimador hay que determinar si la planta es o no estimable, a partir de las mediciones de salida (con el mapa (h) y sus derivadas en el tiempo). Entonces, sea un conjunto de enteros positivos $k_1 + \dots + k_m$ (para cada salida) que determina el siguiente mapa.

$$y(t) = \left[y_1, \dots, y_1^{(k_1-1)}, \dots, y_m, \dots, y_m^{(k_m-1)} \right](t) \quad k_1 + \dots + k_m = k \leq n \quad k_i > 0$$

De lo anterior si no tiene una medición la región de trabajo se encuentra en un espacio del tamaño del número de los estados $x(t) = n$. Si usamos $y = h(x, r)$ con m mediciones, entonces la región de trabajo se reduce a un espacio de $n - 1$.

$$x^T = \{x \in X / y(t) = h(x, r)\} \quad h(x, r) = \phi_1(x)$$

Si obtenemos la derivada de la salida. Entonces se tienen 2 hiperplanos, estos planos son independientes y la región de trabajo se reduce a un espacio $n - 2$.

$$\dot{y} = \frac{\partial h}{\partial x} \dot{x} = \frac{\partial h}{\partial x} f(x, u) = L_r h = \phi_2(x)$$

En general la dimensión de la superficie del mapa observable es $(n - m)$ y la dimensión de la superficie no observable es $(n - k)$. Si $k = n$ el sistema es observable, es decir, que el mapa observable es invertible para x y consecuentemente el estimado y la dinámica del estado de la planta coinciden $\hat{x}(t) = x(t)$. Si $k < n$ el mapa detectable esta compuesta por mapa observable y

una superficie no observable que es invertible con respecto a x obteniendo una dinámica del estimado que tiende a la dinámica de la planta real $\chi(t) \rightarrow x(t)$. El mapa de salida es

$$\phi_I(x, u) = \left[h_1, \dots, L_f^{(k_1-1)} h_1, \dots, h_m, \dots, L_f^{(k_m-1)} h_m \right]^T \quad k_1 + \dots + k_m = k \leq n \quad k_i > 0$$

Donde ϕ_I es un mapa no lineal y $L_f^i \alpha$ denota la derivada direccional del campo escalar $\alpha(x, t)$ con respecto al campo vectorial $f(x, u(t))$, y su formula es.

$$L_f^{i+1} \alpha = L_f^i (L_f \alpha), \quad i \geq 1, \quad L_f^0 \alpha = \alpha \quad L_f \alpha = \alpha_x f + \alpha_t, \quad \alpha_x = \frac{\partial \alpha}{\partial x}, \quad \alpha_t = \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

De la construcción del estimador son listados y presentadas las propiedades de estimabilidad del diseño de estimación, que nos permite saber si la planta es o no estimable..

Definición 1. El movimiento de la planta (ecuación. A1) es RE-estimable (Robustamente exponencialmente-estimable) si hay m enteros (índices de observabilidad) k_1, \dots, k_m para cada salida ($k_1 + \dots + k_m = k \leq n$, $k_i > 0$) y un mapa no observable $\phi_{II}(x, u) = [\phi_{k+1}, \dots, \phi_n]^T$ tal que, en una vecindad cercana a

- (i) El mapa detectable $\phi(x, u) = [\phi_I, \phi_{II}]^T$ es Rx-invertible
- (ii) El mapa $\phi(x, u) = \left[L_f^{k_1} h_1, \dots, L_f^{k_m} h_m \right]^T$ es L-continuo
- (iii) El movimiento no observable es RE-estable

Si $k = n$ no existiendo dinámica no observable y, la condición (iii) es trivialmente conocida; entonces se dice que la planta es RE-observable. De lo contrario si $k < n$ se dice que la planta es RE-detectable.

Construcción del Estimador

Se asume que la planta es estimable de acuerdo a la definición 1. Ahora el problema consiste en construir un estimador de estados (x) para plantas no lineales, a partir de las mediciones de salida (y), para generar una dinámica de los estados inferida (χ) que converge a la dinámica de la planta real.

$$\dot{x}_u = \Gamma_u x_u + \Pi_u v(t) \quad u = \Delta_u x_u \quad (A1.a)$$

$$x = f(x, u(t), r), \quad y = h(x, r) \quad (A1.b)$$

El mapa detectable consta de un mapa observable que contiene las mediciones de las salidas de la planta, y un mapa no observable.

$$\phi(x, u) = [\phi_I, \phi_{II}]^T = [x_1, \dots, x_n] = x$$

Y además de la propiedad (i) de la definición 1 implica la existencia de un mapa inverso (ϕ^{-1}), por lo tanto, se asume que el mapa detectable es Rx-invertible (Robustamente invertible para x) tal que:

$$\phi^{-1}[\phi(x, u)] = x \quad (A2)$$

El mapa observable que fue definido anteriormente y el mapa ϕ que es L-continuo con la propiedad (ii) de la definición 1.

$$\begin{aligned} \phi_I(x, u) &= [h_1, \dots, L_f^{(k_1-1)} h_1, \dots, h_m, \dots, L_f^{(k_m-1)} h_m]^T \\ \phi(x, u) &= [L_f^{k_1} h_1, \dots, L_f^{k_m} h_m]^T \end{aligned}$$

La dinámica del mapa detectable se puede obtener derivando el mapa observable y no observable:

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_I(x, u) &= L_f(\phi_I(x, u)) = [L_f h_1, \dots, L_f^{(k_1)} h_1, \dots, L_f h_m, \dots, L_f^{(k_m)} h_m]^T \\ \dot{\phi}_{II}(x, u) &= L_f(\phi_{II}(x, u)) \end{aligned}$$

Donde ϕ_I y ϕ_{II} es un mapa no lineal, usamos la derivada direccional

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_I(x, u) &= \Gamma \phi_I(x, u) + \Pi \varphi(x, u, v(t)) \\ \dot{\phi}_{II}(x, u) &= \left[\frac{\partial \phi_{II}}{\partial x} f + \frac{\partial \phi_{II}}{\partial u} x_u \right]_{x=\phi^{-1}(x, u)} \end{aligned}$$

Observar que $\phi_I(x, u)$ es la dinámica de la parte observable y $\phi_{II}(x, u)$ es la dinámica de la parte no observable. Γ y Π son matrices de bloque diagonal (Ver apéndice A3). Sustituyendo el mapa inverso (ecuación A(2)) en la dinámica observable tenemos que la planta aumentada es;

$$x_u = \Gamma_u x_u + \Pi_u v(t) \quad u = \Delta_u x_u \quad (A3.a)$$

$$\phi_I(x, x_u) = \Gamma \phi_I(x, x_u) + \Pi \varphi(\phi^{-1}(\phi(x, x_u)), x_u, v(t)) \quad y = h(x) \quad (A3.b)$$

$$\dot{\phi}_{II}(x, u) = \left[\frac{\partial \phi_{II}}{\partial x} f + \frac{\partial \phi_{II}}{\partial u} (\Gamma_u x_u + \Pi v(t)) \right]_{x=\phi^{-1}(x, x_u)} \quad (A3.c)$$

Realizamos el siguiente cambio de coordenadas

$$z = \phi_a(x, x_u, r); \quad z = [z_u, z_I, z_{II}]^T, \quad \phi_a(x, x_u, r) = [x_u, \phi_I^T(x, x_u, r), \phi_{II}^T(x, x_u, r)]^T$$

La planta aumentada en la nuevas coordenadas (z) es:

$$\dot{z}_u = \Gamma_u z_u + \Pi_u v(t) \quad u = \Delta_u z_u \quad \dim z_u = v \quad (\text{A4.a})$$

$$\dot{z}_I = \Gamma z_I + \Pi \varphi(\phi^{-1}(z), z_u, v(t)) \quad y = \Delta z_I \quad \dim z_I = k \quad (\text{A4.b})$$

$$\dot{z}_{II} = \left[\frac{\partial \phi_{II}}{\partial x} f + \frac{\partial \phi_{II}}{\partial u} \dot{x}_u \right]_{x = \phi^{-1}(z, x_u)} \quad \dim z_{II} = n - k \quad (\text{A4.c})$$

Tenemos que la planta aumentada en coordenadas z (los mapas θ y w son definidos en el apéndice A3) esta de la siguiente forma.

$$\dot{z}_u = \Gamma_u z_u + \Pi_u v(t) \quad u = \Delta_u z_u \quad (\text{A5.a})$$

$$\dot{z}_I = \Gamma z_I + \Pi \theta(z_u, z_I, z_{II}, v(t)) \quad y = \Delta z_I \quad (\text{A5.b})$$

$$\dot{z}_{II} = w[z_u, z_I, z_{II}, v(t)] \quad \dim z_I = k \quad \dim z_{II} = n - k \quad (\text{A5.c})$$

La observabilidad de los pares de las matrices (Γ y Δ) y cumplen con la condición de estimabilidad y además el mapa φ (o θ en coordenadas z) es L-continuo se puede considerar el siguiente sistema

$$\dot{\zeta}_u = \Gamma_u \zeta_u + K_u (u - \Delta \zeta) \quad K_u \in \mathcal{K}_u \quad (\text{A6.a})$$

$$\dot{\zeta}_I = \Gamma \zeta_I + \Pi \theta(\zeta_u, \zeta_I, \zeta_{II}, v(t)) + k_o (y - \Delta \zeta_I) \quad K_o \in \mathcal{K}_o \quad (\text{A6.b})$$

$$\dot{\zeta}_{II} = w[\zeta_u, \zeta_I, \zeta_{II}, v(t)] \quad (\text{A6.c})$$

Como un detector para la planta aumentada con K_u y K_o denotando un conjunto de matrices de ganancias de bloque diagonal (definidas en apéndice A3). Regresando a las coordenadas originales del estimador, se tiene que la dinámica inferida de los estados estimados tiene la siguiente forma

$$\dot{\chi}_u = A_u \chi_u + K_u u \quad \psi_u = \Delta_u \chi_u \quad (\text{A7.a})$$

$$\dot{\chi} = f(\chi, \Delta_u \chi_u, \rho) + G(\chi, \chi_u, \rho, K_o) [y - h(\chi, \chi_u)] \quad \psi_o = h(\chi) \quad (\text{A7.b})$$

$$\text{donde } A_u = \Gamma_u - K_u \Delta$$

El estimador candidato (ecuación A7.b) de la planta aumentada esta compuesto de dos términos, el primer termino es un predictor mientras el segundo termino es un corrector, donde ψ_u y ψ son estimados de las señales medidas u y y, además K_u (lineal) y G (no lineal) son matrices de ganancias a ser determinadas. $G(\chi, \chi_u, \rho, K_o)$ es un corrector manejado por el error de las salidas.

$$G(\chi, \chi_u, \rho, K_o) = \Theta_I(\chi, \chi_u, \rho) K_o(s_o) \quad [\Theta_I(\chi, \chi_u, \rho), \Theta_{II}(\chi, \chi_u, \rho)] = \phi_x^{-1}(\chi, \chi_u, \rho) K_o(s_o)$$

APENDICE A3

MATRICES VECTORES Y MAPAS NO LINEALES

Vectores y matrices

bd M := bloque diagonal de la matriz M

$$\Gamma_{u/o} = \text{bd}[\Gamma_1^{u/o}, \dots, \Gamma_{p/m}^{u/o}] = \begin{bmatrix} \Gamma_1^{u/o} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \Gamma_{p/m}^{u/o} \end{bmatrix} \dim \Gamma_{u/o} = (v_{xu} / k_{xk})$$

$$\Gamma_i^{u/o} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \ddots & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix} \dim \Gamma_i^{u/o} = (v_i x v_i / k_i x k_i)$$

$$\Pi_{u/o} = \text{bd}[\pi_1^{u/o}, \dots, \pi_{p/m}^{u/o}] = \begin{bmatrix} \pi_1^{u/o} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \pi_{p/m}^{u/o} \end{bmatrix} \dim \Pi_{u/o} = (v_{xp} / k_{xm})$$

$$\pi_i^{u/o} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \dim \pi_i^{u/o} = (v_i x 1 / k_i x 1)$$

$$\Delta_{u/o} = \text{bd}[\delta_1^{u/o}, \dots, \delta_{p/m}^{u/o}] = \begin{bmatrix} \delta_1^{u/o} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \delta_{p/m}^{u/o} \end{bmatrix} \dim \Delta_{u/o} = (p_{xu} / m_{xk})$$

$$\delta_i^{u/o} = [1 \ 0 \ \dots \ 0] \dim \delta_i^{u/o} = (1_{xu} / 1_{xk_i})$$

$$K^o = \text{bd}[k_1^o, \dots, k_m^o] = \begin{bmatrix} k_1^o & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & k_m^o \end{bmatrix} \dim K^o = (k \times m)$$

$$k_i^o = \left[\left(S_O k_{i1}^o, \dots, S_O^k k_{k_i}^o, S_O^{k+1} k_i^I \right)^T \right]_{\dim k_i^o = (k_i \times 1)}$$

$$K_o^e = \text{bd} \left[\left(S_O k_{i1}^o, \dots, S_O^k k_{k_i}^o, S_O^{k+1} k_i^I \right)^T, \dots, \left(S_O k_{im}^o, \dots, S_O^m k_{k_m}^o, S_O^{m+1} k_m^I \right)^T \right]_{\dim K_o^e = (k \times m)}$$

$$\begin{aligned} A_{u/o} &= \Gamma_{u/o} - K_{u/o} \Delta_{u/o}, & A_o^e &= \Gamma_o^e - K_o^e \Delta_o^e \\ \Gamma_o^e &= \text{bd} [\Gamma_1^e, \dots, \Gamma_m^e] & \Delta_o^e &= \text{bd} [\delta_1^e, \dots, \delta_m^e] & \Pi_o^e &= \text{bd} [\pi_1^e, \dots, \pi_m^e] \\ \Gamma_i^e &= \Gamma_i^o \dim \Gamma_i^e = (k_i + 1) \times (k_i + 1) & \delta_i^e &= [\delta_i^o, 0] & \pi_i^e &= [\pi_i^o, 0] \end{aligned}$$

Mapas no lineales

$$\begin{aligned} \theta(z, v, r) &= \left\{ \phi(x, x_u, \dot{x}_u) \right\}_{\left[x = \phi^{-1}(z, r), x_u, \dot{x}_u = \Gamma_u z + \Pi_u v \right]} \\ w(z, v, r) &= \left[\frac{\partial \phi_I}{\partial x} f + \frac{\partial \phi_{II}}{\partial x} \dot{x}_u \right]_{\left[x = \phi^{-1}(z, r), x_u, \dot{x}_u = \Gamma_u z + \Pi_u v \right]} \\ \omega(e_{II}, t) &= \left\{ w[(z'_u, z'_I, z'_{II} + e)']', v, r \right\} - w(z, v, r) \Big|_{[z(t), v(t)]} \\ q_I(e_u, e_I, e_{II}, v, e_r, t) &= \left[\theta(z + e, v, r + e_r) - \theta(z, v, r) \right] \Big|_{[z(t), v(t)]} \\ q_{II}(e, v, e_r, t) &= \left\{ w(z + e, v, r + e_r) - w[(z'_u, z'_I, z'_{II} + e)']', v, r \right\} \Big|_{[z(t), v(t)]} \\ q_S(e_{II}, e_r, t) &= q_I(0, e_{II}, 0, e_r, t) & q_r(e_I, e_u, t) &= q_I(e_I, e_{II}, e_u, e_r, t) - q_I(0, e_{II}, 0, e_r, t) \end{aligned}$$

Bibliografía

Alvarez J. y T. López, **"Robust Dynamics State Estimation of Nonlinear Plants"**, AIChE Journal, 45(1), (1999), pp.107 - 113

Alvarez J., **"A Robust State Estimator Design for Nonlinear Plants"**, Proceedings of the American Control Conference, (1997) pp. 3058 - 3062

Alvarez J., **"Output-feedback Control of Nonlinear Plants"**, Am. Ints. Cham. Engineer Journal, 42 (9), (1996), pp. 2540 - 2554.

Alvarez J., Alvarez J. J., y Hernández M., **"A Population Balance Approach for the Description of Particle Size Distribution in Suspencion Polymerization Reactors"**, Chem. Engng. Sci., Volumen 49(1), (1994b), pp. 99 -113.

Alvarez J., Suarez R. y Sanchez A. **"Semiglobal Nonlinear Control Based on Complete Input-Output Linearization and its Application to the Start-Up of a Continuous Polymerization Reactor"**, Chem. Engng. Sci., Volumen 49(21), (1994), pp. 3617 -3630.

Alvarez J., Suarez R. y Sanchez C., **"Nonlinear Decoupling Control of Free-Radical Polymerization Continuos Stirred Tank Reactors"**, Chem. Engng. Sci., Volumen 45(11), (1990), pp. 3341-3354.

Alvarez J., Suarez R. y Vargas F., **"Nonlinear Control of Molecular Weight Distribution in a Polymerization Reactor"**, IFAC Proo. Symp. and Desig. Methds. for Contr. Sist., Volumen 2, (1991), pp. 53415 -539.

Alvarez J., Zaldo F. y Padilla S., **"Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods"**, Dycord+95., Volumen 45(11), (1995), pp. 363 - 368.

Bovey F. A., I. M. Kolthoff, I. Medalia y E. J. Meehan, **"Emulsion Polymerization"**, Ed. John Wiley (1965), pp. 260-261

Broadhead T. O., A. E. Hamielec y J. F. MacGregor, **"Dynamic Modelling of tha Batch, Semi-Batch and Continuous Production of Styrene/Butadiene Copolymers by Emulsion Polymerization"**, Makromol. Chemical, Suppl., Vol. 10(11), (1985), pp.105-128

Dafniotis P. y Saldivar E, **"Modeling of Emulsion Copolymerization ReactorsKinetics and Monomer Partition"**, Proj. Term. Che 730 Chemical Reactor Principles, University of Wisconsin-Madison, Department of Chemical Engineering, May (1990)

- Dimitratos J., C. Georgakis, M. S., El-Aasser y A. Klein, **"Dynamic Modeling and State Estimation for an Emulsion Copolymerization Reactor"**, Computers Chemical Engineering, Vol. 13(12), (1989), pp. 21 – 33
- Flory P. J. **"Principles of Polymer Chemistry"**, Cornell University Press, Ithaca, NY. (1953)
- Gelb A. **"Applied Optimal Estimation"**, (ed.) The MIT Press, Cambridge 1974.
- Gilbert Robert G., **"Emulsion Polymerization"**, Ed. Academic Press, London, (1995)
- González J., **"Control de Reactores de Homopolimerización en Emulsión"**, Tesis de Maestría en Ingeniería Química Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. (1994),
- Gugliotta L. M. M. C. Brandolini, J. R. Vega, E. O. Iturralde, J. L. Azum y G. R. Meira, **"Dynamic Model of a Continuous Emulsion Copolymerization of Styrene and Butadiene"**, Polymer Reaction Engineering, Vol. 3(3), (1995), pp. 201 – 233
- Gugliotta L. M., M. Arotcarena, J. R. Leiza y J. M. Asua, **"Estimation of Conversion and Copolymer Composition in Semicontinuous Emulsion Polymerization Using Calorimetric Data"**, Polymer, Vol. 36, No 10, (1995) pp. 2019-2023
- Guillot J. **"Computer Simulation of Emulsion Copolymerization Processes for Monomers of Different Water Solubility"**, In K. H. Reichter, Ed Polymer Reaction Engineering , Hunthing and Wepf Verlag, Heidelberg, (1986), pp. 147 - 164
- Gurutze Arzamend y J. M. Asua, **"Monomero Addition Policies for Copolymer Composition Control in Semicontinuous Emulsion Copolymerization"**, Journal of Applied Polymer science, Vol. 38, pp. 2019-2936 (1989)
- John P. Congalidis., J. R. Richards and W. Harmon Ray **"Feedforward and Feedback Control of a Solution Copolymerization Reactor"** , AIChE Journal. volumen 35, Numero 6, (1989), pp. 891 -907.
- Kozub D. J. and MacGregor J. F., **"Feedback Control of Polymer Quality in Semi-batch Copolymerization Reactors"**, Chem. Engng. Sci. 47, numero 4, (1992a.), pp. 929 - 942.
- Kwakernak, H. y R. Sivan, **"Linear Optimal Control Systems"**, Wiley-Interscience, N.Y., (1972)
- López Arenas T., Alvarez J. y Padilla S., **"State estimation of a continuous solution copolymerization reactor"**, Internacional Symposiim on Advanvaced Control of Chemical Processes, IFAC - ADCHEM (en junio de 1997).
- María J. Barandiaran, Lourdes López de Arbina, J. C. de la Cal, L. M. Gugliotta y J. M. Asua, **"Parameters Estimation in Emulsion Copolymerization Using Reaction Calorimeter Data"**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 55, 1231-1239 (1995)

- McDonald P. J., **"A Practical Approach to Understanding Emulsions"**, Journal of Water Borne Coatings, (1982), pp. 11 – 23
- McKenna, T. F., G. Févotte, C. Graillat, J. Guillot, **"Joint Use of Calorimetry, Densimetry and Mathematical Modeling for Multiple Component Polymerisations."**, Trans. IchemE, 74A, pp 340-348, (1996)
- Moritz H.-U., **"Polymerization Calorimetry - A Powerful Toll for Reactor Control"**, K. H. Reichert y W. Geiseler, Ed. Polymer Reaction Engineering, Germany (1989), pp. 248 – 266
- Nomura M. y K. Fujita, **"On the prediction of the Rate of Emulsion Copolymerization and Copolymer Composition"**, Makromol. Chemical Suppl. Vol 10(11), (1985), pp. 25 - 42
- O'Toole J. T., **"Kinetics of Emulsion Polymerization"**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9, (1965), pp. 1291-1297
- Padilla S. y Alvarez J., **"Control of continuous copolymerization reactors"**, Am. Ints. Chem. Engineers Journal. (En prensa). (1997)
- Ray W. H., T. L. Douglas and E. W. Godsalve **"Molecular weight Distributions in Copolymer Systems. I Living Copolymers"**, Makromoleculs. volumen 4 numero 2, (1969), pp. 162 -165.
- Ray W. H., T. L. Douglas and E. W. Godsalve, **"Molecular weight Distributions in Copolymer Systems. II Free Radical Copolymerization"**, Makromoleculs. volumen 4 Numero 2, (1970), pp. 166 -174.
- Richards J. R. Y J. P. Congalidis, **"Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors"**, Journal of Applied Polymer Science, Vol 37, (1989), pp. 2727 - 2756
- Saldivar E., P. Dafniotis y W. H. Ray, **"Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model Formulation and Application to Reactors Operating with Micellar Nucleation"**, Rev. Macromol. Chemical Phys., C38(2), (1998), pp. 207-325
- Sayer C., E. I. Lima and C. Pinto, **"Dynamic modeling of SBR emulsion polymerization reactors refrigerated by thermosyphons"**, Chem. Engng. Sci. Vol. 52 No. 3, (1997), pp. 341 - 356.
- Schuler H. y C. U., Schmidt **"Calorimetric-State Estimators for Chemical Reactor Diagnosis and Control: Review of Methods and Applications"**, Chemical Engineering Science, Vol. 47(4) (1992), pp. 899-915
- Smith W. V. y R. H. Ewart **"Kinetics of Emulsion Polymerization"**, Journal of Chemical Physics, Vol. 16(6), (1948) 592-599

Ugelstad J. y F. K. Hansen, "**Kinetics and Mechanism of Emulsion Polymerization**", Rubber Chemical & Technol. Vol. 49, (1976), pp.536-609

Ugelstad J., P. C. Mork, A. Berge, R. Ellingsen y A. A. Khna "**Emulsion Polymerization**", Ed. Piirma, Ac. Press, (1982), pp 383

Varela de la Rosa L., E. D. Sudol, M. S. El-Asser y A. "**Klein, Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter**", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, (1996), pp. 461-473

Vargas F., Alvarez J. y Suárez R., "**Nonlinear Study of the Periodic Operation for Free-Radical Homopolymerization Reactors**", 1st. IEEE Conf. on Contr. Applications, Vol. 1, (1992), pp. 84 - 89.

Zaldo F., "**Modelado de la Termopolimerización en Emulsión en un Reactor por Lotes**", Tesis de maestría en ingeniería química, UNAM, (1991)