



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Análisis del Control y Optimización de un Reactor Piloto para Producir Poliacetato de Vinilo

Andrés Augusto Herrera Morales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia

2018

Análisis del Control y Optimización de un Reactor Piloto para Producir Poliacetato de Vinilo

Andrés Augusto Herrera Morales

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Química

Director:

Ph.D Iván Darío Gil Chaves

Codirector (a):

Ph.D Gerardo Rodríguez Niño

Línea de Investigación:

Diseño y optimización de procesos

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación en procesos químicos y bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2018

*A mis padres, amigos, compañeros y estudiantes
de ingeniería química que hicieron parte de este proceso.*

Agradecimientos

Resulta complejo para mí agradecer a todas y cada una de las personas que día a día hicieron parte de este proceso; sus aportes grandes o pequeños, contribuyeron sin duda alguna a la culminación exitosa de este proyecto. Primero, quiero dar gracias a mi director Iván Darío Gil Chaves, quien a través de sus palabras fue sembrando en mí la confianza necesaria. Agradezco su paciencia en cada lectura y su manera tan acertada de decir las cosas. Segundo, a mis compañeros de maestría Jesús Jaime, Jesús Quintero, Sergio Hidalgo y Felipe Martínez, seres excepcionales académica y personalmente. Todos con personalidades totalmente distintas fuimos capaces de apoyarnos en cada trabajo; un favor o una idea, eran suficientes y gratificantes. A Bibiana Raba, quien quiso desarrollar su trabajo de grado conmigo y estuvo acompañándome durante casi toda la etapa experimental.

Siempre agradeceré a mis padres; su influencia y su constante motivación estuvieron presentes en cada paso de este proceso. Su apoyo emocional y económico me permitieron focalizarme y hacer de este proyecto un espacio de formación exclusivo para mí. Ellos hicieron que mi única preocupación fuera cumplir con esta meta. Gracias a mi novia Juanita Corredor, cómplice y amiga, con ella comparto la mayor parte de mi tiempo libre y fue quien más tuvo que sufrir mis tardes de constante escritura y mala redacción. A Ricardo Cortés, laboratorista que siempre estuvo dispuesto a prestar su ayuda. A todos los que por el momento olvido, pero hicieron parte de este gran proyecto personal y profesional, MIL GRACIAS

Resumen

Este trabajo presenta el modelamiento y optimización de la reacción de polimerización de Vinil Acetato (VAc), desarrollado con el objetivo de establecer las condiciones operacionales necesarias para minimizar el tiempo de procesamiento. El sistema se modeló teniendo en cuenta las interacciones fisicoquímicas, energéticas y usando las condiciones de operación que normalmente emplea una empresa de producción de adhesivos en Colombia. Para este modelamiento se utilizó como base un equipo de reacción de 65L ubicado en la Universidad Nacional de Colombia y un reactor de 11m³ ubicado en Preflex S.A. A partir de los resultados de la simulación base, se realizó la optimización de cada modelo, mediante el método de control óptimo, en donde se modificaron los flujos de alimentación de monómero, iniciador y fluido de enfriamiento. Para cada problema de optimización identificado se buscó crear las condiciones operacionales que permitieran reducir el tiempo de este procesamiento. Por otra parte, se analizó numéricamente la controlabilidad del sistema de reacción a escala piloto usando dos estrategias, PID y MPC; ambas presentaron un comportamiento satisfactorio, pero la más recomendada es la estrategia PID debido a su facilidad de implementación. Por último y teniendo en cuenta los resultados previos, se validó experimentalmente el proceso de reacción en un reactor a escala piloto, siguiendo los perfiles de las 3 propiedades medibles: contenido de sólidos, viscosidad y temperatura de proceso. Se encontró que es posible realizar la reducción de tiempo planteada en la optimización, usando agua como fluido refrigerante y mediante un control PID adaptativo, mantener las propiedades físicas del material en los parámetros establecidos, pero cambiando la distribución de tamaños de las partículas.

Palabras Clave: Polimerización en Emulsión, Simulación, Optimización Dinámica, Acetato de Polivinilo, Control PID adaptativo.

Abstract

Modelling, simulation and optimization of the vinyl acetate polymerization was realized in this paper in order to determine the operating conditions that allows the reaction time minimization. The system has been modeled considering the physicochemical, energy interactions and operating conditions of the industrial reactor from an adhesive production company in Colombia. Polymerization modelling was based on a 65L steel reactor located at the National University of Colombia and a 11m³ reactor located on Preflex S.A. Based on the results of the simulation, an optimization process of each model was carried out, using the optimal control method, where the monomer feed, initiation and cooling fluid were modified. Operational conditions that allows a time process reduction were determined on each optimization problem. On the other hand, the controllability of the system using the PID and MPC control strategies were analyzed, both with a satisfactory performance through time, being the PID strategy more recommended due to its ease of implementation. Finally, the reaction process was experimentally validated in a pilot scale reactor, following the profiles of 3 measurable properties during the process: Solids content, viscosity and process temperature. Pilot scale experimentations show that it is possible to reduce the reaction time using water as coolant, with a dynamic PID control, keeping holding the polymer physical properties, but with a different size particle distribution

Keywords: Emulsion polymerization, Simulation, Dynamic Optimization, Polyvinyl Acetate, Adaptative PID Control

Contenido

| | |
|---|-----------|
| Introducción | 18 |
| CAPÍTULO 1 | 21 |
| MARCO CONCEPTUAL..... | 21 |
| 1.1 Polimerización | 22 |
| 1.2 Distribución espacial y estructural | 24 |
| 1.3 Análisis de producto | 25 |
| 1.3.1 Acetato de Vinilo. | 25 |
| 1.3.2 Poli acetato de Vinilo..... | 27 |
| 1.3.3 Mercado de adhesivos | 28 |
| 1.3.4 Iniciador..... | 29 |
| 1.4 Tipos de Polimerización | 32 |
| 1.4.1 Polimerización por Condensación..... | 32 |
| 1.4.2 Polimerización por Radicales Libres | 33 |
| 1.5 Polimerización en Emulsión | 35 |
| 1.6 Descripción procedimental de la reacción..... | 38 |
| CAPÍTULO 2 | 42 |
| MODELAMIENTO SISTEMA DE REACCIÓN | 42 |
| 2.1 Balance Iniciador..... | 43 |
| 2.2 Balance Monómero..... | 43 |
| 2.3 Balance de Energía | 49 |
| 2.4 Parámetros de modelamiento..... | 55 |
| 2.5 Propiedades determinantes de Calidad..... | 56 |
| 2.6 Simulación polimerización en emulsión | 56 |
| 2.7 Escalado de la operación | 64 |
| CAPITULO 3 | 67 |
| OPTIMIZACIÓN DINÁMICA DEL SISTEMA DE REACCIÓN..... | 67 |
| 3.1 Características de un problema de optimización dinámica..... | 69 |
| 3.1.1 Perfiles Variables de Control | 71 |
| 3.1.2 Formulación del problema de optimización..... | 73 |
| 3.1.3 Programación Secuencial Cuadrática | 74 |
| 3.2 Optimización dinámica de la producción de poli acetato de vinilo..... | 76 |
| 3.2.1 Optimización dinámica del sistema de polimerización a escala industrial | 78 |
| 3.2.2 Optimización dinámica del sistema de polimerización a escala piloto..... | 84 |
| CAPÍTULO 4 | 90 |
| ANÁLISIS DE CONTROL DEL SISTEMA DE REACCIÓN | 90 |
| 4.1 Señales y sistemas en tiempo discreto | 90 |
| 4.1.1 Transformadas Z | 90 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.2 Polos y ceros en modelos discretos..... | 91 |
| 4.2 Control PID..... | 93 |
| 4.3 Control en Sistemas de polimerización en emulsión. | 95 |
| 4.4 Función de Transferencia Sistema Reacción Polimerización en Emulsión | 98 |
| 4.5 Control PID para un sistema de polimerización en emulsión..... | 102 |
| 4.6 Modelamiento de control predictivo (MPC) | 107 |
| 4.7 MPC para un sistema de polimerización en emulsión..... | 111 |
| 4.8 Comparación de estrategias de control | 114 |
| CAPÍTULO 5..... | 117 |
| VALIDACIÓN EXPERIMENTAL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN REACTOR | |
| PILOTO..... | 117 |
| 5.1 Especificaciones del Reactor de Polimerización a Escala Piloto | 117 |
| 5.2 Determinación de monómero remanente | 121 |
| 5.3 Determinación de viscosidad, contenido de sólidos y tamaño de partícula | 122 |
| 5.4 Lazos de control asociados | 123 |
| 5.5 Validación experimental caso base de la polimerización en emulsión | 124 |
| 5.6 Validación experimental de perfiles óptimos polimerización en emulsión | 129 |
| CAPITULO 6..... | 135 |
| Conclusiones y recomendaciones..... | 135 |
| a. Conclusiones | 135 |
| b. Recomendaciones..... | 137 |
| BIBLIOGRAFÍA | 139 |

Lista de figuras

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1-1. Distribución de pesos moleculares por número (Mw_n) y por peso (Mw_m) para un polímero. Fuente: Autor..... | 23 |
| Figura 1-2. Conformaciones de materiales poliméricos. Isotácticos (a), Sindiotácticos (b), Atácticos (c). Fuente: Autor. Adaptado de: (T. Oswald, 2010) | 24 |
| Figura 1-3 Distribución Espacial de un Polímero. Fuente: (T. Oswald, 2010)..... | 25 |
| Figura 1-4. División del mercado de adhesivos para el año 2016. Adaptado de: (Legros, 2017) .. | 28 |
| Figura 1-5 Influencia de la concentración de iniciador en reacciones de polimerización en emulsión. Adaptación de: (Liu et al, 2016)..... | 29 |
| Figura 1-6. Número de partículas por micela a) n entre 0.1 y 0.5, b) n igual a 0.5, c) n superior a 0.5 y hasta 2.0. | 30 |
| Figura 1-7. Representación de la formación de radicales libres de persulfato de sodio. | 31 |
| Figura 1-8. Representación activación de radicales en el vinil acetato..... | 32 |
| Figura 1-9. Tipos de Polimerización por Radicales Libres. Adaptado de: (Matyjaszewski & Davis, 2002) | 34 |
| Figura 1-10. Posibles ubicaciones del radical que ataca el enlace doble del compuesto. Adaptado de: (Matyjaszewski & Davis, 2002)..... | 35 |
| Figura 1-11. Representación del proceso de Polimerización en emulsión. Adaptación de: (J. A. Bonham et al, 2014)..... | 36 |
| Figura 1-12. Perfil de velocidad de polimerización..... | 38 |
| Figura 1-13. Diagrama de proceso de polimerización de acetato de vinilo. | 39 |
| Figura 2-1. Variación del área superficial de partícula para a diferentes relaciones de emulsificante y monómero. Unidades en kg surfactante / kg de monómero (ej. • 0,02 kg PVOH/kg VAM). Adaptado de (Gulbekian, 1968) | 46 |
| Figura 2-2. Condensación en forma de película en una superficie (Diez, 2010) | 54 |
| Figura 2-3. Flujos de alimentación de monómero y persulfato de sodio para reactor a escala piloto. | 57 |
| Figura 2-4. Perfiles de monómero remanente y temperatura para reactor a escala piloto. (--) Modelo simplificado, (--) Modelo complejo..... | 58 |
| Figura 2-5. Viscosidad polímero y porcentaje de sólidos para reactor a escala piloto. . (--) Modelo simplificado, (--) Modelo complejo..... | 59 |
| Figura 2-6. Velocidad de reacción (izquierda) y dispersidad (derecha) de una polimerización en emulsión de vinil acetato a escala piloto. (--) Modelo simplificado, (--) Modelo complejo. | 60 |
| Figura 2-7. Perfiles de alimentación de monómero e iniciador para reactor en escala industrial... 61 | 61 |
| Figura 2-8. Perfiles de monómero remanente y temperatura para reactor a escala industrial. | 62 |
| Figura 2-9. Perfiles de viscosidad y fracción de sólidos para reactor en escala industrial. | 62 |
| Figura 2-10. Perfil de temperatura simulado y medido a escala industrial. | 64 |
| Figura 3-1. Perfil variable de control ut mediante control constante a trozos. Fuente: Autor | 72 |
| Figura 3-2. Perfil variable de control ut mediante control lineal a trozos. Fuente: Autor | 72 |
| Figura 3-3. Perfil variable de control ut mediante control lineal y continuo. Fuente: Autor. | 72 |

| | |
|---|-----|
| Figura 3-4. Perfil variable de control <i>ut</i> mediante control polinomial. Fuente: Autor..... | 73 |
| Figura 3-5. Viscosidad del agua y del etilenglicol al 30% a diferentes condiciones de temperatura. (Prausnitz et al, 2001). | 78 |
| Figura 3-6. Temperatura y monómero remanente para un reactor a escala industrial. | 79 |
| Figura 3-7. Perfiles de alimentación para monómero e iniciador en sistema a escala industrial. ... | 80 |
| Figura 3-8. Porcentaje de Sólidos y Viscosidad del sistema a escala industrial. | 81 |
| Figura 3-9. Consumo energético del reactor a escala industrial mediante el uso de diferentes refrigerantes. | 82 |
| Figura 3-10. Consumo óptimo de fluido de intercambio en un reactor semi continuo a escala industrial..... | 83 |
| Figura 3-11. Perfiles de alimentación para monómero e iniciador en sistema a escala piloto..... | 85 |
| Figura 3-12. Temperatura y monómero remanente para un reactor a escala piloto..... | 86 |
| Figura 3-13. Porcentaje de Sólidos y Viscosidad del sistema de reacción de polimerización en emulsión escala industrial. | 87 |
| Figura 3-14. Consumo óptimo de fluido de intercambio en un reactor semi continuo a escala piloto. | 87 |
| Figura 3-15. Consumo de energía para diferentes escenarios de optimización en un reactor semi continuo..... | 88 |
| Figura 4-1. Diagrama sistema de control en cascada propuesto por (Hyung-Jun Rho et al, 1998) | 97 |
| Figura 4-2. Cambio de temperatura de sistema en respuesta a perturbaciones en lazo abierto de: a) Flujo de fluido refrigerante, b) Flujo de alimentación de iniciador, c) Flujo de alimentación de monómero. | 98 |
| Figura 4-3. Complemento “System Identification” de Matlab para la determinación de las funciones de transferencia del sistema de polimerización. | 100 |
| Figura 4-4. Ambiente del complemento “System Identification” de Matlab..... | 100 |
| Figura 4-5. Diagrama de bloques de un sistema de control PID para un proceso de polimerización en emulsión. | 102 |
| Figura 4-6. Localización de las raíces del proceso de polimerización en emulsión. | 103 |
| Figura 4-7. Curva característica de una válvula para agua marca Bellimo de ½ pulgada (Arbeláez, 2011). | 105 |
| Figura 4-8. Perfiles de temperatura (a) y flujo de fluido de enfriamiento (b) al implementar estrategias PI y PID dinámicas..... | 106 |
| Figura 4-9. Perfiles de las ganancias proporcional (a), integral (b), derivativo (c) y el error (d) en respuesta de la implementación de estrategias PI y PID dinámicas..... | 106 |
| Figura 4-10. Perfil de temperatura reactor con control MPC..... | 111 |
| Figura 4-11. Flujo de fluido de enfriamiento (Izquierda) y Flujo de monómero (Derecha) mediante un controlador MPC..... | 112 |
| Figura 4-12. Temperatura del reactor (Izquierda) y Flujo de fluido de intercambio (Derecha) mediante un controlador MPC mediante un cambio de punto de operación..... | 113 |
| Figura 4-13. Comparación de respuestas de controladores MPC y PID y su adaptación al perfil óptimo. | 115 |
| Figura 5-1. Reactor de polimerización escala piloto..... | 118 |
| Figura 5-2. Interfaz del PLC adaptado al reactor..... | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5-3. Curva de calibración cromatografía de gases para determinación de monómero remanente..... | 122 |
| Figura 5-4. Respuesta sistema de control a una condición de operación de 77°C..... | 124 |
| Figura 5-5. Porcentaje de sólidos, temperatura y viscosidad del proceso de polimerización en emulsión de vinil acetato caso base. | 125 |
| Figura 5-6. Distribución de tamaños por intensidad del polímero de vinil acetato caso base. Fuente: Reporte de datos Zetasizer Nano | 126 |
| Figura 5-7. Distribución de tamaños por intensidad del polímero de vinil acetato caso base, datos otorgados por Preflex S.A. Fuente: Reporte de datos Zetasizer Nano..... | 127 |
| Figura 5-8. Perfiles de temperatura en condensador y energía consumida..... | 128 |
| Figura 5-9. Resultados experimentales respecto a los perfiles óptimos. Perfiles de sólidos y viscosidad..... | 130 |
| Figura 5-10. Temperatura de reacción de polimerización mediante perfiles óptimos de alimentación..... | 132 |
| Figura 5-11. Perfiles de temperatura en condensador y balance de energía caso óptimo..... | 133 |
| Figura 5-12. Distribución de tamaño de partícula en tiempo final, mediante alimentación óptima de reactivos. Fuente: Reporte de datos Zetasizer Nano | 134 |

Lista de tablas

Pág.

| | |
|---|-----|
| Tabla 1-1. Propiedades del Acetato de Vinilo..... | 26 |
| Tabla 1-2. Precios de materias primas para producción de polímero de vinil acetato. | 28 |
| Tabla 1-3. Constantes de disociación de diferentes tipos de iniciador usados en polimerización en emulsión (Figura 1-8)..... | 31 |
| Tabla 2-1. Propiedades de materiales de polimerización para cálculo de Nusselt. | 52 |
| Tabla 2-2. Coeficientes de transferencia global de calor. Adaptado de: (ISIS STEAM, 2017)..... | 55 |
| Tabla 2-6. Unidades de parámetros usados en el proceso de modelación..... | 55 |
| Tabla 2-3. Propiedades finales del Polivinil acetato. | 57 |
| Tabla 2-4. Resultados Simulación de un Sistema de reacción a escala piloto. | 63 |
| Tabla 2-5. Dimensiones reactores escala industrial y a escala piloto..... | 64 |
| Tabla 4-1. Datos de ajuste funciones de transferencia para perturbación de alimentación de monómero. | 101 |
| Tabla 5-1. Condiciones de operación cromatógrafo de gases. | 121 |
| Tabla 5-2. Valores controladores PID sistema de calentamiento y enfriamiento reactor de polimerización..... | 124 |
| Tabla 5-3. Formulación de un polímero de acetato de vinilo..... | 125 |

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

| Símbolo | Término | Unidad SI | Definición |
|--------------|---|-------------|------------|
| A_i | Área del reactor o chaqueta | m^2 | Ec. 2.39 |
| D_{pol} | Coefficiente de difusión del polímero | m^2/s | Ec. 2.37 |
| $G(z)$ | Función de transferencia s | | Ec. 4.8 |
| h_i | Coefficiente convectivo de transferencia de calor | W/m^2K | Ec. 2.39 |
| I | Iniciador | mol | Ec. 2.1 |
| k_a | Constante cinética de entrada a las micelas | m^3/s | Ec. 2.12 |
| k_i | Conductividad del componente i | W/mK | Ec. 2.40 |
| k_I | Constante cinética de iniciación | s^{-1} | Ec. 2.1 |
| k_p | Constante cinética de propagación | $m^3/mol s$ | Ec. 2.8 |
| k_T | Constante cinética de terminación | $m^3/mol s$ | Ec. 2.16 |
| k_{fm} | Constante cinética de transferencia de cadena al monómero | $m^3/mol s$ | Ec. 2.17 |
| l | Espesor de película de monómero | m | Ec. 2.36 |
| M | Monómero | mol | Ec. 2.5 |
| M_i | Concentración de monómero en fase i | mol/m^3 | Ec. 2.36 |
| M_{MW} | Peso molecular de monómero | | Ec. 2.31 |
| m_{water} | Masa de agua en la chaqueta del reactor | kg | Ec. 2.34 |
| N_i | Flux másico de componente i | g/m^2s | Ec. 2.36 |
| N_p | Número de partículas | | Ec. 2.7 |
| N_a | Número de Avogadro | | Ec. 2.7 |
| Un | Número de Nusselt | | Ec. 2.40 |
| \hat{n} | Número promedio de radicales por partícula | | Ec. 2.10 |
| Pr | Número de Prandtl | | Ec. 2.42 |
| Q | Factor cinético de desaparición de radicales libres | mol/s | Ec. 2.19 |
| q_I | Flujo de alimentación de iniciador | mol/s | Ec. 2.2 |
| q_M | Flujo de alimentación de monómero | mol/s | Ec. 2.5 |
| Re | Número de Reynolds | | Ec. 2.41 |
| R_w | Concentración de radicales en fase acuosa | mol/m^3 | Ec. 2.22 |
| r_{pol} | Velocidad de polimerización | mol/s | Ec. 2.4 |
| CS | Fracción de sólidos | | Ec. 2.47 |
| T | Temperatura del reactor | K | Ec. 2.34 |
| T_j | Temperatura de la chaqueta | K | Ec. 2.35 |
| $T_{j,in}$ | Temperatura del fluido refrigerante en la chaqueta | K | Ec. 2.35 |
| U | Coefficiente global de transferencia de calor | W/m^2K | Ec. 2.39 |
| $\mu(t)$ | Variable de control | | Ec. 4.23 |
| V_{pol} | Volumen total de polímero producido | m^3 | |
| y_i | Fracción másica en la fase gaseosa | | Ec. 2.36 |
| ΔH_r | Entalpía de reacción | kJ/mol | Ec. 2.34 |

Símbolos con letras griegas

| Símbolo | Término | Unidad SI | Definición |
|----------|---|--------------------|------------|
| ρ_M | Densidad de monómero | kg/m ³ | |
| ρ_p | Densidad de polímero | kg/m ³ | |
| μ_0 | Concentración del momento cero de crecimiento de cadena. | mol/m ³ | Ec. 2.23 |
| μ_1 | Concentración del primer momento de crecimiento de cadena. | mol/m ³ | Ec. 2.24 |
| μ_2 | Concentración del segundo momento de crecimiento de cadena. | mol/m ³ | Ec. 2.25 |
| σ | Velocidad de entrada de los radicales a las micelas | mol/s | Ec. 2.11 |
| γ | Viscosidad | Pa-s | Ec. 2.48 |

Abreviaturas

| Abreviatura | Término |
|-------------|-------------------------------------|
| PVAc | Acetato de polivinilo |
| VAM | Monómero de vinil acetat |
| PVOH | Alcohol de polivinilo |
| PID | Proporcional, Integral y Derivativo |
| MPC | Modelamiento predictivo de control |

Introducción

El presente proyecto de investigación se centra en el tratamiento del vinil acetato como materia principal para la obtención del poli acetato de vinilo, polímero que es usado como base para una gran variedad de adhesivos industriales, estructurales y de consumo masivo.

La polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo de reacción bajo el procedimiento cinético de una reacción por radicales de cadena. Los productos obtenidos a partir de este tipo de reacción como el acetato de polivinilo tienen la ventaja sobre otras polimerizaciones de poder ser usados directamente luego de su formación, sin pasar por etapas de separación.

Los adhesivos base agua son naturalmente no tóxicos y son mezclados con diferentes aditivos para su adaptación a la industria de alimentos, en el etiquetado de productos como bebidas y frutas y para productos de consumo masivo como las toallas higiénicas, pañales, papel higiénico, copos de algodón, entre otros.

Teniendo en cuenta lo anterior, Preflex S.A, empresa colombiana de la industria de adhesivos, ha querido analizar el proceso de producción del polivinil acetato, material base para sus productos, con el fin de buscar una estrategia de mejoramiento y generar de esta manera escenarios más competitivos. Para ello, la Universidad Nacional de Colombia a través del grupo de investigación de procesos químicos y bioquímicos ofreció la posibilidad de desarrollar su problemática gracias al proyecto adjudicado en la convocatoria para proyectos de investigación y desarrollo número 715 de 2015 de Colciencias y aprobada bajo el nombre “*Optimización y control de reacciones de polimerización en emulsión por procesos en semilotes*” en la convocatoria 745 de 2016.

Para desarrollar esta problemática el proyecto se ha organizado de la siguiente manera:

1. Introducción. Se presenta un desarrollo conceptual de los procesos de polimerización, haciendo énfasis en la polimerización en emulsión. Se desarrolla la idea del proceso de reacción del monómero de vinil acetato, los materiales y las condiciones necesarias para que la reacción se lleve a cabo. Se analiza completamente la problemática de reacción y la necesidad de mejora para la producción.

2. Modelamiento de la reacción. Se realiza el análisis de la cinética de polimerización y los parámetros involucrados para llevar a cabo el modelo. Se presentan dos modelos distintos: en el primero se considera el coeficiente global de transferencia de calor (U) basado en un perfil que ha sido previamente reportado. En el segundo modelo se realiza el cálculo de U basado en parámetros adimensionales y en la geometría del equipo. Ambos modelos son realizados tanto para un reactor a escala industrial, como para un reactor a escala piloto. En ambos escenarios son consideradas las diferencias de geometría existentes entre sí y se selecciona un modelo para las etapas posteriores de este proyecto.
3. Optimización dinámica del sistema de reacción. Se plantea una optimización dinámica para el sistema de reacción previamente modelado. La optimización ejecutada es denominada como control óptimo. En este capítulo se define tanto el tiempo de reacción como la función objetivo a minimizar, se establecen restricciones de desigualdad relacionadas con la temperatura de reacción y las propiedades del material en tiempo final. En esta estrategia se seleccionan como variables de optimización los flujos de alimentación de reactivos y el flujo de alimentación de fluido refrigerante. Con el objetivo de buscar otras estrategias de operación, se ejecutó la optimización para cada modelo considerando dos fluidos de enfriamiento, agua y etilenglicol con una concentración al 30%. Al igual que en el capítulo de modelamiento, la optimización se realizó para un escenario de reacción industrial y uno a escala piloto.
4. Análisis de control del sistema de reacción. En este capítulo se presenta un análisis de la controlabilidad de la temperatura del sistema de reacción. Este capítulo se centra exclusivamente en el reactor a escala piloto, dado que es el escenario que se podría adaptar experimentalmente. En este escenario se buscan las condiciones en las que sea posible obtener el perfil óptimo de polimerización. Para ello, se realiza la determinación de las funciones de transferencia que se adaptan a cada tipo de perturbación en lazo abierto. Luego se determinan las raíces que puedan generar inestabilidades durante el proceso de control. Al tratarse de un sistema por semilotes en el cual existe una alimentación continua, no es posible alcanzar un estado estable, por lo cual se determinaron las constantes dinámicas de un controlador tipo PID. Los resultados de esta estrategia adaptativa fueron comparados contra un modelo predictivo de control.
5. Validación experimental del proceso de polimerización en un reactor piloto. La validación experimental fue ejecutada tanto en escala piloto como en escala industrial. No obstante, se hizo especial énfasis en el reactor piloto ubicado en el laboratorio de ingeniería química de la Universidad Nacional de Colombia. En esta sección se describe el equipo utilizado para

ejecutar la polimerización, los lazos de control e instrumentos que lo componen. Se presentan los métodos de análisis de propiedades físicoquímicas como es la cromatografía de gases y la determinación de tamaño de partícula. Se presentan las corridas experimentales bajo dos escenarios. Primero se validó el modelo de reacción con un tiempo de proceso de 10 horas. Segundo se presentaron los resultados de los procesos de polimerización de acuerdo con los perfiles óptimos. Finalmente se analizan las diferencias y semejanzas de lo obtenido con lo simulado, abriendo la posibilidad a la ampliación del proyecto a trabajo futuro.

CAPÍTULO 1

MARCO CONCEPTUAL

El proceso de polimerización en emulsión es una de las vías más comunes de producción de adhesivos a nivel industrial, donde es posible obtener variada cantidad y calidad de productos. Las aplicaciones de este polímero pueden distribuirse así: Pinturas y recubrimientos (26%), Papel (24%), Adhesivos (23%), Respaldo de Alfombras y Lustradores de Piso (17%). (Takamura & Urban, 2002) (Gil, 2014)

Los productos obtenidos a partir de polimerizaciones en emulsión deben cumplir con un estándar de pureza determinado por su conversión, la cual debe ser mayor al 95 %, aspecto que no se logra mediante el proceso convencional de reacción por radicales libres. Es importante que la conversión de la polimerización sea mayor al 95% y cercana al 99%, puesto que, a mayores conversiones, mayor es el peso molecular del polímero y por ende mayor capacidad adhesiva. Sin embargo, este método de producción puede tener algunas dificultades en las condiciones de seguridad del proceso, puesto que su calor de reacción es elevado (Gustin & Laganier, 1998).

Para obtener conversiones completas y asegurarse que el polímero cumple con las propiedades requeridas, es necesario conocer cuáles son las variables que afectan el buen funcionamiento de los equipos en los que se llevan a cabo los procesos de producción. Las condiciones de operación para este tipo de reacciones han sido ampliamente estudiadas y definidas a partir del conocimiento teórico del comportamiento intermolecular de todas las especies, para alcanzar unas propiedades específicas determinadas. Sin embargo, el análisis de estos procesos y sus condiciones depende en gran medida de la geometría del equipo en el que se va a realizar la reacción, puesto que, dado los altos pesos moleculares y las altas viscosidades que el polímero puede presentar, se vería afectado todo un producto si se da un cambio en una variable. Es por esto, que el escalado de los equipos para la preparación de estos productos puede significar un reto mayor para la investigación, ya que existen varios fenómenos no lineales que vuelven los modelos más complejos, tal y como, la transferencia de calor y el esfuerzo cortante producido por los agitadores y los gradientes de temperatura que se pueden presenciar debido a las zonas muertas dentro del reactor (Takamura & Urban, 2002).

Normalmente, los reactores a escala laboratorio tienen una superficie de enfriamiento mayor, por lo que no poseen gradientes pronunciados de temperatura y permiten su control con mayor facilidad, mientras que, en los reactores industriales se ve reducida esta capacidad de enfriamiento debido a razones de seguridad, de costos de construcción y de espacio aumentando así el riesgo. Además, con el fin de lograr el mismo nivel de mezclado, usualmente se mantiene igual la potencia por unidad de volumen, lo que involucra un aumento en la velocidad de agitación, aspecto que no beneficia al proceso de polimerización, debido a que a mayores velocidades de agitación se facilita la ruptura de macromoléculas reduciendo la viscosidad del material. (Meyer, 2003)

Como se mencionó en el resumen e introducción de este documento, en este trabajo se propone desarrollar el análisis de un proceso de polimerización en emulsión de acetato de vinilo, en donde se plantea el modelamiento, simulación y optimización de un reactor a escala piloto, con posterior validación experimental de los resultados.

Para comprender el funcionamiento del sistema de reacción, este capítulo recopilará aspectos básicos de la polimerización en emulsión, del acetato de vinilo y de su polímero, los cuales serán tenidos en cuenta en los capítulos de modelamiento, optimización y de validación experimental.

1.1 Polimerización

La polimerización es una secuencia de reacciones que influenciadas por diferentes mecanismos unen varias moléculas simples de bajo peso molecular (monómeros), formando macromoléculas orgánicas ramificadas de alto peso molecular. Para la formación de un polímero es necesario que existan zonas de alta actividad energética, de tal manera que los monómeros se adicione y a medida que esto ocurre, vaya aumentando el peso molecular del material. Los polímeros no cuentan con un peso molecular fijo sino con una distribución de pesos moleculares, esto es debido a que dependiendo de la raíz monomérica y la afinidad química entre ellas se pueden llegar a tener distintas ramificaciones en el polímero (Oswald et al, 2010).

Para determinar la distribución de pesos moleculares de un polímero y así poder conocer su promedio es necesario realizar análisis fisicoquímicos en los que se establezcan propiedades como la

viscosidad o la presión osmótica del material. Existen dos maneras de expresar el peso molecular, la primera como el promedio por número Mw_n y segundo como el promedio por peso Mw_m .

El peso molecular promedio por número (Mw_n) mira la fracción del total de cadenas que tengan un mismo peso molecular, mientras que en el peso molecular promedio por peso (Mw_m) es la relación de la fracción de peso del total del polímero con un mismo peso molecular. (Callister, 2007)

$$Mw_n = \frac{W}{N} = \sum x_i M_i ; \quad Mw_m = \sum w_i M_i \quad (1.1)$$

Donde W es el peso total de moléculas de polímero y N el número total de moléculas. La Figura 1-1 muestra un ejemplo de cómo se pueden distribuir los pesos moleculares de un polímero, siempre tendiendo a un comportamiento de campana de Gauss.

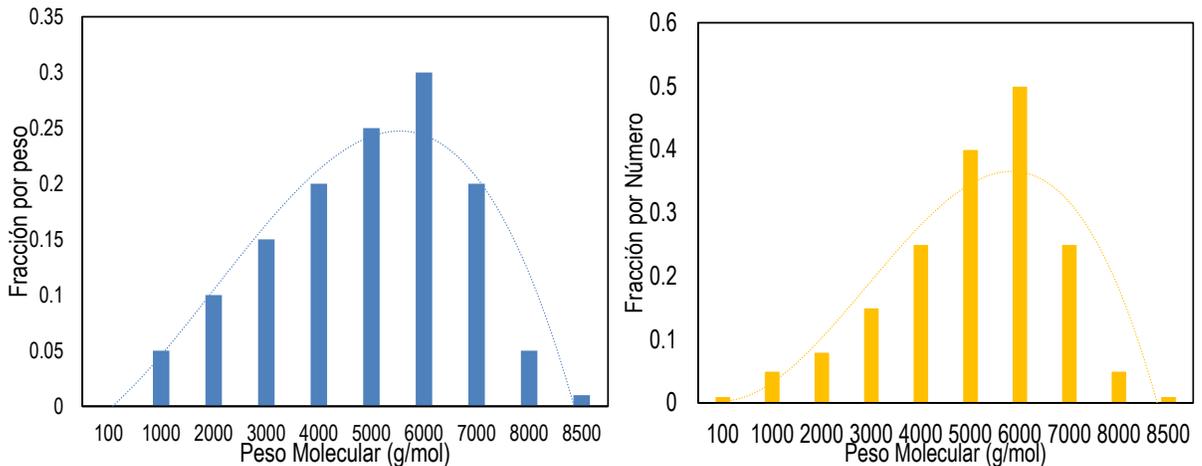


Figura 0-1. Distribución de pesos moleculares por número (Mw_n) y por peso (Mw_m) para un polímero. Fuente: Autor.

La distribución del peso molecular de un polímero es determinante de sus propiedades físicas, químicas y reológicas. Si un polímero presenta las características en las que su peso molecular por número es igual al peso molecular por peso se le denomina monodisperso. En el caso contrario, cuando los pesos moleculares no son similares se le denomina polidisperso. El grado de dispersión “D” es un factor determinante de la calidad de un polímero y define sus propiedades reológicas y térmicas, pues a mayor dispersidad, el material tiende a fluir con mayor dificultad y adicionalmente tiende a propiedades de deformación más débiles. (Oswald et al, 2010).

1.2 Distribución espacial y estructural

Dependiendo de la estructura molecular del monómero o monómeros que van a conformar el polímero, puede existir una colocación del material que se denomina *tacticidad*. Esta es específica para los monómeros que tienen varios grupos funcionales en su estructura y su tacticidad es determinante en la cristalinidad del material. Existen tres tipos de arreglos moleculares: Los isotácticos, en los que las cadenas laterales cumplen un patrón de organización en la misma zona de la cadena. Los sindiotácticos que también cumplen un patrón organizacional en el que un grupo lateral está en una zona de la cadena, mientras que en la siguiente unidad de monómero se encuentra en la zona contraria de la cadena. Por último, están los atácticos, en los cuales no se evidencia ningún patrón organizacional (Odian, 2004). Los tres tipos de configuraciones se muestran en la Figura 1-2.

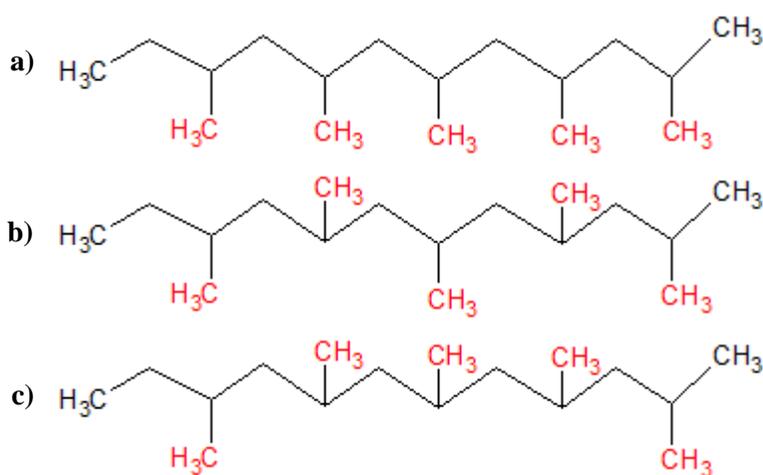


Figura 0-2. Conformaciones de materiales poliméricos. Isotácticos (a), Sindiotácticos (b), Atácticos (c). Fuente: Autor. Adaptado de: (T. Oswald, 2010)

Como las cadenas tienen sitios de alta concentración energética, los monómeros que se adicionan a la cadena no permiten que en todos los casos el polímero sea una cadena totalmente recta, sino que también existan ramificaciones poliméricas o entrecruzamiento entre cadenas. Estos fenómenos pueden ser también determinantes de propiedades de deformación del material. Un polímero que tenga alto grado de entrecruzamiento puede tener mayor facilidad de recuperación a los esfuerzos cortantes por lo cual son considerados elásticos y son usados con los cauchos, mientras que los lineales tienden a ser más débiles. (Brandrup et al, 1999) (Odian, 2004).

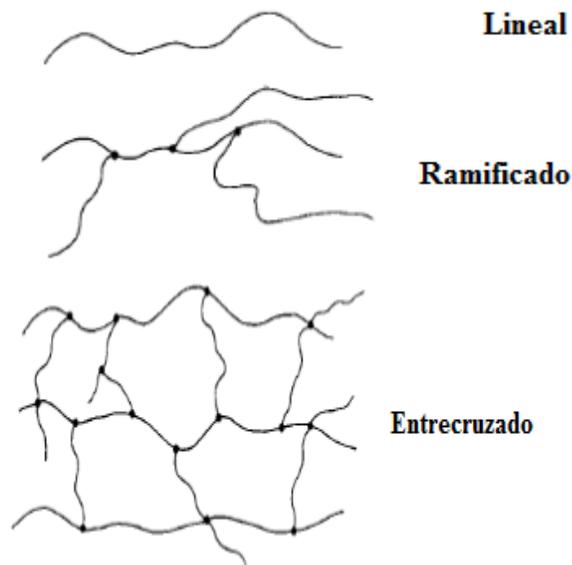


Figura 0-3 Distribución Espacial de un Polímero. Fuente: (T. Oswald, 2010)

1.3 Análisis de producto

1.3.1 Acetato de Vinilo.

El acetato de vinilo es una sustancia incolora altamente insoluble en agua con un olor suave a fruta. Es el material principal en el proceso de polimerización en emulsión, el cual para el año 2014 presentaba un costo entre 835 y 860 euros la tonelada (IHS Markit, 2016).

Este compuesto requiere muchas precauciones en su manipulación debido a la alta peligrosidad de explosión y a la irritación producida por sus vapores. (U.S Department of Commerce-CAMEO Chemicals, 2016). Por lo tanto, es recomendable el uso de máscaras pues su TLV-TWA es de 13ppm.

El monómero al ser tan volátil puede descomponerse fácilmente en el medio ambiente. Se ha reportado que los productos de descomposición mediante hidrólisis son el ácido acético y el acetaldehído a un pH 7 y una temperatura de 25°C (TheVinylAcetateCouncil, 2010). Este proceso de descomposición por vida media se presenta aproximadamente en 7 días, lo que demuestra la necesidad de procesamiento del material en un corto tiempo. Este material puede ser considerado como biodegradable en suelo, ya que microorganismos provenientes de aguas residuales pueden usar el acetato de vinilo (VAM) como fuente de carbono. Para el caso de la biodegradación se ha

comprobado que el material tiene una vida media de 12 horas en procesos aeróbicos (Celanese Chemicals, 2011). Por lo tanto, debido a su alta velocidad de Biodegradabilidad y bajo nivel de toxicidad en el agua no es considerado como un reactivo que pueda tener un impacto significativo al medio ambiente.

Tabla 0-1. Propiedades del Acetato de Vinilo.

| Propiedad | Valor |
|--------------------------------|-------------------------|
| Flash Point (°C) | -7,8 |
| Temperatura Auto ignición (°C) | 407,2 |
| Riesgo a la Salud | 2 |
| Inflamabilidad | 3 |
| Estabilidad | 2 |
| Temperatura Ebullición (°C) | 72.9 |
| Temperatura Congelación (°C) | -92.8 |
| Gravedad Especifica | 0.934 (20 °C) |
| BOD | 62%/5 días |
| Calor Vaporización (J/kg) | -10.2 x 10 ⁵ |

Adicionalmente, se debe tener un especial cuidado con esta sustancia debido a que su flash point es muy reducido (-7,8°C) y sus límites de inflamabilidad en aire son de 2.6-13.4%, por lo tanto, es recomendable para su procesamiento usar instalaciones a prueba de explosión. Es importante considerar esta situación, ya que se pueden aumentar los costos de los equipos a ser utilizados. En la Tabla 1-1 se presentan las propiedades más importantes del fluido.

También es considerada una sustancia altamente inflamable, que puede ser peligrosa al ser inhalada o absorbida, además, reacciona violentamente a altas temperaturas y presiones. Debido a su alta peligrosidad es recomendable para su almacenamiento adicionar entre 3 y 5 ppm de Hidroquinona. Igualmente, se recomienda realizar su almacenamiento y operaciones unitarias de procesamiento en materiales de calidad superior al acero inoxidable, puesto que al presentar un doble enlace es factible la corrosión por generación de radicales libres (Warson et al, 1981), (Celanese Chemicals, 2011).

1.3.2 Poli acetato de Vinilo

Es una sustancia viscosa que puede ser procesada por lotes, de manera continua y semi continua, la cual es presentada como una emulsión para su uso adhesivo. Es obtenida mediante el proceso de polimerización en emulsión por radicales libres, empleando polivinil alcohol como coloide protector; este material es usado para planchas, recubrimientos, bases de resina para la fabricación de pinturas, barnices y lacas.

El peso molecular de este material, resultado del proceso de reacción, puede variar y es dependiente de la cantidad y el peso molecular del coloide protector usado, los valores pueden rondar entre 2000 g/mol y los 250000 g/mol (Matsumoto & Ohyanagi, 1960). Es un material ligeramente tóxico, puede causar irritaciones leves al ser ingerido o al entrar en contacto con los ojos y la piel. No es inflamable, no es reactivo y no representa un peligro contra las fuentes hídricas. Este polímero es insoluble en soluciones de 10% (m/m) de soluto en Agua, Etilenglicol, Xileno y Butanol, parcialmente insoluble en Metanol, Acetona, Etil Acetato y Tetracloruro de carbono, mientras que es muy soluble en sustancias como Benceno, Tolueno y Cloruro de Metileno. (Erbil, 2000)

Este material tiene un tiempo de vida útil de 12 meses luego de su fabricación, siempre y cuando se mantenga en un recipiente cerrado, bajo techo y en un lugar fresco y seco. Si se almacena a temperaturas mayores a 30°C, que corresponde a la temperatura de transición vítrea, se pueden ver afectadas las condiciones físicas del producto, disminuyendo su tiempo de vida útil. (PREFLEX.S.A, 2015).

En su comercialización, aproximadamente un 45% del acetato de polivinilo (PVAc) es usado en la industria de adhesivos, un 40% es usado para la producción de recubrimientos. A nivel mundial el 50% del polímero es procesado como homopolímero, mientras que el resto como copolímero con el butil acrilato y el etileno. El mayor productor de este material es China, seguido con el oeste de Europa, teniendo la mitad de la producción mundial. Adicionalmente el grupo de Estados Unidos, India y Sur América completan el 75% de la producción global (IHS Markit, 2016).

Actualmente en PREFLEX S.A se producen aproximadamente 250 toneladas por mes de polivinil acetato, representando un 35% del mercado de este material en Colombia. Este polímero es fabricado básicamente a partir de tres materias primas, el monómero (vinil acetato), el iniciador (persulfato de sodio) y el coloide protector (Polivinil Alcohol). Los precios de las materias primas en el mercado, para 2017, se presentan en la Tabla 1-2.

Tabla 0-2. Precios de materias primas para producción de polímero de vinil acetato.

| Materia Prima | Precio (COP/kg) |
|---------------------|-----------------|
| Vinil Acetato | 2944,36 |
| Persulfato de Sodio | 5736,96 |
| Polivinil Alcohol | 6050 |

1.3.3 Mercado de adhesivos

El polívinil acetato como se ha citado, es base para una gran cantidad de adhesivos. La industria de adhesivos, en la actualidad, es una de las que mayor crecimiento está teniendo. Es catalogado como un negocio estable, que representa un mercado de 50 mil millones de euros y que crece aproximadamente entre 3% y 3,5% al año. Para el año 2016, los adhesivos fabricados se distribuyeron en 58% para adhesivos industriales, un 34% para adhesivos estructurales y un 8% restante para adhesivos de consumo masivo (Figura 1-4)

La versatilidad del mercado de los adhesivos ha sido tal, que para el año 2014 la demanda global de polímeros en emulsión estaba avaluada en 31.5 mil millones de dólares, y se espera que su crecimiento sea de aproximadamente 6.0% anual, lo que le daría un valor global al mercado de 43 mil millones de dólares (CNBC, 2016).

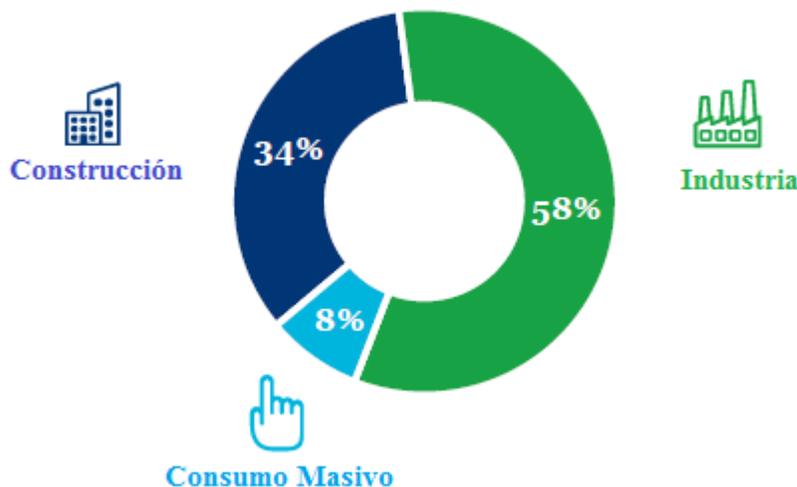


Figura 0-4. División del mercado de adhesivos para el año 2016. Adaptado de: (Legros, 2017)

1.3.4 Iniciador

El iniciador es una sustancia fundamental para el correcto desempeño de la reacción de polimerización, su funcionamiento está sujeto tanto a las condiciones de operación, como de temperatura, presión y pH. Es una sustancia sensible a los cambios pronunciados de temperatura, lo que puede llegar a degradarlo y desactivar el sistema.

Los iniciadores comunmente usados junto con el acetato de vinilo son el persulfato de sodio y el persulfato de potasio, los cuales generan altos porcentajes de polimerización en corto tiempo. Su propagación se hace en la fase acuosa del sistema de reacción. No obstante, cuando la cadena es lo suficientemente grande pueden pasar a ser cabezas insolubles en agua, lo que les permite atacar el monómero remanente en la fase partícula. De igual manera, se ha reportado que la adición en exceso o de manera inadecuada de iniciador al reactor, puede generar una disminución considerable en el tamaño de partícula, hasta la disminución de la conversión del monómero, lo que hace que el tiempo de reacción tienda a aumentar (Liu et al, 2016). En la Figura 1-5, se observa que a mayor concentración a una alimentación constante de persulfato, la conversión se ve disminuida. Aspecto que puede presentarse debido al alto valor de la constante cinética de disociación del iniciador, puesto que a mayor concentración, más radicales atacarán al doble enlace del monómero y con mayor posibilidad de desactivarse mediante el mecanismo de Smith y Edwards. (IMMERGUT & MARK, 1965) (Lovell & El-Aasser, 1997)

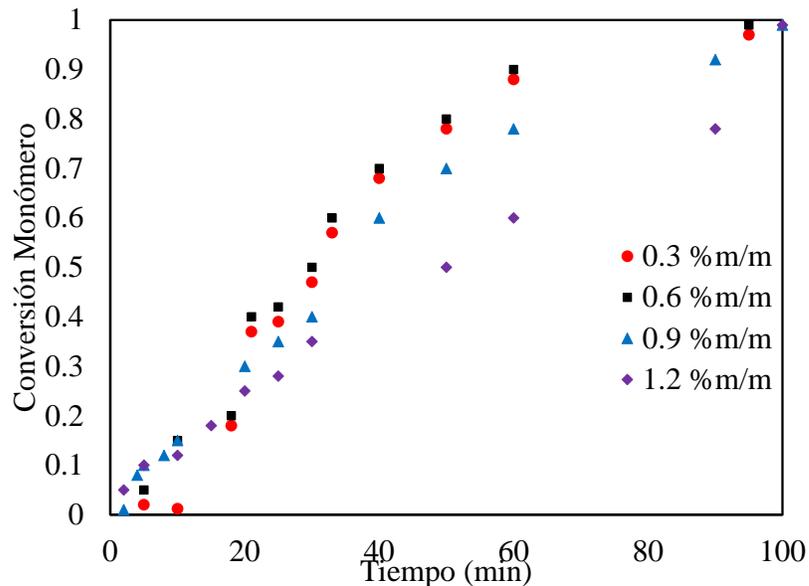


Figura 0-5 Influencia de la concentración de iniciador en reacciones de polimerización en emulsión. Adaptación de: (Liu et al, 2016).

Este mecanismo de Smith y Edwards determina la capacidad de un iniciador de entrar a una micela y la probabilidad de que éste permanezca dentro de la micela, se desorba o se desactive por la presencia de otra micela (Chern C. , 2003) (O dian, 2004). Para conocer el comportamiento de los radicales de iniciador en el sistema, existen balances de población que permiten determinar el número promedio de radicales \hat{n} contenidos en una micela, radicales que pueden adaptarse a tres escenarios. Primero donde \hat{n} está entre un valor de 0.1 y 0.5, en el que una mínima cantidad de radicales han podido ser adsorbidos por las micelas y por ende la velocidad de reacción es mínima. Un segundo escenario conocido como estado semi estacionario, en el que \hat{n} toma un valor de 0.5, lo que indicaría que aproximadamente la mitad de los radicales persulfatos están dentro de las micelas generando la reacción, mientras que la otra mitad de las micelas están sin iniciador. Por último, se encuentra el escenario donde \hat{n} está entre un valor mayor a 0.5 hasta 2.0, indicando que no solo la mayoría de las micelas tienen radicales de persulfato, sino que en algunas de ellas existen más de un radical por lo que la reacción no se está presentando. Dichos escenarios son presentados a continuación en la Figura 1-6.

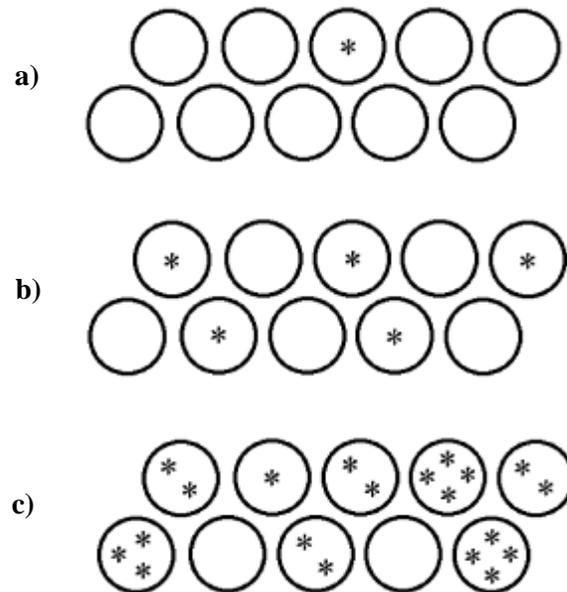


Figura 0-6. Número de partículas por micela **a)** \hat{n} entre 0.1 y 0.5, **b)** \hat{n} igual a 0.5, **c)** \hat{n} superior a 0.5 y hasta 2.0.

Además del persulfato de sodio, otras sales de azufre que se pueden utilizar en procesos en emulsión son: el persulfato de potasio y el persulfato de amonio. El persulfato de potasio ha sido reportado

como uno de los compuestos que permite una disociación rápida de la sal para la generación de su radical libre, sin embargo, al aumentar la concentración en la fase acuosa a temperaturas medias, la velocidad de formación de radicales es tan alta que el tamaño de la partícula polimérica se ve reducido (Friis, 1973) (Dunn & Taylor, 1964) (O'Donnell et al, 1958). El uso de persulfato de amonio, a pesar de ser conocido para la polimerización en emulsión, presenta un grado de dificultad en su uso, puesto que es necesario adicionar a una condición específica de temperatura, una tercera sustancia desestabilizante que permita la generación de radical. Tal y como se ha reportado por (Chern C. , 2003) (Elgood & Gulbekian, 1973) (Shaffei et al, 1998), mediante el uso iones metálicos como Cu^{+2} junto con EDTA y Fe^{+3} se logra la generación de dichos radicales.

Por último, el persulfato de sodio ha sido reportado como un iniciador de menor actividad en su formación de radicales (Lovell & El-Aasser, 1997), por lo que es recomendable para materiales de alta viscosidad. Comúnmente, la formación de los radicales libres se presenta de la siguiente manera (Figura 1-7):

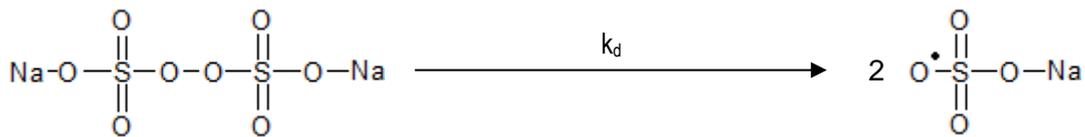


Figura 0-7. Representación de la formación de radicales libres de persulfato de sodio.

La generación del radical libre se considera como el paso controlante de la reacción, ésta puede establecerse con aumento de temperatura, por activación de sistemas redox o por activación fotoquímica. Las velocidades de disociación del iniciador pueden ser obtenidas teniendo en cuenta la vida media del material. En la tabla 1-3 se presentan las constantes de disociación de cada iniciador:

Tabla 0-3. Constantes de disociación de diferentes tipos de iniciador usados en polimerización en emulsión (Figura 1-8).

| <i>Iniciador</i> | K_d (s^{-1}) | <i>Fuente</i> |
|------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| <i>Persulfato de Sodio</i> | 1.491×10^{-5} | (Santa Cruz Biotechnology, 2009) |
| <i>Persulfato de Potasio</i> | 6.9×10^{-5} | (J. Brandrup, 1999) |
| <i>Persulfato de Amonio</i> | 1.37×10^{-6} | (Santa Cruz Biotechnoly, 2010) |
| <i>Peróxido de Hidrogeno</i> | 9.18×10^{-6} | ((HERA) , 2005) |

Una vez que se ha formado el electron no apareado, la reacción de iniciación se vuelve más rápida, este radical tiene facilidad de romper los enlaces π del monómero y así generar un nuevo radical para la polimerización.

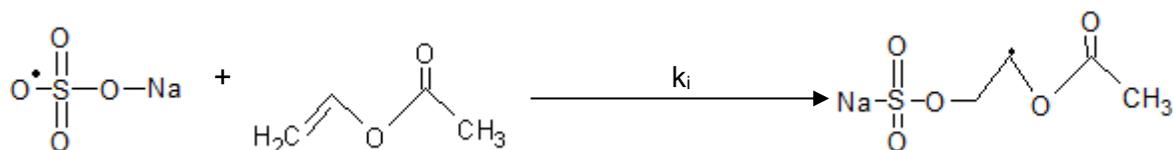


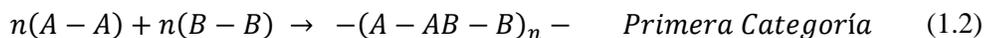
Figura 0-8. Representación activación de radicales en el vinil acetato.

1.4 Tipos de Polimerización

La polimerización puede darse por diferentes caminos y estos dependen en gran medida de las propiedades físicas y químicas de los materiales a ser usados en la reacción. En ese sentido, se pueden catalogar como polimerización por condensación, polimerización en cadena por radicales libres, por adición aniónica y en emulsión.

1.4.1 Polimerización por Condensación

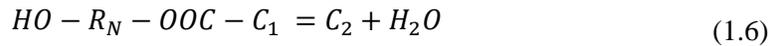
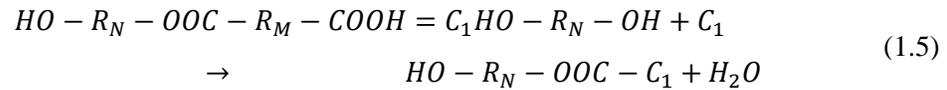
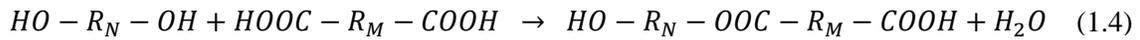
Bajo esta práctica se puede realizar la reacción de dos grupos diferenciales: el isocianato e hidroxilo, o el hidroxilo y el carboxilo. Este tipo de procesamiento se da para monómeros bifuncionales (con dos grupos funcionales distintos por molécula) o polifuncionales (que presentan más de un grupo funcional distinto por molécula). Las reacciones se pueden dar de dos maneras, la primera, donde cada monómero solo reacciona con la zona de un mismo grupo funcional, mientras que en la segunda contiene un mismo monómero con dos tipos de grupos funcionales que se polimerizan (Odian, 2004). En términos generales puede ser representada así:



Este tipo de reacciones permiten que el crecimiento del polímero se presente de manera secuencial, formando desde el monómero en tiempo $t = 0$, una molécula de mayor tamaño como un dímero en

el tiempo $t = n - m - 2$, para luego así generar un trímero en tiempo $t = n - m - 1$, y así sucesivamente hasta el polímero de alto peso molecular en tiempo $t = n$. El hecho de que los monómeros que reaccionan sean bifuncionales o polifuncionales determina la longitud y la estructura de las cadenas, pues un reactivo polifuncional es más susceptible a la formación de ramificaciones en su polímero. (Ghosh, 2006). (Odian, 2004).

Por ejemplo, si se ejecuta una reacción de una cadena orgánica con N átomos de carbono junto con un alcohol con M números de carbono se procedería de la siguiente manera:



Como se puede observar en este ejemplo, las reacciones se hacen consecutivas, permitiendo que grupos funcionales ya sean tipo alcohol o ácido se adicionen a las cadenas formadas (C_1 , C_2 , C_3). Por otra parte, en la polimerización por condensación se producen grandes cantidades de agua, aspecto que no siempre se cumple en el resto de las polimerizaciones.

1.4.2 Polimerización por Radicales Libres

Es un tipo de reacción característica de monómeros con insaturaciones en las cuales es necesario agregar una especie adicional que activa la reacción y permite que se libere energía sustituyendo una de las insaturaciones por un radical libre. Éste, a su vez, ayuda a desestabilizar el siguiente doble o triple enlace, facilitando la unión de los monómeros en cuestión. A la sustancia que facilita la activación se le denomina *iniciador* y comúnmente es soluble en el medio de reacción, lo que permite la activación de la reacción debido a que se disocia en radicales en el medio que posteriormente atacan el monómero. Este ataque puede darse principalmente por cuatro métodos: ciclación, adición homolítica, apertura de anillo y sustitución homolítica. Cada uno de ellos depende exclusivamente del monómero que va a sufrir la polimerización (Figura 1-9).

La principal diferencia entre la reacción en cadena y la de condensación radica en que cadenas de alto peso molecular pueden alcanzarse de una manera más rápida, ya que dependiendo de la concentración del iniciador se puede activar la polimerización en diferentes monómeros a la vez, lo que generaría una producción en masa de radicales y de igual manera sus polímeros. La conversión en estos procesos puede llegar a ser del 100% pues la actividad generada por los radicales libres va a generar que un monómero libre o una cadena sin reaccionar se acople. La concentración del iniciador es determinante ya sea para que se propague o para que la reacción tenga una velocidad determinada. Sin embargo, para cada especie a ser polimerizada existe una óptima concentración de iniciador, de tal manera que la velocidad de reacción presente un tiempo corto de reacción y adicionalmente la longitud de la cadena sea suficientemente grande. (Goto & Fukuda, 1997) (Heuts et al, 2007).

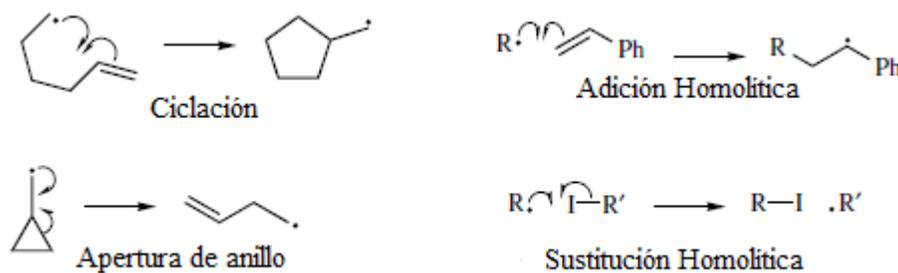


Figura 0-9. Tipos de Polimerización por Radicales Libres. Adaptado de: (Matyjaszewski & Davis, 2002)

Normalmente, la acción de los radicales libres puede darse en cualquiera de los carbonos en los cuales se presente el doble enlace, esto permite que se formen ramificaciones y entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas, dependiendo del carbono en el cual se ubique el radical (Figura 1-10). (O'dian, 2004)

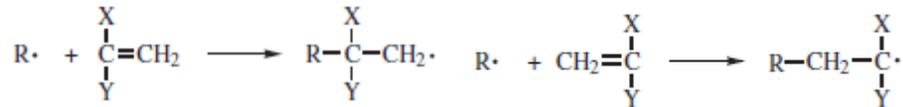


Figura 0-10. Posibles ubicaciones del radical que ataca el enlace doble del compuesto. Adaptado de: (Matyjaszewski & Davis, 2002)

1.5 Polimerización en Emulsión

Es un proceso heterogéneo de reacción en el que se combinan materiales con insaturaciones para formar cadenas de alto peso molecular y de alta viscosidad. Para que se lleve a cabo la polimerización es necesario un monómero, un iniciador, un emulsificante (coloide protector) y un solvente. Se considera un proceso heterogéneo debido a que el material principal de reacción (monómero) es insoluble en el material de dispersión del iniciador, por lo que es necesaria una sustancia que permita el equilibrio y facilite el contacto entre el monómero y el iniciador. En el escenario específico desarrollado en este proyecto, para ejecutar la polimerización en emulsión se requiere del monómero de vinil acetato (VAM); el persulfato de sodio, que actúa como iniciador; el agua desempeñándose como solvente que permite la generación de radicales libres; y el polivinil alcohol que es el coloide protector o emulsificante.

La cantidad de emulsificante que se adiciona en el sistema, es una variable crítica para que la reacción se lleve a cabo, pues a bajas concentraciones no se logra una dispersión correcta del monómero y del solvente. Lo que se busca con el emulsificante es que la concentración sea tal, que permita la formación de aglomeraciones denominadas micelas. Dichas micelas reciben y encierran moléculas de monómero y permiten la difusión de radicales libres para la formación del polímero (Figura 1-11).

La concentración a la cual se le da formación de micelas se conoce como Concentración Crítica Micelar (CCM). Estas micelas son formadas debido a la afinidad de sus extremos, donde en un sistema que posee una mayor concentración de un componente polar a uno apolar, el surfactante se organizará de tal manera que rodeará el compuesto apolar (Chern C.-S. , 2008)

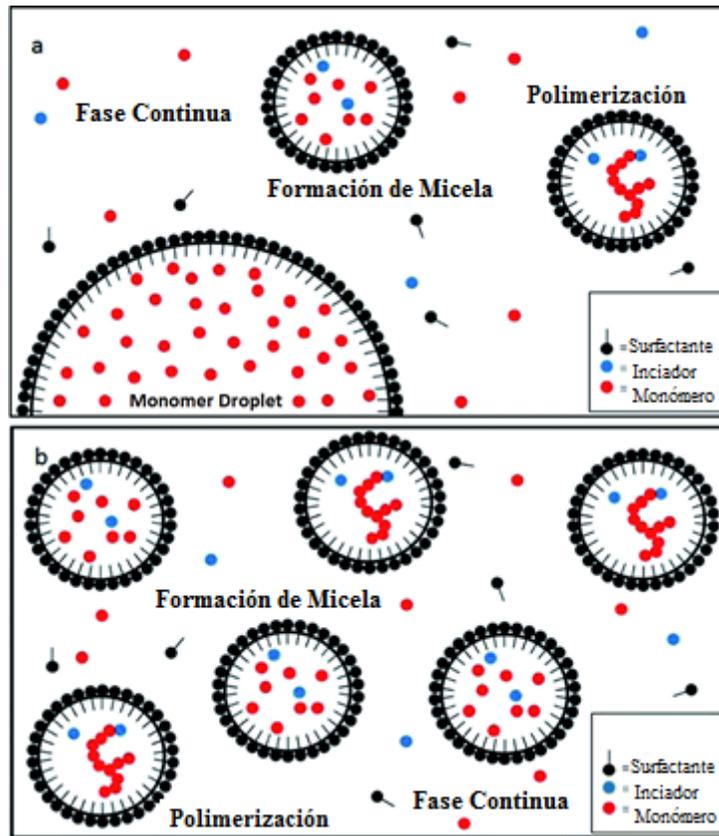


Figura 0-11. Representación del proceso de Polimerización en emulsión. Adaptación de: (J. A. Bonham et al, 2014).

Como se había mencionado previamente, una vez se han formado las micelas, éstas encapsulan una fracción del monómero, permitiendo mediante difusión la entrada del iniciador dando así comienzo a la polimerización. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los radicales que van entrando a la micela pueden desactivar o activar la polimerización por lo que su concentración debe considerarse como una variable determinante de la reacción.

Cuando el monómero que está dentro de las micelas se consume y ha formado el polímero, la concentración de surfactante en el reactor tiende a disminuir hasta un punto menor de la CCM por lo que las micelas se rompen y la reacción continúa en la fase acuosa hasta el consumo total. Por tratarse de un proceso heterogéneo, la cinética tiene ciertas consideraciones que hay que tener en cuenta para que sea bien modelada:

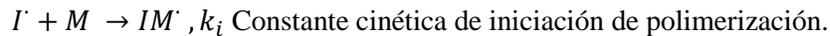
- La absorción del radical en la micela
- La desorción del radical en la micela

- El nacimiento y muerte de las micelas
- La velocidad de terminación por agregación de cadenas poliméricas
- Los momentos de muerte del polímero que determinan el peso molecular del mismo.

Con la finalidad de hacer un buen modelamiento, acertado y cercano a la realidad, es necesario realizar varias suposiciones, tanto de cálculo, como de parámetros, tal y como se hizo en este trabajo para el caso de la formación de radicales, la nucleación de partícula, la captura de radicales por las micelas, la transferencia del monómero a través de las micelas y la transferencia de calor.

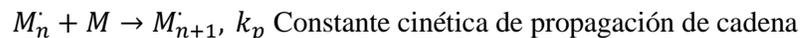
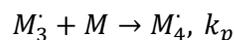
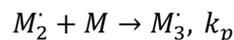
La polimerización en emulsión presenta tres tipos distintos de cinética, los cuales se ven representados con tres velocidades distintas de reacción. La primera etapa y más rápida es en la que se forman las micelas y se genera el polímero dentro de ellas. Para lograr que las micelas se constituyan, es necesario alcanzar una condición térmica en la que se permita la disociación del iniciador. Dicha temperatura debe ser mayor a los 70°C.

-Iniciación: $I_2 \rightarrow 2I'$, k_d constante cinética de disociación del iniciador



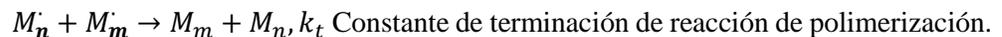
La segunda etapa se desarrolla a una velocidad constante donde se consume el resto del monómero para formar polímero, en esta etapa se determina el tamaño final de la cadena de polímero.

-Propagación: $M' + M \rightarrow M'_2$, k_p



Luego en la última etapa se presentan choques entre cadenas poliméricas para aumentar su peso molecular, con una reducción considerable de la velocidad de reacción **Figura 1-12**. (Arora et al, 2007) (Kayashi & Iwase, 1972) (Chern C., 2003)

-Terminación $M'_n + M'_m \rightarrow M'_{m+n}$ k_t



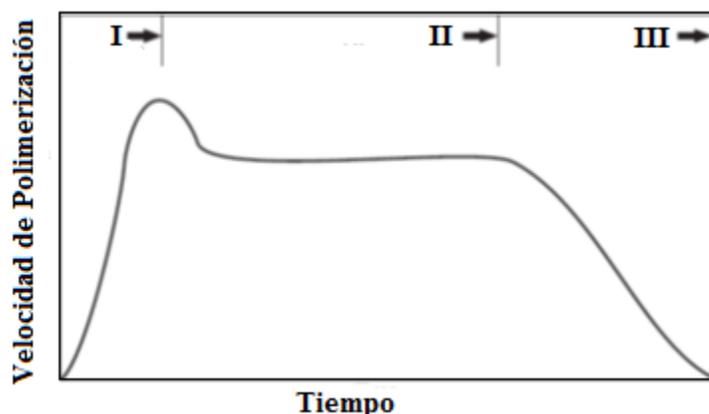


Figura 0-12. Perfil de velocidad de polimerización.

De las tres etapas presentadas anteriormente, la primera, es una etapa de corta duración en la que se da la generación de partículas, representa una relación crucial a la hora de determinar el tamaño final de la partícula y las propiedades específicas del material. Debido a su gran importancia, es común realizar una alimentación de monómero y parte del iniciador previa al calentamiento para generar las primeras partículas de polímero y formar una base energéticamente activa para que sea más fácil la propagación y crecimiento del polímero. Adicionalmente, esta etapa es considerada como crítica debido a que en el momento que se asegura el crecimiento de cadena, es necesario realizar la refrigeración del sistema, para evitar la generación excesiva de calor debido a la entalpía de reacción (Chern C. , 2003).

1.6 Descripción procedimental de la reacción

La polimerización en emulsión del vinil acetato, se realiza normalmente en un reactor semicontinuo tal y como se muestra en la Figura 1-13. En este sistema se cuenta con dos recipientes de alimentación, uno para el monómero y el otro para el iniciador; adicionalmente el equipo cuenta con una chaqueta en la cual fluye el vapor para lograr la temperatura de reacción, al igual que agua de enfriamiento para controlar la condición térmica. Las condiciones de operación presentadas en este documento y utilizadas durante todo el proyecto, son propiedad intelectual de Preflex S.A. El proceso de producción de este material está dividido en dos etapas: Polimerización, la cual actualmente dura aproximadamente 10 horas, y el descargue, el cual puede tardar hasta 8 horas.

Las reacciones de generación de homo polímero mediante emulsiones como la del acetato de vinilo, se caracterizan porque tiene que existir una carga preliminar de iniciador de aproximadamente el 5% del total reaccionante junto con el total del emulsificante, que para este caso es el alcohol polivinílico (PVaOH). Este alcohol puede presentar diferentes distribuciones de su peso molecular, propiedad que a su vez determina la viscosidad final del producto y su precio en el mercado. Adicionalmente, en la carga inicial se adiciona el 90% del agua necesaria para la reacción, la cual representa entre el 40% y 60% de la carga total del reactor. Además, dentro de esta primera instancia debe existir una cantidad de antiespumante, y por otra parte de bicarbonato de sodio, el cual es utilizado para controlar el pH además de acelerar la descomposición de los iniciadores, permitiendo una reducción de la cantidad de radicales (Lovell & El-Aasser, 1997).

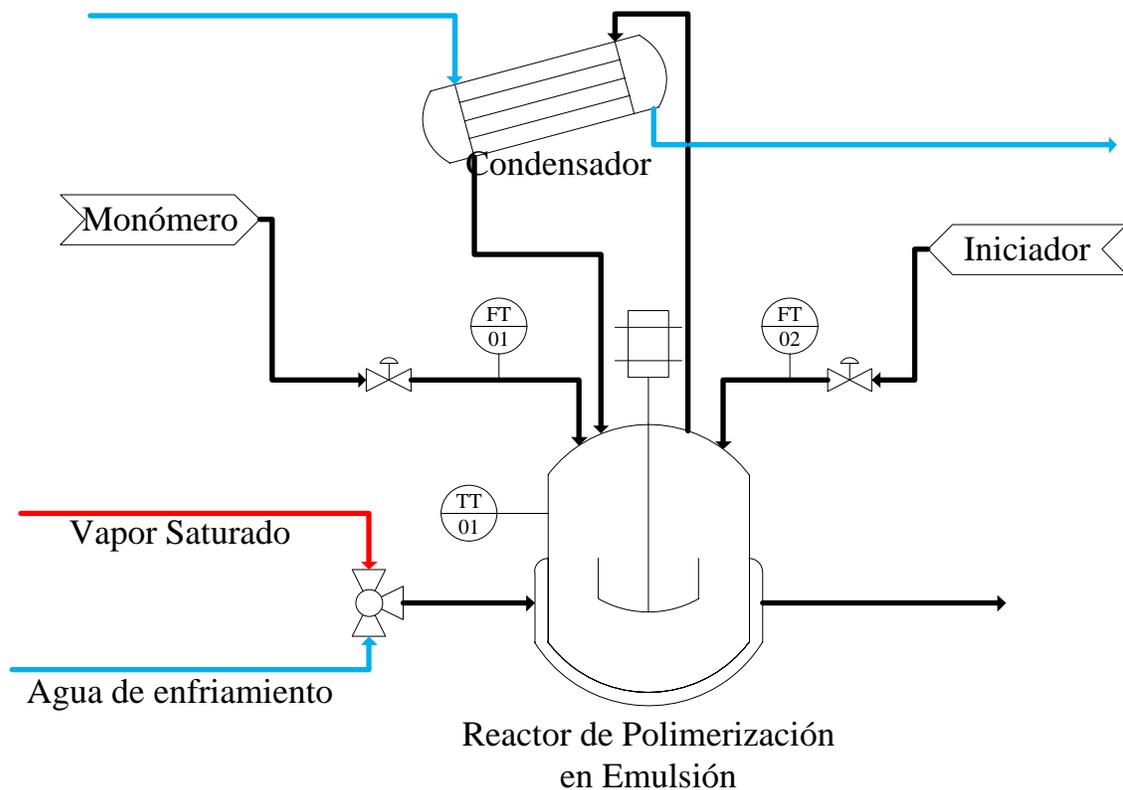


Figura 0-13. Diagrama de proceso de polimerización de acetato de vinilo.

Dado que el polivinil alcohol es un sólido de baja solubilidad en agua y que se debe garantizar su completa dispersión en el solvente para así formar las micelas, además, para permitir la disociación completa del primer cargue de persulfato de sodio y así facilitar la generación de los radicales libres dentro de la emulsión, es necesario calentar el sistema mediante vapor a una presión de 70 psi, de tal manera que alcance la temperatura de activación, y mantenga el reactor en un margen entre 72-82°C.

Si la temperatura de operación es menor a este valor, la generación de radicales se vería afectada y el tiempo de polimerización podría ser mayor a las 10 horas previamente estipuladas.

Una vez se forman las micelas y la temperatura en el equipo es la adecuada, se procede con la adición de un flujo constante tanto de monómero como de iniciador al reactor. El flujo de monómero se mantiene constante hasta que pasan 9 horas después del primer cargue de material. Por otro lado, se adiciona el iniciador en dos instantes de tiempo, a la tercera y a la sexta hora.

La polimerización en emulsión de vinil acetato genera calor a medida que el monómero va reaccionando y la cadena va creciendo, por ello, si no se presta atención a la temperatura del sistema, podrían generarse condiciones de “run away”, donde la reacción se descontrola y el material aumenta su viscosidad hasta el punto de convertirse en un sólido. Para poder mantener la temperatura en el intervalo mencionado, es necesario pasar un fluido de intercambio que tenga la capacidad de retirar esta energía proveniente del calor de reacción del VAM, para lo cual, se cuenta con agua de enfriamiento que entra a una temperatura promedio de 18°C. Por otro lado, dado que el monómero es añadido a temperatura ambiente y el reactor ya se encuentra caliente, es común que la temperatura del reactor tienda a disminuir debido al choque térmico, por lo cual se requiere una cantidad determinada de vapor en la chaqueta del reactor para tener la reacción activa.

No obstante, esta temperatura de operación es superior a la temperatura de vaporización del vinil acetato, generando vapores de monómero que si no se reprocessan reducirían la cantidad de polímero procesado. Consecuentemente, es necesario tener un condensador para retornar el monómero volatilizado y asegurar la conversión completa del sistema (Figura 1-13).

En la operación industrial, una vez se ha alcanzado la temperatura de operación durante las primeras horas de alimentación de monómero, se presenta una alta tasa de condensación de vinil acetato, lo que disminuye la temperatura del producto una vez se ha recirculado al recipiente de reacción. Debido a esto, es necesario en ocasiones suministrar una cantidad reducida de vapor para evitar que la reacción se desactive. Cuando la reacción concluye, se comprueban las especificaciones del producto como viscosidad, sólidos, olor, formación de película y se corrige el pH con Amoníaco o Hidróxido de Sodio.

Luego de 10 horas aproximadamente, se realiza el proceso de enfriamiento del producto, dejando fluir agua a través de la chaqueta. El PVAc debe presentar una temperatura final de 40°C a 45°C para ser descargado, de esta forma se asegura que no esté en condiciones energéticas para reaccionar

y que esté a una temperatura mayor a la de transición vítrea reportada en la literatura (30°C) (Immergut & Mark 1965). Si el polímero llegase a alcanzar temperaturas menores a la de transición vítrea, la fluidez del compuesto se vería reducida y el descargue del producto sería más lento. El tiempo aproximado de enfriamiento para alcanzar la temperatura de 40°C es de 8 horas, lo que significa que para la producción de un lote serán necesarias 18 horas.

En este capítulo se desarrolló la temática en torno al funcionamiento y la importancia de un proceso de polimerización en emulsión. Se analizó el comportamiento del mercado frente a los productos obtenidos a partir de este método y que en su gran mayoría se derivan en adhesivos. Se pudo concluir que el mercado de los adhesivos ha presentado en los últimos años un crecimiento constante y se espera que se mantenga en un 3,0% a 3,5% al año.

Se plantearon las condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso y se presentaron otros métodos de producción aplicables a estos materiales poliméricos. Se expusieron las posibles dificultades que se pueden tener en el proceso de producción de este material, entre las que se encuentran, el prolongado tiempo de producción y la alta entalpia de reacción. Esto genera unas restricciones de operación y evita condiciones inseguras o productos fuera de especificación.

A partir de estas restricciones de operación, y basados en el crecimiento del mercado y la demanda de productos adhesivos, se pudo identificar una oportunidad de mejora del proceso, por lo tanto se buscará estudiar las metodologías de alimentación de material y cómo a partir de ellas se puede reducir el tiempo de proceso. Con este fin, se procederá en los capítulos venideros a modelar el proceso de polimerización, a optimizarlo manteniendo las condiciones de calidad del material y por último validarlo experimentalmente en un reactor a escala piloto.

CAPÍTULO 2

MODELAMIENTO SISTEMA DE REACCIÓN

La necesidad de mejorar los procesos de producción en la industria y mantener la competitividad en el mercado, ha hecho que el modelamiento y la simulación sean herramientas fundamentales y determinantes en este sector y más específicamente en la industria de adhesivos que muestra un constante crecimiento. Para eso, entender el funcionamiento de un proceso de polimerización y las variables que puedan afectarlo, permite anticipar los posibles cambios dentro de dicho proceso y consecuentemente lograr la reducción de los costos operacionales.

En el primer capítulo se discutió la importancia de las interacciones de tipo cinético y de transporte que suceden en la polimerización en emulsión. De igual manera, se describió en detalle la operación típica de un reactor por semilotes en el que el tiempo de reacción limita de manera importante la productividad a nivel industrial. En ese sentido, este capítulo se aborda el modelamiento del sistema de reacción como herramienta posterior de análisis del proceso y útil en la optimización de este. Se proponen dos modelos de reacción: uno simplificado en el que se define el balance de energía con base en una función del coeficiente de transferencia global de calor, que ha sido reportado y trabajado por otros autores; y otro modelo donde se calcula el coeficiente de transferencia de calor, con base en las interacciones entre partículas.

Este último modelo fue desarrollado teniendo en cuenta las dimensiones de un reactor industrial existente y con capacidad de procesamiento de 11m^3 , y las dimensiones de un reactor a escala piloto ubicado en la Universidad Nacional de Colombia de aproximadamente 65 Litros. Ambos equipos están adaptados para una alimentación constante de reactivos y con un condensador para el retorno de monómero. El proceso de modelamiento se efectuó considerando la ausencia de gradientes tanto radiales como axiales dentro de la mezcla de reacción. De esta forma, se evita aumentar la complejidad del cálculo y se asume que toda masa reactiva tiene las mismas propiedades en un mismo instante de tiempo.

2.1 Balance Iniciador

El iniciador es una de las sustancias determinantes de la calidad del producto y la seguridad del proceso. Esta sustancia facilita la generación de cadenas y establece el ordenamiento espacial de las mismas, obteniendo propiedades específicas en el material. En el proceso de polimerización en emulsión, el iniciador genera radicales libres, los cuales permiten la desestabilización del doble enlace del monómero y la propagación del polímero a través de la micela. Dependiendo de la sustancia que sea seleccionada para la generación de los radicales, se da la acción sobre el monómero.

Para el caso específico del vinil acetato existen varios tipos de iniciadores que pueden ser usados; de su selección dependen las condiciones finales del producto, puesto que al ser la sustancia que determina el tamaño de la cadena, la velocidad de formación de estos radicales puede convertirse en un paso controlante de la reacción. Los compuestos de iniciación más utilizados son los persulfatos y los peróxidos, siendo los primeros los que presentan una velocidad de disociación más lenta, por lo que los hace más oportunos para la fabricación de polímeros de alto peso molecular (Liu et al, 2016).

El balance de materia para un reactor semilotes como el trabajado en este proyecto puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dI}{dt} = q_I - k_I[I] \quad (2.1)$$

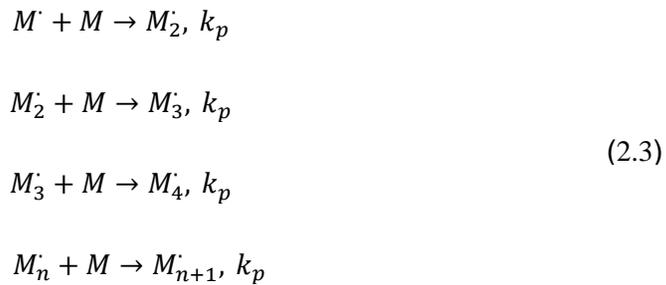
$$k_I = 2.6 \times 10^{17} \exp \left[-\frac{3.3 \times 10^4}{1.987T} \right] \quad (2.2)$$

Donde q_I es el flujo molar de iniciador alimentado al sistema (mol/s), k_I la constante cinética de disociación para la formación de radicales libres (s^{-1}), mientras que $[I]$ es la concentración de iniciador en (mol/m^3) en un instante de tiempo t determinado.

2.2 Balance Monómero

El monómero, al igual que el iniciador alimenta continuamente al reactor, este es el material que establece el tamaño de la cadena de polímero y el grado de polimerización para el caso de los copolímeros. La reacción del monómero tiene una velocidad de reacción mucho mayor a la de generación de radicales libres debido a la alta inestabilidad del enlace π en el monómero, atrayendo

a un radical libre para su acople con una gran facilidad. Esta reacción de propagación puede ser representada mediante la ecuación 2.3, en donde se observa que un monómero con un par electrónico no apareado puede reaccionar con otro monómero con una constante de velocidad k_p , de tal manera que se forme una especie química de mayor peso molecular, la cual a su vez presenta un radical libre. Los radicales libres, al ser electrones no apareados y que no han podido alcanzar su estabilidad por número de valencia, son energéticamente activos permitiéndoles reaccionar rápidamente.



Una característica que tiene este tipo de reacciones yace en la reactividad del radical libre en el último grupo funcional de la cadena, la cual es independiente a la longitud de esta. Esta consideración permite establecer que la constante de velocidad de reacción es igual para cualquier tamaño de cadena. En consecuencia, la expresión cinética de la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$r_{pol} = k_p[M][M\cdot] \tag{2.4}$$

En donde $[M]$ es la concentración de monómero libre que existe en el medio sin reaccionar y $[M\cdot]$ es la concentración de los radicales libres. Para el caso de un reactor semi continuo, el balance de materia puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dM}{dt} = q_M - r_{pol} \tag{2.5}$$

Siendo q_M el flujo molar de monómero alimentado al reactor (mol/s) y r_{pol} la velocidad de reacción del monómero a las condiciones de temperatura (mol/s). Dicha velocidad de reacción es establecida en la ecuación (2.6), donde se muestra que la formación del polímero depende de dos factores; el primero referido a la velocidad en fase acuosa, mientras que el segundo relaciona la formación en la fase de partícula o fase heterogénea. (Gil, 2014).

$$r_{pol} = r_{pol}^w + r_{pol}^{part} \tag{2.6}$$

$$r_{pol} = \frac{k_p \hat{n} N_p M_p}{N_A} + k_p R_w V_w M_w \quad (2.7)$$

$$k_p = 6.14 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{6.3 \times 10^3}{1.987T}\right) \quad (2.8)$$

Siendo N_A el número de Avogadro, N_p el número total de partículas en el sistema, M_p la concentración de monómero total presente en la fase partícula, M_w la concentración de monómero total presente en la fase acuosa, V_w el volumen de agua total dentro del reactor, R_w es la concentración de radicales presentes en la fase acuosa y \hat{n} es el promedio de radicales por unidad de partícula.

La polimerización en emulsión al ser una reacción heterogénea, se considera que se presenta en dos fases del sistema de reacción: dentro de la micela y sobre la fase acuosa. Al suponer una reacción dentro de la micela es necesario considerar el número de micelas que se forman una vez se alcanza la concentración crítica micelar. El número de micelas formadas puede establecerse mediante (N_p), éstas son consideradas constantes debido a que dentro de la formulación del producto la cantidad de coloide protector también es constante. Asimismo, se considera que una vez las micelas se han disuelto para continuar la reacción, todas lo hacen al mismo tiempo, lo que evita tener en cuenta un balance de población de los radicales restantes que entren a las micelas que aún no se disuelven, impidiendo así el aumento del grado de no linealidad en el modelamiento del sistema.

El número de partículas es posible calcularlo a partir de una cinética de generación de micelas dependiente de la concentración de emulsificante (O'Donnell et al, 1958), el área superficial de la partícula y su viscosidad. El número de partículas se puede expresar como:

$$N_p = k_m (C_s a_s)^{3/5} (\rho/\mu)^{2/5} \quad (2.9)$$

Autores como Song & Poehlein (Song & Poehlein, 1988) y Gulbekian (Gulbekian, 1968) han demostrado el efecto del número de partículas para el desarrollo de la polimerización en emulsión. Se demostró cómo la concentración de emulsificante permite que el área superficial de partícula a_s cambie a través del tiempo de reacción, lo que hace que el número de partículas cambie dependiendo de la formulación del sistema de emulsión.

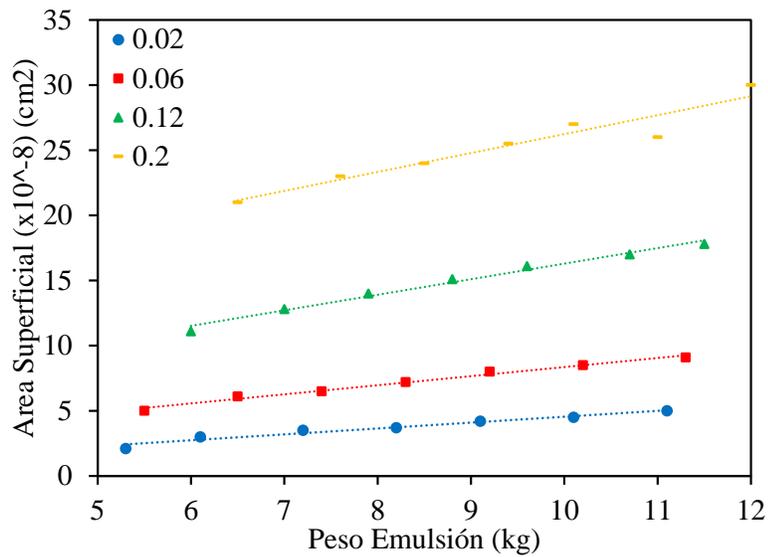


Figura 0-1. Variación del área superficial de partícula para a diferentes relaciones de emulsificante y monómero. Unidades en kg surfactante / kg de monómero (ej. • 0,02 kg PVOH/kg VAM).

Adaptado de (Gulbekian, 1968)

Los radicales persulfato al ser afines al agua, rodean a las micelas en todo momento, micelas en las que su concentración de agua es inferior a la del medio, generando un gradiente que permite la entrada del radical para iniciar la polimerización (Li & Brooks, 1993). Sin embargo, al ser el gradiente tan grande, la probabilidad que otro radical ingrese a la micela es muy alta, lo que desactivaría la reacción. El cálculo de ese número de radicales por unidad de micela es determinado de la siguiente manera, tal y como lo propone (Li & Brooks, 1993) a partir del balance de población presentado por (Smith & Edwards, 1948):

$$\hat{n} = \frac{2\sigma}{k + q} \quad (2.10)$$

Siendo σ la velocidad de entrada de los radicales a las micelas, la cual depende de una constante cinética k_a y de la concentración total de radicales presentes en el medio de reacción, donde:

$$\sigma = k_a[R_w] \quad (2.11)$$

La constante cinética k_a es dependiente de las dimensiones de la micela, la cual para términos de cálculo es considerada como una esfera perfecta de radio r_p que a su vez tiene una resistencia a la transferencia de masa de radical determinada por su difusividad en el agua como D_w y un factor de

eficiencia F_p . Este último término se establece con el fin de suponer que; por un lado la micela no es completamente esférica y que las dimensiones entre esferas no son iguales, por lo que su difusión varía entre ellas (Li & Brooks, 1993) (Chen & Wu, 1990).

$$k_a = 4\pi D_w r_p N_a F_p \quad (2.12)$$

Por otro lado k (ecuación 2.13) es la cuantificación de la desorción del radical desde la micela hacia el medio acuoso. En esta expresión es posible observar las dependencias de esta y considerar que existe una fuerte influencia de la constante de propagación de la polimerización. Por ejemplo, si k_p tiende a ser muy grande, daría como resultado una predominancia del radical por permanecer en la micela para continuar la reacción a difundirse al medio acuoso fuera de la micela.

$$k = \frac{k_{fm} M_p K_0}{K_0 \beta + k_p M_p} \quad (2.13)$$

$$\beta = \frac{k_p M_p + k_t [R_w]}{k_p M_p + k_t [R_w] + (k_a N_p / N_a V_w)} \quad (2.14)$$

$$K_0 = \frac{12 \left(\frac{D_w}{K_M^p d_p^2} \right)}{1 + 2 \left(\frac{D_w}{K_M^p D_p} \right)} \quad (2.15)$$

$$k_t = 4.643 \times 10^9 \exp \left(- \frac{2.8 \times 10^3}{1.987T} \right) \quad (2.16)$$

$$k_{fm} = 2.43 \times 10^{-4} k_p \quad (2.17)$$

$$k_{fm} = 2.36 \times 10^{-4} k_p \quad (2.18)$$

Por último, de la expresión de \hat{n} (ecuación 2.10), el factor q es resultado de la deducción de (Ballard et al, 1981) a partir del balance de población del sistema de reacción en el cual se considera un aporte cinético adicional, que considera la desaparición del radical debido a la terminación de la reacción.

$$q = \sqrt{k^2 + 4\sigma f c} \quad (2.19)$$

$$f = \frac{2(2\sigma + k)}{2\sigma + k + c} \quad (2.20)$$

$$c = \frac{k_t N_p}{N_a V_p} \quad (2.21)$$

Una vez conocida la forma de cálculo del número de radicales por micela, es necesario calcular la concentración de estos a través del tiempo, para ello se tiene la siguiente expresión dividida en cuatro términos.

$$\frac{d[R_w]}{dt} = 2e_f k_i [I] + \frac{k \hat{n} N_p}{N_a V_w} + \frac{[R_w] k_a N_p}{N_a V_w} - [R_w]^2 k_t \quad (2.22)$$

El primer término representa el aporte de radicales debido a la cinética de generación de radical en la etapa de iniciación, mediante la disociación de la sal de persulfato, teniendo en cuenta su eficiencia. El segundo término representa el aporte de radicales que se están desorbiendo de las micelas, mientras que el tercer término cuantifica la adsorción de radicales por parte de la micela. Por último, se elimina el aporte de radicales debido a la terminación de la reacción por el apareamiento de electrones en la formación final del polímero.

Una vez se han considerado las cinéticas de reacción del material y cómo éstas se reproducen a través del tiempo, es necesario saber cómo mediante la propagación va creciendo la cadena y cuantas cadenas presentan la misma longitud. Para ello se propone el siguiente balance de población, que permite determinar la distribución de cadenas muertas y de cadenas que pueden seguir creciendo, y conocer las distribuciones del peso molecular tanto en peso como en número (Arora et al, 2007) (Echevarría et al, 1998) (Kiparissides, Polymerization Reactor Modelling: A Review of Recen Developments and Future Directions, 1996).

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (K_{fm} M_p + K_{fp} \mu_0 + k_t \lambda) \alpha \lambda - K_{fp} \lambda (\mu_0 - (1 - \alpha)^2 \alpha \lambda) + 0.5 k_t \lambda^2 \quad (2.23)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \frac{\lambda}{1 - \alpha} \left((K_{fm} M_p + K_{fp} \mu_0 + k_t \lambda) \alpha (2 - \alpha) + k_t \lambda \right) - K_{fp} \lambda^2 (1 - \alpha (1 - \alpha)^2) \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & \frac{\lambda}{(1 - \alpha)^2} \left(2\alpha (K_{fm} M_p + K_{fp} \mu_0 + k_t \lambda) + k_t \lambda (2\alpha + 1) \right) - 2K_{fp} \lambda^2 \left(\frac{1 - \alpha (1 - \alpha)^3}{1 - \alpha} \right) \\ & + \frac{d\mu_1}{dt} \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\hat{n} N_p}{N_a} \right) + [R_w] V_w}{V_w + V_p + V_d} \quad (2.26)$$

$$\alpha = \frac{K_p}{K_p + K_F + 2K_T} \quad (2.27)$$

$$K_p = \frac{k_p \hat{n} N_p M_p}{N_a} + k_p [R_w] V_w M_w \quad (2.28)$$

$$K_F = \frac{K_{fm} \hat{n} N_p M_p}{N_a} + K_{fm} [R_w] V_w M_w + \frac{K_{fp} \mu_0 \hat{n} N_p}{N_a} \quad (2.29)$$

$$K_T = \frac{k_t}{V_p} \left(\frac{\hat{n} N_p}{N_a} \right)^2 + k_t V_w [R_w]^2 \quad (2.30)$$

A partir de las expresiones anteriores se determina el peso molecular del material mediante las siguientes ecuaciones, que dependen del tiempo cero, uno y dos de crecimiento de cadenas.

$$\hat{M}_n = MW_{VAM} \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (2.31)$$

$$\hat{M}_w = MW_{VAM} \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (2.32)$$

Mientras que el índice de dispersidad es definido como la relación entre la distribución de peso molecular por peso sobre la distribución por número.

$$ID = \frac{\hat{M}_w}{\hat{M}_n} \quad (2.33)$$

2.3 Balance de Energía

El balance de energía fue modelado dividiendo el sistema de reacción en 3 elementos: el balance en la masa reaccionante, el balance en el condensador y el balance en la chaqueta de intercambio térmico. El balance de energía considera toda la energía aportada por la alimentación de los reactantes, el calor que es removido a través de un fluido de enfriamiento por la chaqueta, el calor retirado con ayuda del condensador y el calor producido por la entalpia de reacción ΔH_r , que es 87500(J/mol) (Yildirim., 2000). Para el desarrollo numérico del balance de energía se debe tener en cuenta que q_i es el flujo de entrada de material al reactor a una temperatura T_{in} , temperatura que se cumple para ambos fluidos alimentados.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum_{i=1}^n q_i C p_i (T_{in} - T) + r_{pol} \Delta H_r + UA(T_j - T) - Q_{Cond}}{\sum_{i=1}^n m_i C p_i} \quad (2.34)$$

El balance de energía de la chaqueta considera el calor proveniente de la reacción en emulsión, de las especies de intercambio y el calor de transferencia de la chaqueta.

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{q_j(T_{j,in} - T_j)}{m_j} + \frac{UA(T_j - T)}{m_j C p_j} \quad (2.35)$$

El calor del condensador se refiere a la energía removida de los vapores de monómero, que son retornados al reactor, puesto que el monómero tiene una temperatura de ebullición de 68°C a una presión de 580mm de Hg, y la temperatura de reacción se mantiene por encima de 72°C. El cálculo del calor cedido en el proceso de condensación de vapores se realizó mediante la determinación de los flux de material, producidos mediante la expresión para sistemas multicomponentes de Maxwell-Stefan (Arora et al, 2007) (Krishna & Wesselingh, 1997).

$$N = -\frac{c_t}{l} [A_{av}]^{-1} \Psi(y_0 - y_\delta) \quad (2.36)$$

Los coeficientes de difusión, usados para determinar la cantidad de masa de vapores de monómero alimentados al condensador, fueron calculados con base en las recomendaciones hechas por (Baird & Collias, 2014) donde los coeficientes de difusión son expresados como:

$$D_{Pol} = D_{Pol}^0 \exp\left(\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (2.37)$$

La difusión del monómero en fase vapor a través del medio, puede ser considerada como un proceso térmicamente activado, donde D_{Pol}^0 y E_{act} son constantes particulares para el Sistema gas-polímero. E_{act} es la energía de activación de difusión. Esta energía de activación puede ser determinada basándose en la temperatura de transición vítrea del material y el diámetro de colisión del gas (Baird & Collias, 2014).

El coeficiente de transferencia de calor que es señalado tanto en la ecuación 2.38 como la 2.39 ha sido expresado por otros autores (Bruyn, 1999) (Gil, 2014) (Gil et al, 2013) (Thickett & Gilbert, 2007) (Arora et al, 2007) (Kiparissides, 1996) por facilidades de cálculo en una propiedad que se transforma en función del contenido de sólidos. Algunos autores han reportado el coeficiente global

de transferencia de calor para el sistema de reacción de polimerización de vinil acetato, en el que dicho coeficiente cambia con respecto al tiempo con respecto al cambio en el contenido de sólidos de material (Saenz de Buruanga, 1997) (Vicente, 2003):

$$U = U_0 + (U_f - U_0)(\%S)^z \quad (2.38)$$

Siendo U_0 el coeficiente global inicial con un valor de 490 W/m²K, U_f con un valor de 250 W/m²K y siendo este el valor mínimo que se puede alcanzar; y z un parámetro ajustable experimental que para el caso de este polímero es de 3 (Gil et al, 2014). Este perfil de U fue utilizado en el modelo simplificado de reacción. Sin embargo, cabe resaltar que aunque es usada por otros autores en procesos de polimerización, es obtenida y reportada inicialmente para el copolímero de vinil acetato y butil acrilato (Saenz de Buruanga, 1997) (Vicente, 2003). Esto podría ser un factor de error, puesto que el polímero de butil acrilato presenta menores viscosidades a las del polímero de vinil acetato. (Capek, 1984) (Penzel, 1990). De igual manera, el copolímero de estos dos monómeros ha sido reportado de bajas viscosidades (Sismanoglu, 2016) (Palma, 2007). Por ende, al tener una menor viscosidad existe una mayor facilidad de transferir calor puesto que pueden presentarse mayores números de Reynolds.

Por otro lado, en este proyecto se utiliza la relación entre el coeficiente de global de transferencia de calor con los números de Reynolds y Prandtl, para obtener el valor de U en el modelo más robusto. Este coeficiente global puede expresarse bajo la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_j} + R_j^1 + \frac{\text{Ln}\left(\frac{D_j}{D_{Reactor}}\right)}{2\pi Lk} + \frac{1}{h_{Reactor}} \frac{A_j}{A_{Reactor}} \quad (2.39)$$

Las propiedades termodinámicas del agua para la etapa de enfriamiento son obtenidos mediante lo propuesto por (Gut, 2003), debido a la falta de información para la determinación de propiedades del polímero como viscosidad o densidad se recurrió a un valor constante presentado por (Sanderg, 1980) (Kemmere, 2013) (Tabla 2-1).

Tabla 0-1. Propiedades de materiales de polimerización para cálculo de Nusselt.

| <i>Propiedad</i> | <i>Valor</i> | <i>Unidades</i> |
|--------------------------------------|---|-----------------|
| <i>Conductividad Vapor</i> | $9 \times 10^{-5}T - 0.0091$ | W/m*K |
| <i>Viscosidad Vapor</i> | $4 \times 10^{-8}T - 10^{-6}$ | Pa*s |
| <i>Conductividad Agua</i> | $0.4562 + \frac{T}{538} - \frac{T^2}{133333}$ | W/m*K |
| <i>Viscosidad Agua</i> | $3 \times 10^{11}T^{-5.87}$ | Pa*s |
| <i>Conductividad Polímero</i> | 0.159 | W/m*K |
| <i>Capacidad Calorífica Polímero</i> | 1.77 | kJ/kg*K |

Los coeficientes convectivos de transferencia de calor fueron calculados considerando el número de Reynolds de las especies dentro del reactor, de la velocidad de agitación recomendada para este tipo de procesos, el número de Prandtl y el número de Nusselt (Kern, 1999) (Frank P. Incropera, 2011) (Donald G. Baird, 2014) (M. F. Kemmere, 2000).

$$Nu = \alpha Re^{\beta} Pr^{\gamma} \quad (2.40)$$

El diámetro del reactor y el diámetro de la chaqueta son valores conocidos de acuerdo con las dimensiones del equipo ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. El número de Reynolds fue calculado teniendo en cuenta el diámetro del impeler usado y la velocidad de agitación presentada dentro del reactor, la cual de acuerdo con la experiencia otorgada por Preflex S.A no debe ser mayor a los 120 rpm.

$$Re = \frac{v_{rpm} d_{impeller} \rho}{\mu} \quad (2.41)$$

Al tener que ser Reynolds un numero adimensional, la velocidad de agitación debe ser presentada en m/s, teniendo en cuenta que una revolución por minuto es equivalente al diámetro por 2π radianes en 60 segundos. Por otra parte, el número de Prandlt determina la relación entre la difusividad de momento o cortante con respecto a la difusividad térmica que es representado mediante la resistencia a la transferencia de calor conductivo.

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (2.42)$$

Es conocido que el número de Nusselt depende de la forma geométrica del sistema de intercambio de calor y del tipo del fluido, su expresión cambia si este es Newtoniano o No newtoniano, adicionalmente cambia si se analiza el coeficiente convectivo cerca al impeler o cerca de las paredes del reactor (Rune Engeskaung, 2005). Para el caso de la chaqueta, su régimen de flujo depende si esta está compuesta por una cañuela, por serpentines o por otro tipo de arreglo; para ello se consideró lo presentado por (Lehrer, 1970) planteamiento que puede ser adaptado a nuestro proceso de modelamiento, pues considera el régimen de flujo radial a través de la chaqueta y como la velocidad cambia con respecto a lo mostrado en las tuberías, se llega a la siguiente expresión de Nusselt.

$$Nu = \frac{0.03Re^{0.75}Pr}{1 + \phi(Pr - 1)} \quad (2.43)$$

$$\phi = 1.74Re^{-1.8} \quad (2.44)$$

Cabe resaltar, que ha sido necesario considerar el cálculo de este número adimensional para dos escenarios totalmente distintos: el calentamiento del reactor y su posterior enfriamiento. Esto sucede, porque en la fase de calentamiento se debe tener en cuenta que se está realizando el intercambio de calor con un vapor en estado de saturación, el cual al entregar su calor latente sufre un proceso de condensación.

Al presentarse dicha condensación a través del tiempo y del área de intercambio, la expresión de transferencia de calor convectivo debe variar con respecto a lo estipulado en la ecuación 2.43, esto es porque a medida que el fluido se condensa sobre la chaqueta formará una lámina de líquido saturado sobre la pared que a su vez es una resistencia a la transferencia de calor (Marroquin, 1998) (Diez, 2010). Ver figura 2-2.

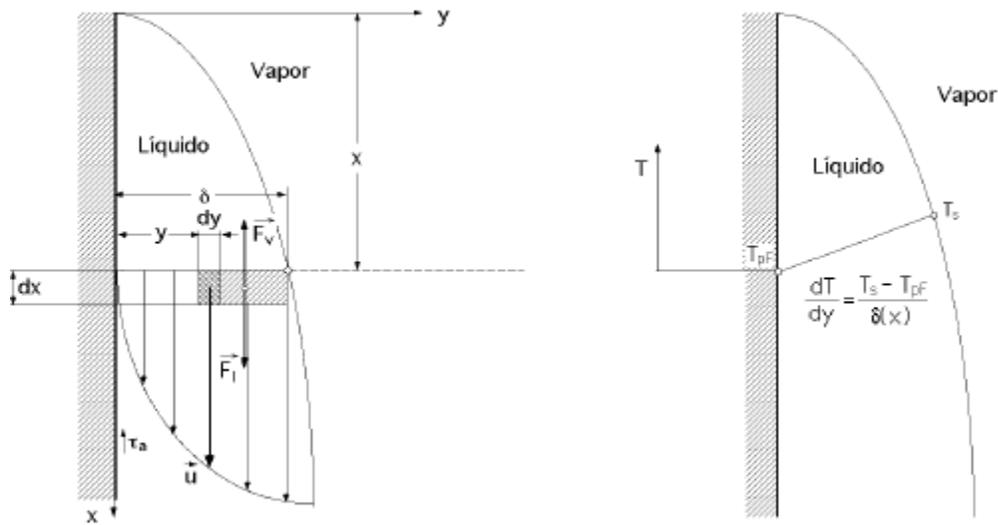


Figura 0-2. Condensación en forma de película en una superficie (Diez, 2010)

Basados en estas condiciones se ha podido establecer una expresión de Nusselt en la que se considere el cambio de fase en el fluido de intercambio:

$$Nu = \sqrt[4]{\frac{R_{l-v} g \rho^l (\rho^l - \rho^v) k_l^3}{4 \mu_l (T_s - T_{pf}) x}} \quad (2.45)$$

Siendo R_{l-v} la calidad del vapor a la salida del sistema de intercambio, g la gravedad, ρ^l la densidad del líquido que forma la película en la superficie, ρ^v la densidad del vapor, k_l la conductividad de líquido, como el aporte adicional de resistencia a la transferencia de calor, μ_l la viscosidad del líquido, T_s la temperatura de la superficie, T_{pf} la temperatura de la película y x la distancia axial de análisis. Bajo este panorama es posible afirmar que la diferencia de temperaturas que se presenta entre la superficie y la película del fluido es pequeña, al igual que el valor de la viscosidad, por lo tanto el valor de Nusselt va a ser alto y así su coeficiente de transferencia de calor conectivo, es decir, su aporte a los coeficientes globales de transferencia es tal que se obtienen valores muy altos, tal y como se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 0-2. Coeficientes de transferencia global de calor. Adaptado de: (ISIS STEAM, 2017)

| <i>Fluido Caliente</i> | <i>Fluido Frio</i> | <i>U (W/m²K)</i> |
|------------------------|--------------------|-----------------------------|
| <i>Vapor</i> | Soluciones Acuosas | 1000-1500 |
| <i>Vapor</i> | Orgánicos Livianos | 900-1200 |
| <i>Vapor</i> | Orgánicos Pesados | 600-900 |

Para el caso del coeficiente convectivo de transferencia de calor al interior del reactor se usó la expresión de “Sieder y Tate” para flujo interior de sistemas cilíndricos (Wuth, 2014) (Universidad de Valladolid, 2013), a sistemas en los que el número de Prandtl debe estar entre 0.48 y 16700, dicha expresión es representada como:

$$Nu = 1.86 \left(\frac{D}{L} \right)^{\frac{1}{3}} (Re_D Pr)^{\frac{1}{3}} \quad (2.46)$$

2.4 Parámetros de modelamiento

Propiedades termodinámicas, de transporte y parámetros usados en el modelamiento del sistema de reacción:

Tabla 0-3. Unidades de parámetros usados en el proceso de modelación.

| <i>Propiedad</i> | <i>Valor</i> | <i>Fuente</i> |
|--|-----------------|----------------------------|
| <i>C_p (Vinil Acetato)(J/mol-K)</i> | 169.5 | (Bengough & Thomson, 1959) |
| <i>C_p (Polivinil Acetato) (J/g-K)</i> | 1.77 | (C. Gentric, 1999) |
| <i>C_p (Agua)(J/g-K)</i> | 4.18 | (Bruce. E. Poling, 2001) |
| <i>k_p (cm³/mol-s)</i> | Ecuación (2.10) | (C. Gentric, 1999) |
| <i>k_i (s⁻¹)</i> | Ecuación (2.5) | (C. Gentric, 1999) |
| <i>k_t (cm³/mol-s)</i> | Ecuación (2.18) | (C. Gentric, 1999) |
| <i>K_{fm} (cm³/mol-s)</i> | Ecuación (2.19) | (C. Gentric, 1999) |
| <i>K_{fp} (cm³/mol-s)</i> | Ecuación (2.20) | (C. Gentric, 1999) |
| <i>N_a (mol⁻¹)</i> | 6.023E23 | |
| <i>T(t=0) (°C)</i> | 20 | N.A |
| <i>T_{in} (t=0) (°C)</i> | 20 | N.A |
| <i>k (Polivinil Acetato) (W/m-K)</i> | 0.159 | (O. SANDBERG, 1980) |

2.5 Propiedades determinantes de Calidad

Al haber sido modelado el reactor en términos de balances de materia y energía, es necesario determinar las propiedades que permiten asegurar que el polímero está en condiciones de ser comercializado. Para ello, se presentan dos propiedades del material: el porcentaje de sólidos y la viscosidad. Esta primera propiedad es definida como la cantidad de material polimérico producido por unidad de solvente y coalescente. Dependiendo de la cantidad de sólidos que presente un material es posible relacionarlo con su capacidad de interacción y mezclado con otros materiales para la formación de adhesivos (Tsung-yuan Chen, 1998).

$$CS = \frac{(M_T - M) MW_{VAM} w_{PVOH}}{M_T MW_{VAM} + w_{PVOH} + V_w \rho_{H2O}} \quad (2.47)$$

Por otra parte, la viscosidad determina la capacidad de adherencia del material medida como la resistencia al flujo a una superficie, este puede ser determinado como una función de la fracción de sólidos tal y como lo propone (N. Hvala, 2011).

$$\gamma = C_0 e^{(C_1 CS)} 10^{C_2 \left(\left(\frac{C_4}{T} \right) - C_3 \right)} \quad (2.48)$$

Esta expresión de viscosidad es obtenida mediante el análisis de un balance de energía y momentum tal y como es planteado por (Denn, 2008)

$$\rho C_p v_x \frac{\partial T}{\partial x} = k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \tau_{xy} \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (2.49)$$

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d\tau_{xy}}{dy} \quad (2.50)$$

2.6 Simulación polimerización en emulsión

Las simulaciones fueron realizadas y escaladas de acuerdo con las estrategias de alimentación de reactivos presentadas a nivel industrial. Se empleó Matlab R2104a como software de modelamiento y simulación. Los balances de materia y energía fueron resueltos mediante el solver ODE 45. El reactor a escala piloto fue modelado bajo dos escenarios: uno teniendo en cuenta el perfil del coeficiente global de transferencia de calor reportado previamente, y otro mediante el cálculo del mismo coeficiente. En una primera instancia, se hace una alimentación constante del monómero desde la segunda hora, hasta la novena. Mientras que el persulfato de sodio es alimentado en dos

instantes de tiempo. En este primer acercamiento, mediante la gráfica de la Figura 2-5 se puede evidenciar que el producto llega a los valores presentados en la Tabla 2-3, más sin embargo no se alcanza el valor máximo de viscosidad permitido.

Tabla 0-4. Propiedades finales del Polivinil acetato.

| <i>Propiedad</i> | <i>Valor</i> |
|---------------------------------|--------------|
| <i>Viscosidad (Pa·s)</i> | 80-120 |
| <i>Contenido de Sólidos (%)</i> | 49-52 |

Las Figuras 2-3, 2-4 y 2-5 presentan los resultados de la simulación del reactor a escala piloto para un volumen de 65 Litros aproximadamente. En la primera figura, se muestran los perfiles de alimentación tanto de polímero como de monómero al reactor, que no son diferentes para el modelo simplificado, ni para el modelo complejo. Se puede resaltar el hecho que ambas alimentaciones se realizan posterior al calentamiento del sistema de reacción, dado a la necesidad expresada previamente de alcanzar las condiciones energéticas de activación. Una diferencia clara del proceso de alimentación de materias primas es la alimentación del iniciador que se hace en dos impulsos de tiempo. Esta propuesta considera que al permitir que el sistema de reacción tenga un lapso sin la adición de persulfato, se asegura una reacción completa de los radicales, además de un crecimiento de la cadena polimérica. Este modelo es presentado de acuerdo con lo expuesto por (Iván D. Gil, 2014).

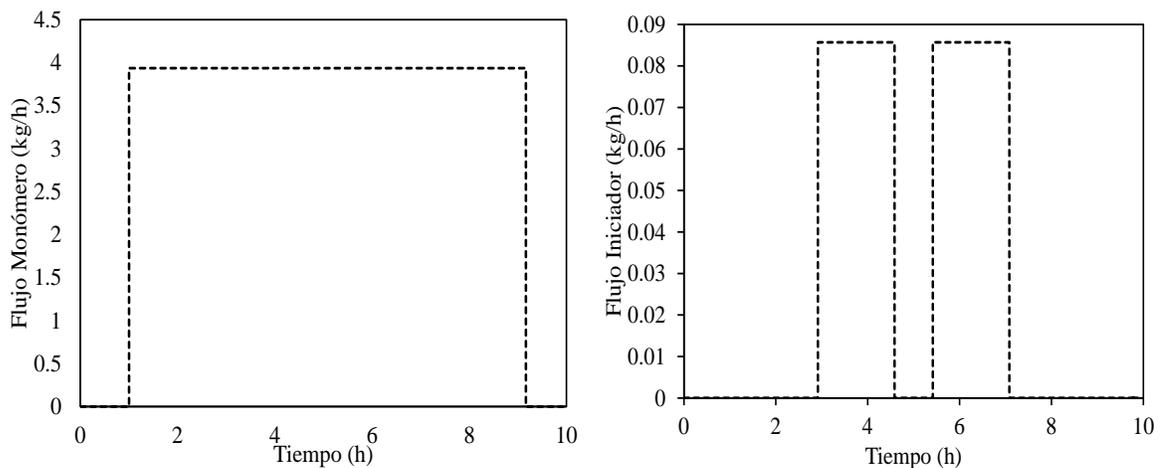


Figura 0-3. Flujos de alimentación de monómero y persulfato de sodio para reactor a escala piloto.

Resultado de este modelamiento, es posible evidenciar en la Figura 2-4 que para las mismas condiciones de alimentación y de enfriamiento, la respuesta del equipo simulado es totalmente distinta. Se evidencia una reducción precipitada de la temperatura una vez comienza la etapa de calentamiento alcanzando condiciones por debajo de la temperatura de operación y por ende de la temperatura de generación de radicales. Consecuencia de esto se muestra una acumulación considerable de monómero dentro del reactor, lo que tiende a afectar las propiedades del material. Por otra parte, para este modelo simplificado se presencia luego de la tercera hora un incremento nuevamente de la temperatura, que es coincidente con la alimentación de iniciador, permitiendo mantener la temperatura a una condición cercana a la de operación.

No obstante, para el caso del modelo complejo, se observa igualmente que a través del tiempo va a existir una acumulación de monómero que no reacciona, esto conlleva a reflexionar sobre si la cantidad de iniciador que se ha adicionado es la correcta, o si la política de alimentación del material es la adecuada para garantizar la conversión completa. Para el caso de la temperatura, se muestra que mediante estos perfiles de alimentación es posible mantener la temperatura del reactor en los valores recomendados. Sin embargo, se observa en la parte final de la reacción una disminución de la temperatura debido al fluido de enfriamiento, el cual se sigue alimentando constantemente al reactor, y al no haber radicales libres activos, la reacción de polimerización no continua y se facilita la acumulación del monómero.

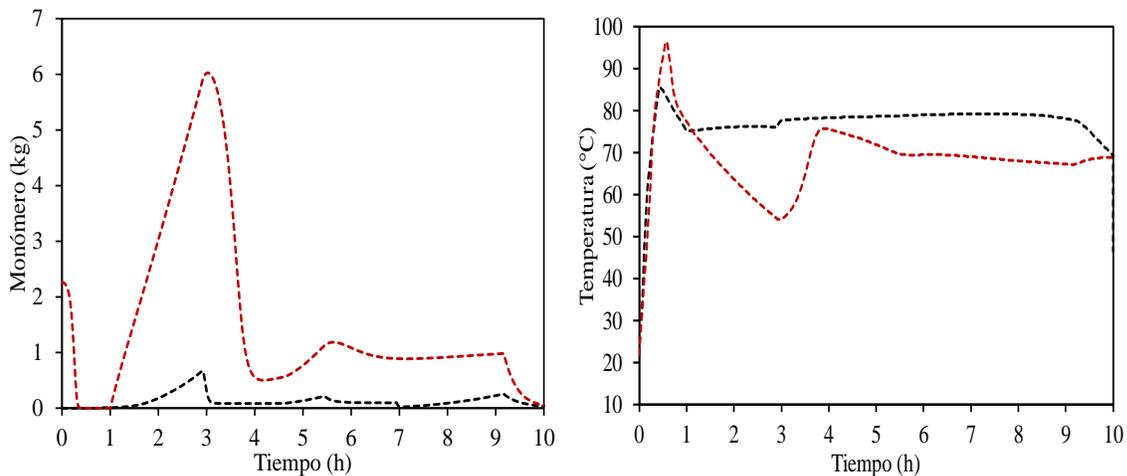


Figura 0-4. Perfiles de monómero remanente y temperatura para reactor a escala piloto. (--) Modelo simplificado, (--) Modelo complejo.

La figura 2-5 muestra el comportamiento del contenido de sólidos y de la viscosidad para ambos modelos. De igual manera existe una variación de la respuesta del modelo simplificado, con respecto al modelo más complejo. En esta ocasión, es el porcentaje de sólidos el que presenta diferencias, pues existe un tiempo en el cual no aumenta el contenido en el polímero, debido a la acumulación de monómero, por la reducción de la temperatura. Sin embargo, este efecto no es evidente para el caso de la viscosidad del material, dado que, en las primeras horas de polimerización, la cadena apenas está en crecimiento y las propiedades del material son similares a las del monómero. Cabe resaltar que la viscosidad al ser dependiente de la temperatura sigue variando aunque el proceso de polimerización haya finalizado, esto debido a un reordenamiento de las cadenas por la disminución de la energía cinética.

Bajo las condiciones presentadas en el modelo simplificado, es posible afirmar que los valores de los coeficientes globales de transferencia de calor son considerablemente altos, respecto a lo que realmente está pasando dentro del reactor. Al presentar valores tan altos y ser exclusivamente dependientes del contenido de sólidos, la capacidad de remoción de calor en las primeras etapas de reacción, donde el polímero es menos viscoso, es muy alta y no permite un perfil de temperatura adecuado, por lo que se presenta una acumulación de monómero dentro del equipo.

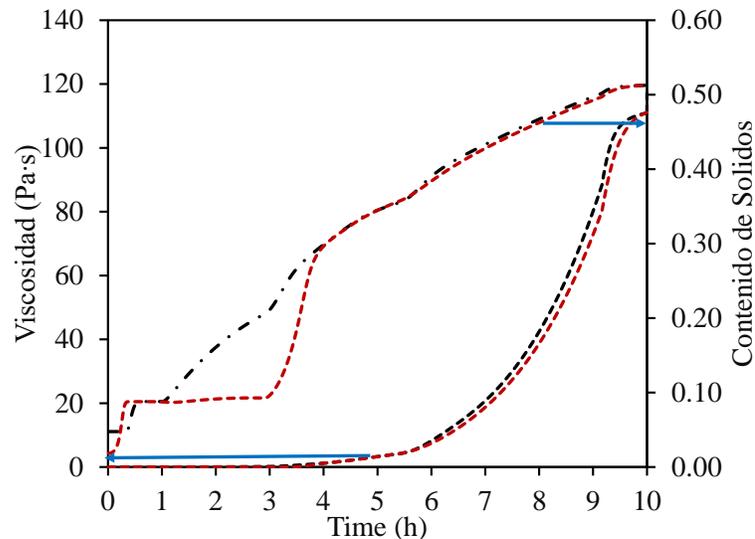


Figura 0-5. Viscosidad polímero y porcentaje de sólidos para reactor a escala piloto. (--) Modelo simplificado, (--) Modelo complejo.

Un aspecto importante que se debe analizar en este proceso de simulación es la velocidad en la que se realiza la reacción, además del comportamiento del peso molecular promedio del material. Esto con el fin de corroborar los perfiles mostrados en la Figura 1-12 y los tamaños de molécula de

acuerdo con los presentados por (Gil, 2014). La Figura 2-6 presenta los valores de la velocidad de reacción (mol/s) y la dispersidad $\left(\frac{M_W}{M_N}\right)$ del polímero.

Manteniendo las diferencias entre modelos, la velocidad de reacción en el modelo simplificado presenta una etapa de inactividad hasta a la tercera hora de reacción, coincidiendo nuevamente con el momento de alimentación del iniciador. Al momento en que se presenta la activación nuevamente, la rapidez de generación de polímero es tal que reduce drásticamente la generación de monómero tal y como se muestra en la Figura 2-6.

Para el caso del modelo complejo, en una primera instancia se observa que se tiene una etapa de alta velocidad de reacción cuando se está alimentando el monómero lo que determina una correcta formación de la cadena polimérica, por otra parte, se muestra una dispersidad con un valor de 2 tal y como es expresado por otros autores. Esto demuestra que las condiciones iniciales de simulación que han sido adaptadas son correctas, además, los resultados de la simulación a escala piloto pueden considerarse confiables para la siguiente etapa de análisis. Los resultados obtenidos en este modelo demuestran que el modelo en el cual se calcula el coeficiente de transferencia de calor se adapta mejor al proceso de reacción de polimerización del vinil acetato.

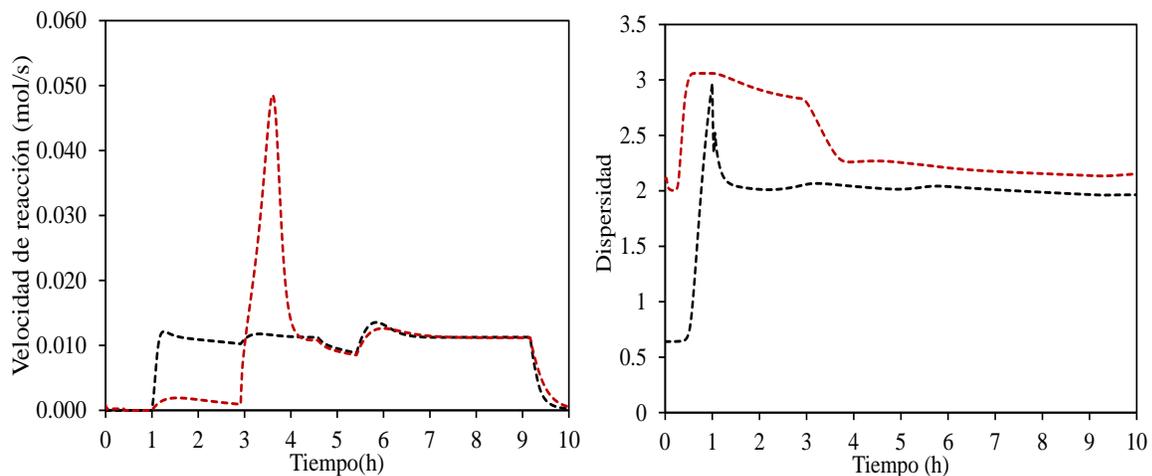


Figura 0-6. Velocidad de reacción (izquierda) y dispersidad (derecha) de una polimerización en emulsión de vinil acetato a escala piloto. (--) Modelo simplificado, (--) Modelo complejo.

Para el caso de la reacción a escala industrial, se esperaba un comportamiento similar a lo presentado en las figuras anteriores, sin embargo, aunque el modo en el cual se programó la alimentación de los reactivos es el mismo, los resultados tienen ciertas variaciones que deben ser analizadas. La alimentación de materia prima, al igual que en el modelo anterior, mantienen las escalas de producción, tal y como se muestra en la Figura 2-7.

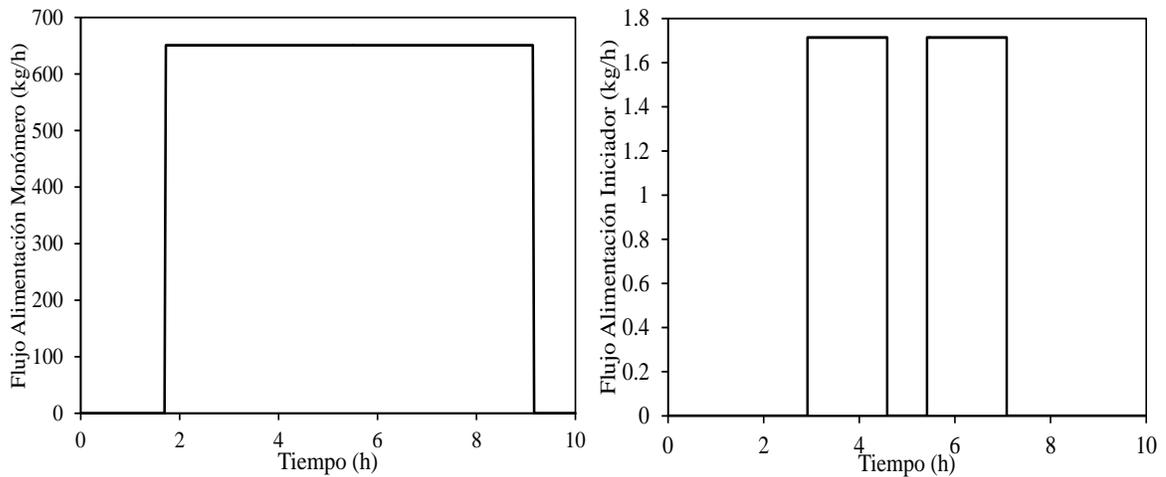


Figura 0-7. Perfiles de alimentación de monómero e iniciador para reactor en escala industrial.

A diferencia de lo presentado en el caso del reactor piloto y observando el área bajo la curva de cada uno de los perfiles, se evidencia una etapa de acumulación en la fase final de la reacción. Sin embargo, esta se reduce rápidamente, lo cual evita que la cantidad de monómero sin reaccionar dentro del sistema sea demasiado grande. Como se observa en el perfil de temperatura, esa acumulación de monómero se presenta debido a una reducción de temperatura una vez se ha finalizado la alimentación de iniciador. Por otra parte, el perfil de temperatura no es tan suave y constante como en el escenario anterior, debido a que existe una menor diferencia entre la relación del área de transferencia con respecto al volumen procesado (Figura 2-8).

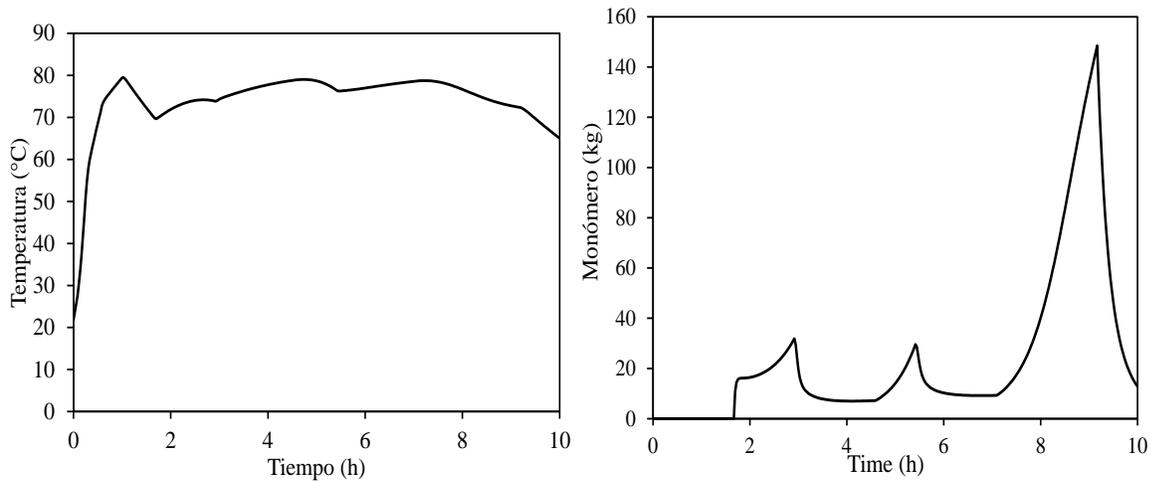


Figura 0-8.Perfiles de monómero remanente y temperatura para reactor a escala industrial.

Además, al existir una mayor temperatura dentro del equipo, hace notorio el hecho de que la viscosidad del polímero aumenta con una mayor velocidad a través del tiempo. Un aspecto importante que se debe considerar es que, si se tiene una mayor masa a calentar, el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de reacción también es mayor, por lo cual la alimentación del monómero es retrasada con respecto a la de escala piloto. Al darse ese retraso, y no presentarse una alimentación de material, no existe un cambio del contenido de sólidos, puesto que no se está formando polímero.

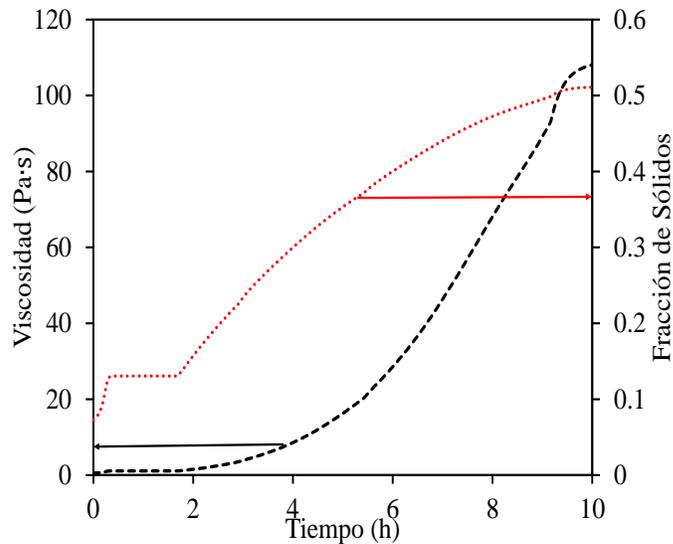


Figura 0-9. Perfiles de viscosidad y fracción de sólidos para reactor en escala industrial.

Con toda la información previamente presentada y con el fin de hacer una validación del método de cálculo de las propiedades del polímero se han generado dos simulaciones base: una primera simulación asumiendo un reactor a escala industrial de 11m³, y un segundo escenario en el que se hace la simulación a escala piloto, en un reactor de aproximadamente 65 litros. Dichos escenarios son representados en la siguiente tabla, en donde se asegura un mismo tiempo de reacción, una misma relación de alimentación entre monómero e iniciador, y unas propiedades de producto en los valores establecidos (Tabla 2-4).

Tabla 0-5. Resultados Simulación de un Sistema de reacción a escala piloto.

| <i>Propiedad</i> | <i>Caso Base Piloto</i> | <i>Caso Base Industrial</i> |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| <i>Polímero Producido (kg)</i> | 32.548 | 5212.8 |
| <i>Viscosidad (Pa·s)</i> | 102.33 | 107.78 |
| <i>Sólidos (%)</i> | 50.66 | 51.11 |
| <i>Monómero Remanente (kg)</i> | 0.036 | 12.85 |
| <i>Tiempo de Reacción (h)</i> | 10 | 10 |

Por último, con el objetivo de confirmar que lo modelado en este capítulo representa el proceso real, se obtuvieron datos propios de la empresa Preflex S.A de los valores de la temperatura, de un polímero de vinil acetato producido en dos momentos diferentes. La Figura 2-10 muestra el comportamiento de los puntos obtenidos en la empresa. Dichos puntos se adaptan en una buena medida a lo obtenido en la simulación a escala industrial a excepción de un cambio considerable en las últimas dos horas de reacción en donde la temperatura no disminuye. Esta diferencia es consecuencia del hecho que la empresa al tener que garantizar una eliminación de monómero remanente, omite la alimentación de fluido de enfriamiento, lo que hace que el calor producido durante la reacción sea usado para el calentamiento del recipiente, o hace una alimentación de vapor, si se observa que la temperatura en condiciones adiabáticas no aumenta.

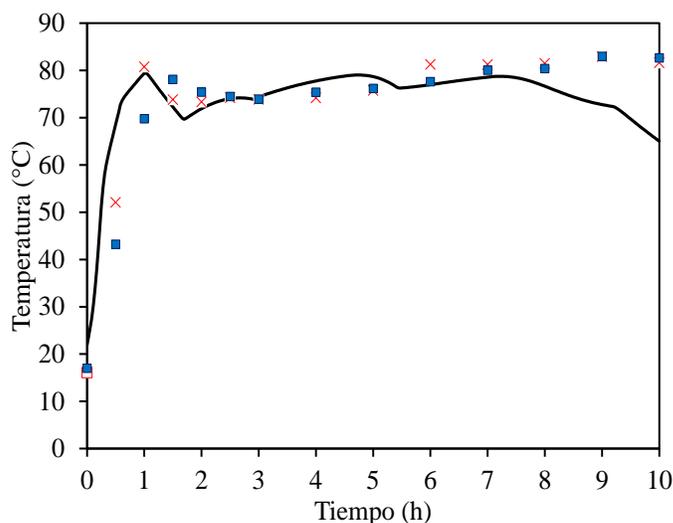


Figura 0-10. Perfil de temperatura simulado y medido a escala industrial.

2.7 Escalado de la operación

Una consideración importante a la hora de realizar el escalado desde un reactor industrial hacia otro de planta piloto para un mismo producto, consiste en establecer que se cumplan propiamente la relación de dimensiones tanto en uno como en el otro equipo. Las dimensiones de ambos reactores son presentadas a continuación, siendo “Reactor Preflex” el equipo con un volumen de 11m³ y el “Reactor LIQ” el equipo de la Universidad Nacional de Colombia. (Tabla 2-5).

Tabla 0-6. Dimensiones reactores escala industrial y a escala piloto.

| <i>Dimensión</i> | <i>Reactor Preflex</i> | <i>Reactor LIQ</i> |
|-------------------------------|------------------------|--------------------|
| <i>Altura (A)</i> | 2.27m | 40cm |
| <i>Diámetro Interno (DI)</i> | 2.35m | 60cm |
| <i>Altura Agitador (AA)</i> | 1.809m | 45cm |
| <i>Diámetro Agitador (DA)</i> | 1.82m | 36cm |
| <i>A/DI</i> | 0.9569 | 0.6666 |
| <i>AA/DA</i> | 0.9939 | 1.25 |
| <i>DA/DI</i> | 0.7744 | 0.8 |

Al evidenciarse que no se cumple un escalamiento exacto de los equipos puede darse la posibilidad que los resultados obtenidos en este proyecto presenten diferencias cuando se pruebe en equipos de mayor tamaño y con geometrías distintas. Por ejemplo, una diferencia de 3.2% entre las relaciones del diámetro de agitador y el diámetro interno del equipo puede causar variaciones en los regímenes de flujo por falta de agitación en las paredes, generando una polimerización localizada y aumentando la probabilidad de gelación.

En este capítulo, se concluye que fue posible modelar y simular un proceso de producción de poli acetato de vinilo ajustado a las condiciones de reacción establecidas en la empresa Preflex, teniendo en cuenta sus estándares de calidad, condiciones de producto, viscosidad y porcentaje de sólidos. Además, se mantiene el perfil de temperatura, el cual es el único seguimiento que se hace al sistema durante todo el proceso de reacción. El modelamiento puede ser considerado como una aproximación real de la polimerización, ya que presenta resultados satisfactorios de producción de material y especificaciones del polímero con un porcentaje de error bajo con respecto a lo presentado en los reactores de la empresa.

Al establecerse un primer modelo simplificado, basado en lo presentado por otros autores, se logra evidenciar valores muy altos del coeficiente global de transferencia de calor. Estos valores superan la capacidad del sistema en producir calor, lo que reduce la temperatura a tal punto que desactiva la reacción, produciendo así una acumulación de monómero y un cambio en la dispersidad del polímero. Estos valores tan altos de U impiden que, dadas las condiciones de alimentación de reactantes, la temperatura del sistema no se encuentre en los valores de operación establecidos. Lo cual hace que el modelo se aleje de lo realmente evidenciado en la industria.

Basados en los resultados de la modelación del reactor en escala industrial, el cual tiene un volumen de 11m^3 y de acuerdo con las experiencias de modelamiento de este, se realizó la modelación del sistema de reacción a escala piloto, de acuerdo con el montaje disponible en el Laboratorio de Ingeniería Química, reactor que tiene un volumen a su 80% de capacidad de 65L. Para ello se realizó el proceso de escalamiento tanto de las dimensiones para los cálculos respectivos de Reynolds y coeficientes de transferencia de calor, como de las condiciones iniciales de polimerización. Es posible mediante el escalamiento, obtener resultados similares tanto de viscosidad, como de sólidos y de comportamiento de temperatura a través del tiempo.

Esto nos permite tener la plena certeza de que mediante este modelo es posible desarrollar un proceso de optimización en el cual se pueda reducir el tiempo de reacción. Para ello y como desarrollo del

siguiente capítulo se planteará el proceso de optimización y selección de los vectores de control para la estrategia de control óptimo.

Cabe resaltar que, aunque según los resultados planteados se tiene un buen grado de acercamiento al comportamiento de la polimerización, existen dificultades al momento de realizar la modelación de los regímenes de flujo en el reactor. Esto se debe a la suposición sobre la constancia de las propiedades del material y la viscosidad en todos los puntos del reactor; esta afirmación no es totalmente cierta, puesto que entre más cerca se esté del impeler de agitación, menor será la viscosidad del material, en comparación al fluido que esté en contacto con las paredes del reactor. Para ello, en trabajos futuros, es recomendable hacer el análisis de la reacción mediante un modelamiento de fluidos computacional CFD, en el cual se tengan en cuenta los fenómenos de transferencia de calor y de masa en las direcciones axial, radial y angular, y fundamentados en la estrategia de mezclado.

CAPITULO 3

OPTIMIZACIÓN DINÁMICA DEL SISTEMA DE REACCIÓN

En campos como la economía, la robótica, la aeronáutica y la ingeniería química, la optimización dinámica ha sido utilizada con el fin de mejorar distintos procesos y asegurar la implementación del control en ciertas variables. En estudios de ingeniería, el análisis de reactores tanto de lotes como de semilotes y en arranque y parada de procesos, la optimización dinámica ha sido ampliamente estudiada (Panpan Zhang et al, 2015) (Samer, 1995). Sin embargo, en el estudio de modelos numéricamente complejos las restricciones son tales que el punto óptimo no es alcanzable (Schlegel et al, 2005).

En la fabricación de poli acetato de vinilo, los tiempos de reacción para asegurar los parámetros de calidad, las condiciones fisicoquímicas y sin tener en cuenta la adecuación del producto, pueden tomar hasta 10 horas. Por lo tanto, resulta deseable encontrar la manera de minimizar el tiempo de procesamiento, hacerlo más rentable y con menor consumo de servicios. Esto se puede hacer mediante el uso de modelos matemáticos, conocidos como “modelos de optimización”, los cuales permiten encontrar puntos de óptima operación.

El uso de métodos de optimización no lineales es ampliamente recomendado debido al comportamiento no lineal de la polimerización. Son preferidos estos modelos, puesto que si se usan modelos lineales las respuestas en tiempo real pueden tener diferencias significativas entre el modelo de optimización y el comportamiento de la reacción en planta (Laszlo Dobos, 2009). Por ejemplo, (Jiang & Yang, 1989) realizó una propuesta de optimización mediante el modelo de control óptimo para un proceso de polimerización en masa, teniendo como función objetivo la reducción del tiempo de reacción con una restricción de conversión del 50%. Además, aplicó un sistema no lineal de programación para dar solución al proceso numérico, donde estableció las variables de control que permitieron que la condición de la función objetivo se cumpliera. Al modificar la alimentación de monómero el tiempo de reacción se redujo en un 25%.

Para otro tipo de polimerizaciones, el tiempo de reacción ha hecho parte de la función objetivo de algunas estrategias de optimización. Sayer et al (2006) realizaron la minimización del tiempo de formación del copolímero Butil Acrilato-Vinil Acetato tomando como variables de optimización los

flujos de alimentación de los respectivos monómeros. La implementación de la optimización logró reducir el tiempo de producción de 260 a 90 min, es decir un 66%. Adicionalmente, Valverde et al (2015) realizó una propuesta generalizada de una optimización para sistemas de alta velocidad de reacción subdividiéndolo en tres subproblemas de optimización para cada una de las secciones de reacción (iniciación, crecimiento, terminación). En este modelo, la función objetivo tiene como parámetros los costos de las materias primas y producto, y como variables; las velocidades de reacción y los flujos másicos por componente.

Otros autores utilizaron métodos numéricos de optimización alternos con respecto a los enfoques anteriores. Por ejemplo, Gentric et al (1999) realizaron una combinación de un método de colocación ortogonal con un método de programación no lineal, para la optimización del proceso de polimerización de estireno y el α -metil estireno buscando un perfil de temperatura ideal dentro del reactor de tal manera que maximice la productividad. También, Araújo & Giudici (2003) realizaron un modelo de optimización de reducción de tiempo para el sistema Butil Acrilato-Vinil Acetato junto con el homopolímero de vinil acetato, mediante un método de programación dinámica iterativa. Al igual que en los otros casos presentados, las variables de cambio usadas fueron el flujo másico de los alimentos y el perfil de la temperatura del reactor.

Para el caso de procesos de polimerización continuos, Dünnebier et al (2005) realizaron la maximización de producto obtenido en un proceso de reacción caracterizado por separar el monómero remanente y recircularlo al sistema de reacción. El monómero que se recircula debe pasar por un proceso de mezclado con un buffer para adaptar su pH y que vuelva a estar en capacidad de entrar en contacto con el catalizador. Las variables manipuladas propuestas fueron el flujo de alimentación del monómero, el flujo de alimentación de catalizador, el flujo de material recirculado y el punto de consigna de la temperatura del reactor. Por otra parte, las variables controladas fueron: la temperatura del reactor, el volumen de reacción, la conversión de polímero y la viscosidad del polímero. Esta optimización fue ejecutada mediante el uso de Matlab, encontrándose que en un primer instante de la reacción, el flujo de alimentación al reactor del monómero fresco y del monómero recirculado debe ser bajo, para que se garantice una buena conversión y una reducción en el tamaño del equipo de separación.

Otros tipos de polimerizaciones optimizadas, como la de epiclorhidrina con bisfenol-A, pueden realizarse mediante el uso de métodos de optimización dinámica más complejos. Otros investigadores minimizaron el tiempo de reacción, maximizando el peso molecular del material,

modificando los flujos de adición de soda, que actúa como catalizador, y de monómeros (Mitra et al, 2004). Para ello, fraccionó el tiempo en 21 intervalos, y se generó un método de selección tipo Pareto acoplado a un algoritmo genético, logrando un aumento del 45% del peso molecular con respecto al caso base, y una reducción aproximada de 40% del tiempo de reacción.

En este capítulo se describe la optimización del proceso de polimerización en emulsión. Las restricciones del problema toman en cuenta todas las consideraciones operacionales descritas en el modelamiento de la operación (Capítulo 2). El objetivo es encontrar las condiciones que permitan minimizar el tiempo de reacción asegurando una conversión completa de monómero. Cada modelo de optimización está sujeto a restricciones que acotan los puntos de operación y garantizan los principales requerimientos de calidad del producto final. Para facilitar la comprensión del trabajo realizado, en una sección inicial se presentan los fundamentos de la optimización dinámica, y posteriormente se dedica una sección a la descripción de la optimización dinámica desarrollada en este trabajo.

La optimización de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo se dividió en dos escenarios: una optimización a escala industrial, donde se considera el modelo complejo de reacción y la geometría explicada en el capítulo 2. Por otra parte, se modeló y optimizó un reactor a escala piloto, que contiene un volumen reactivo de 65 L. Ambos contextos son estudiados considerando dos fluidos de refrigeración: Agua proveniente de la red de acueducto y agua glicolada (70% Agua – 30% Etilenglicol). Se plantea la optimización mediante un modelo dinámico de control óptimo, en el que se seleccionan variables de entrada al proceso como las de optimización para una función objetivo. Los resultados de optimización del equipo piloto serán la base para la ejecución de una etapa de validación experimental que se describirá en el Capítulo 5.

3.1 Características de un problema de optimización dinámica

Un problema de optimización como el planteado en este documento está regido por una función objetivo tal y como se presenta a continuación.

$$\min J \quad (3.1)$$

$$J = K(t_b) + \int_{t_a}^{t_b} f(x(t), u(t), t) dt \quad (3.2)$$

$$\text{s.t } g(t, x(t), u(t)) = 0 ; h(t, x(t), u(t)) \leq 0 \quad \alpha_i \leq L(x(t), t) \leq \alpha_o \quad (3.3)$$

Siendo J la función a minimizar, compuesta por dos secciones: una primera que representa $K(t_b)$ las condiciones de la función objetivo en tiempo final y una segunda que representa la integral entre el intervalo $[a, b]$ de f , la cual es el conjunto compuesto de todas las expresiones del modelo de reacción, en donde $x(t)$ son las variables de estado y $u(t)$ variables de control. Mediante la optimización dinámica se pretende determinar un horizonte de tiempo y un perfil de comportamiento de las variables de control.

Dicho problema de optimización está sujeto a tres tipos de restricciones: unas restricciones de igualdad g , unas restricciones de desigualdad h y unas restricciones de trayectoria L , siendo las dos primeras aplicables en un punto específico del tiempo y la última en varios momentos de la reacción.

Para el caso específico de la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, al ser un proceso semi continuo y variable, se plantea una optimización dinámica mediante la formulación del problema de control óptimo, en el cual se aplica una parametrización de los vectores de control (CVP), de tal manera que pueda ser expresado como un problema NLP y resuelto mediante una técnica SQP

A partir de lo referido en capítulos anteriores, la función objetivo de este documento esta expresada en la ecuación (3,4).

$$\min J = \min \int_{t_0}^{t_f} dt = t_f \quad (3.4)$$

Ahora, las restricciones del problema son propias de cada proceso y determinan el comportamiento de este. Dichas restricciones son definidas basándose en el conocimiento del sistema, como cinética y condiciones de producción, por ejemplo, una restricción para un sistema de reacción, puede ser la conversión, o puede ser la relación de alimentación de los reactivos. Las restricciones pueden ser divididas en tres categorías: de punto final, de punto interior y de trayectoria (Hinderer et al, 2010) (Robinet & Eisler, 2005) (Jiang & Yang, 1989).

Las restricciones de punto final son aquellas que el sistema debe cumplir estrictamente en el tiempo $t = t_f$, para el caso de un sistema de reacción pueden ser variables de comercialización del producto, tal y como se muestra en la ecuación. Las restricciones de desigualdad son aquellas en las que una o más variables tienen un intervalo al cual deben llegar y deben cumplir, y no se limitan a un punto en específico, permitiendo una flexibilidad al sistema.

Por su parte, las restricciones de punto interior son aquellas variables que deben cumplirse durante un intervalo de tiempo bajo unos valores determinados, estos puntos interiores son seleccionados a criterio del investigador basado en el conocimiento del proceso y pueden o no mantenerse durante todo el proceso de optimización. Por último, las restricciones de trayectoria son todas aquellas que deben cumplirse durante toda la optimización y permanecer ya sea en un valor fijo o un intervalo de valores dependientes del proceso. Este tipo de restricciones pueden presentarse como:

3.1.1 Perfiles Variables de Control

Además de las restricciones de trayectoria mencionadas, las cuales presentan los sistemas de reacción basados en sus condiciones de operación y que acotan el comportamiento de la función objetivo; las variables de control $u(t)$ son aquellas que pueden ser modificadas y que permiten que se cumplan todas las restricciones del sistema. Estos vectores $u(t)$ pueden ser continuos o diferenciables dentro del intervalo de estudio, pueden ser seleccionados por la posibilidad de ser representados con facilidad físicamente en el sistema y ser sensibles a perturbaciones. Un ejemplo de ello es considerar el cambio de la potencia de una bomba en un sistema de llenado de un tanque. La variable potencia determina la velocidad con la que se realiza el impulso del material que está llenando el tanque, por lo cual para un proceso de optimización ésta podría ser establecida como una variable $u(t)$.

Existen cuatro tipos de definición de las variables de control, donde cada uno representa un perfil específico: el primero es el denominado control constante a trozos (piecewise constant control), en el cual se presentan perturbaciones tipo paso para cada una de las variables de control y mantienen un valor constante a través de distintas secciones de tiempo (Figura 3-1). Otro tipo de comportamiento de la variable $u(t)$ es conocido como “control lineal a trozos” en el que, a diferencia del control constante a trozos, las perturbaciones de las variables de control se hacen mediante cambios tipo rampa, sin embargo, son cambios que se dan por cierto tiempo y su pendiente puede variar entre un intervalo de tiempo y otro (Figura 3-2)

Las perturbaciones tipo rampa, también pueden ser realizadas mediante lo que se denomina “control lineal y continuo”. A diferencia del caso anterior, el punto final de cada sección de tiempo se convierte en el punto inicial de la siguiente sección (Figura 3-3). Por último, el “control polinomial” ajusta el cambio de las variables de control a la representación de un polinomio de grado mayor a 2, no es una estrategia usada comúnmente, ya que tiene una alta complejidad numérica y los resultados obtenidos pueden ser remplazados por una de las estrategias anteriores (Figura 3-4) (Chachuat, 2006).

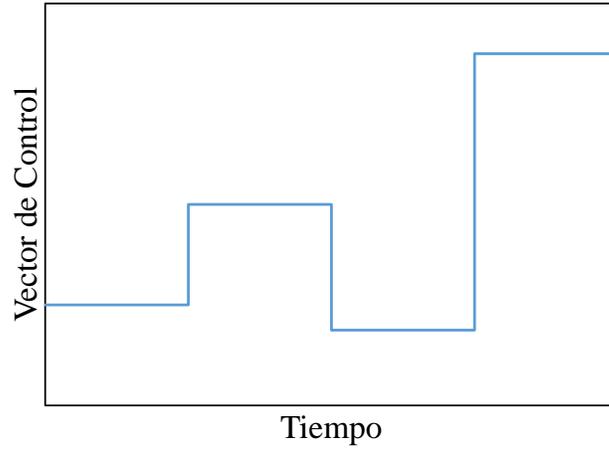


Figura 0-1. Perfil variable de control $u(t)$ mediante control constante a trozos. Fuente: Autor

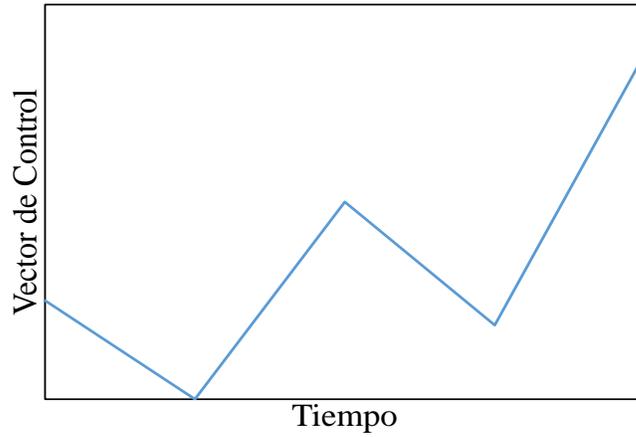


Figura 0-2. Perfil variable de control $u(t)$ mediante control lineal a trozos. Fuente: Autor

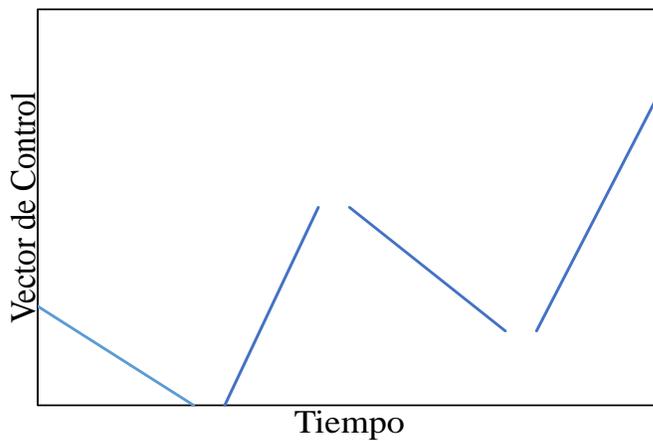


Figura 0-3. Perfil variable de control $u(t)$ mediante control lineal y continuo. Fuente: Autor.

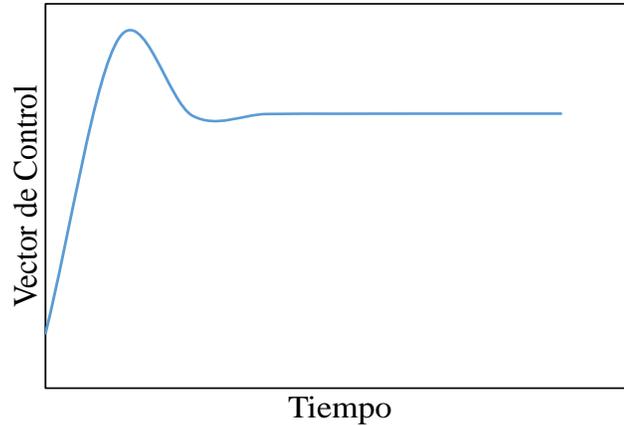


Figura 0-4. Perfil variable de control $u(t)$ mediante control polinomial. Fuente: Autor

En este documento, los flujos de monómero, iniciador y fluido de intercambio F_w, q_M, q_I) fueron seleccionados como variables de control y discretizados.

$$F_w^L \leq F_w(t_f) \leq F_w^U \quad (3.5)$$

$$q_M^L \leq q_M(t_f) \leq q_M^U \quad (3.6)$$

$$q_I^L \leq q_I(t_f) \leq q_I^U \quad (3.7)$$

3.1.2 Formulación del problema de optimización

La optimización dinámica presenta grandes facilidades de formulación si ésta es calculada mediante el uso de los perfiles de control constante o lineal a trozos. Este problema de optimización puede ser resuelto exclusivamente para ecuaciones diferenciales de primer grado y puede ser expresado como un problema de optimización de programación no lineal (NLP), la cual se realiza mediante la discretización de las variables de control.

Existen 3 maneras de discretizar una variable: mediante la parametrización de vectores de control (Control Vector Parameterization), mediante una aproximación multi objetivo (Multiple Shooting Approach) o mediante una discretización completa (Full Discretization) (Panpan Zhang et al, 2015) (Schlegel et al, 2005) (Hirmajer et al, 2008)

La discretización es un elemento de solución de problemas de optimización dinámica con el uso de métodos numéricos mediante la generación de funciones conocidas como B-spline (Schlegel et al, 2005). Dichas funciones B-spline son usadas para la interpolación y aproximación de las funciones

de control $u(t)$, siendo polinomios de grado bajo que permiten una suavización del problema a través del dominio de unos puntos de cuadrícula.

Para un conjunto de puntos de cuadrícula $\Psi = [\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n]$, existen unas funciones B-splines $\varphi_j^{(m)}$ de orden $(m) = 1, 2, \dots, n$ y $(j) = 1, 2, \dots, n-m$; las cuales se definen como:

$$m = 1 \quad \varphi_j^{(1)}(t) = \begin{cases} 1 & \text{para todo } [\tau_j \leq t \leq \tau_{j+1}] \\ 0 & \text{de otro modo} \end{cases} \quad (3.8)$$

$$m > 1 \quad \varphi_j^{(m)}(t) = \frac{t - \tau_j}{\tau_{j+m-1} - \tau_j} \varphi_j^{(m-1)}(t) + \frac{\tau_{j+m} - t}{\tau_{j+m} - \tau_{j+1}} \varphi_{j+1}^{(m-1)}(t) \quad (3.9)$$

Las variables $u(t)$ son las únicas que son discretizadas, los perfiles resultantes de las variables de estado $x(t)$ son obtenidos mediante la integración numérica de estos perfiles de control con todas las ecuaciones diferenciales del problema. Una función constante a trozos como la trabajada en este documento, es una función B-spline de orden 1 y continua entre intervalos de tiempo.

$$u(t) = u_k \quad t \in [\tau_k, \tau_{k+1}] \quad k = 0, 1, \dots, N \quad (3.10)$$

3.1.3 Programación Secuencial Cuadrática

Es un tipo de estrategia iterativa, en la cual se realiza el modelamiento de un sistema NLP en un punto x^k . Resultado de la iteración en el punto x^k se realiza el cálculo en un punto x^{k+1} mediante una nueva iteración. La construcción de la secuencia de cálculo es modelada de tal manera que en el punto x^{k+n} se llegue a una convergencia en un punto mínimo del sistema (Hoppe, Optimization Theory, 2006). Los sistemas que pueden ser optimizados mediante este método deben ser modelados de la siguiente manera:

$$F = [x \in R \mid h(x) = 0 \mid g(x) \leq 0] \quad (3.11)$$

Debe tenerse en cuenta que $f(x)$ pueda cumplir con las siguientes condiciones:

$$\nabla f(x) = \left(\frac{df(x)}{dx_1}, \frac{df(x)}{dx_2}, \dots, \frac{df(x)}{dx_3} \right)^T \quad (3.12)$$

$$H(f(x)) = \frac{d^2f}{dx_i dx_j} \text{ Hessiano de } f(x) \quad (3.13)$$

Con el fin de llegar a un punto óptimo, se debe reformular la función F anteriormente presentada como una función conjunta entre $f(x)$, $g(x)$ y $h(x)$ acompañada de unos factores conocidos como los multiplicadores de Lagrange.

$$L(x, \mu, \delta) = f(x) + \delta^T h(x) + \mu^T g(x) \quad (3.14)$$

Siendo $x^* \in R^n$, el conjunto de condiciones óptimas del sistema NLP, deben existir multiplicadores de Lagrange tales que:

$$\nabla L(x^*, \mu_p, \delta_p) = \nabla f(x^*) + \delta_p^T \nabla h(x^*) + \mu_p^T \nabla g(x^*) = 0 \quad (3.15)$$

Siendo μ_p y δ_p los multiplicadores de Lagrange que permiten cumplir la condición anterior. Dichos multiplicadores que permiten la optimalidad del sistema, son conocidos como condiciones Karush-Kuhn-Tucker (KKT Conditions) (Lusby, 2017) (Romberg, 2009) (Hoppe, 2006).

La programación cuadrática que debe ser resuelta en cada iteración, puede ser representada de la siguiente manera:

$$f(x) \approx f(x^k) + \nabla f(x^k)(x - x^k) + \frac{1}{2}(x - x^k)^T H(f(x))(x - x^k) \quad (3.16)$$

$$g(x) \approx g(x^k) + \nabla g(x^k)(x - x^k) \quad (3.17)$$

$$h(x) \approx h(x^k) + \nabla h(x^k)(x - x^k) \quad (3.18)$$

Estas expresiones pueden ser acomodadas mediante las siguientes definiciones.

$$D(x) = (x - x^k); B_k = H(f(x)) \quad (3.19)$$

$$f(x) \approx f(x^k) + \nabla f(x^k)D(x) + \frac{1}{2}D(x)^T B_k D(x) \quad (3.20)$$

$$g(x) \approx g(x^k) + \nabla g(x^k)D(x) \quad (3.21)$$

$$h(x) \approx h(x^k) + \nabla h(x^k)D(x) \quad (3.22)$$

3.2 Optimización dinámica de la producción de poli acetato de vinilo

En el problema de optimización objeto de este trabajo, tal y como se ha venido enfatizando, la importancia radica en reducir el tiempo de producción cumpliendo al mismo tiempo con las altas viscosidades del producto y asegurando una conversión total. Las especificaciones del producto se definen como restricciones, y la función objetivo para esta optimización mediante control óptimo se define como:

$$\min \int_{t_0}^{t_f} dt = t_f \text{ (Tiempo de Reacción)} \quad (3.23)$$

Las restricciones de desigualdad están establecidas entre las ecuaciones (3.24) y (3.33). Para el caso de un reactor de escala piloto 65L, la restricción de producción que se debe alcanzar está establecida por la ecuación (3.25), mientras que para un reactor de 11m³ está en la ecuación (3.30). La restricción de temperatura a la que se debe acoplar el cálculo es una de las condiciones más importantes. Esta restricción entra en ejecución en el proceso de optimización una vez se alcanza la temperatura de activación de la reacción (72°C).

La importancia de esta variable radica en el hecho que, a una menor temperatura del rango establecido, la generación de radicales libres se disminuye haciendo que los tiempos de reacción tiendan a aumentar. Por otra parte, si esta temperatura es mayor a 82°C, es conocido por experiencias de otros autores (Gentric, 1999) (Gustin, 1998) (O dian, 2004) (Lovel, 1997) (Friis, 1973) y propias de la empresa, que si este límite es superado, la velocidad de reacción puede aumentar de tal manera que aumenta la posibilidad de que el polímero adquiera un estado conocido como gelación. Así, el material adquiere una viscosidad infinita y pierde sus propiedades de fluidez, causando daños en los equipos y pérdidas de materias primas. Además, es posible que, debido al cambio de las propiedades del material, la velocidad de inmersión del monómero fresco a la emulsión reaccionante sea nula, lo que genera una acumulación de vapores y una sobre presión del sistema.

La definición del conjunto de restricciones para ambos casos de optimización se resume a continuación:

| Restricciones de la optimización a escala piloto | |
|---|--------|
| $72^{\circ}C \leq T(x(t), u(t), t > 1h) \leq 82^{\circ}C$ | (3.24) |
| $32.5 \text{ kg} \leq M_{pol}(x(t), u(t), t)$ | (3.25) |
| $0.99 \leq X$ | (3.26) |
| $49\% \leq \%Solidos(t_f) \leq 52\%$ | (3.27) |
| $80 \text{ Pa} \cdot \text{s} \leq \text{Viscosidad}(t_f) \leq 120 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ | (3.28) |

| Restricciones de la optimización a escala industrial | |
|---|--------|
| $72^{\circ}C \leq T(x(t), u(t), t > 1h) \leq 82^{\circ}C$ | (3.29) |
| $32.5 \text{ kg} \leq M_{pol}(x(t), u(t), t)$ | (3.30) |
| $0.99 \leq X$ | (3.31) |
| $49\% \leq \%Solidos(t_f) \leq 52\%$ | (3.32) |
| $80 \text{ Pa} \cdot \text{s} \leq \text{Viscosidad}(t_f) \leq 120 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ | (3.33) |

En la optimización dinámica se realizó la búsqueda de las condiciones óptimas en las que el tiempo se viera reducido y las características del producto fueran logradas, considerando dos estrategias de operación que están diferenciadas por el fluido de enfriamiento que atraviesa la chaqueta del reactor. Para ello, se seleccionaron dos fluidos refrigerantes: el primero, agua de proceso alimentada a 18°C (Caso 1), mientras que el segundo una mezcla de etilenglicol y agua (30% - 70%) (Et-H₂O) a 0°C (Caso 2). Dichos escenarios son comparados contra los perfiles obtenidos en el capítulo de modelamiento, el cual se denomina Caso Base. Ambos casos fueron resueltos mediante la discretización del tiempo de análisis en 10 intervalos, cada intervalo de una hora.

El etilenglicol es un material comúnmente usado como refrigerante, sin embargo, el uso de este material puede generar la necesidad de otras operaciones de limpieza y adecuación del fluido. El etilenglicol tiene una viscosidad mayor a la del agua, de igual manera es un material más corrosivo, por lo que en caso de usar esta estrategia industrialmente es necesario considerar la adaptación del sistema de reacción y así apaciguar los problemas mecánicos que se puedan generar. Las diferencias de viscosidad entre estas sustancias de refrigeración están expuestas en la Figura 3-5.

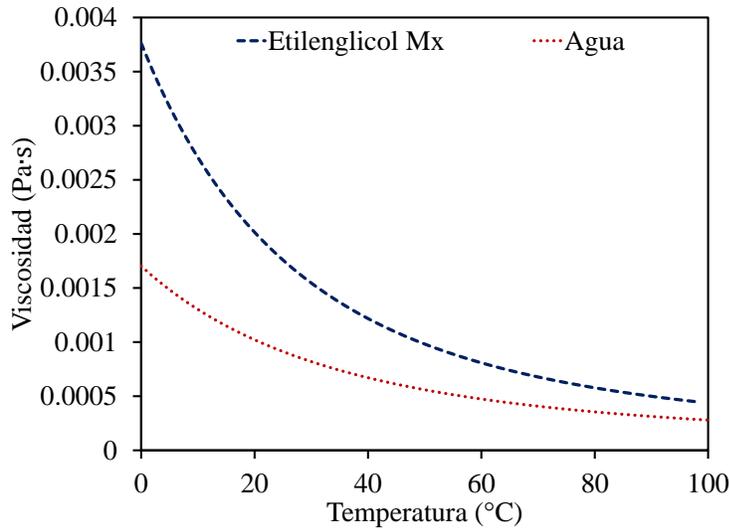


Figura 0-5. Viscosidad del agua y del etilenglicol al 30% a diferentes condiciones de temperatura. (Prausnitz et al, 2001).

3.2.1 Optimización dinámica del sistema de polimerización a escala industrial

Como se mencionó al inicio de este capítulo, la optimización de la polimerización en emulsión fue ejecutada en dos escenarios distintos. En esta reacción de polimerización según lo modelado y según las especificaciones de Preflex S.A. para este material, la cantidad en masa de acetato de polivinilo es aproximadamente la mitad respecto al total alimentado al reactor. La optimización al igual que el modelamiento fue ejecutado mediante Matlab R2014a

En la Tabla 3-1 se resumen los resultados de la optimización en escala industrial tanto para el Caso 1 como para el Caso 2. Es posible observar un cambio significativo entre el caso base y las optimizaciones realizadas con los dos fluidos de enfriamiento. Para el Caso 1, el polímero puede alcanzar una conversión total en un tiempo aproximado de 8.8 horas, mientras que para el Caso 2 se requiere aproximadamente dos horas menos. Además, mediante la optimización del Caso 1, es posible asegurar las condiciones de producto y las restricciones de temperatura a través del tiempo. Usando este medio de enfriamiento la temperatura tiende a estancarse en el límite inferior de la restricción. En cambio, para el Caso 2 se evidencia que la temperatura se mantiene cercana a los 70°C, lo cual se aproxima al límite superior de las restricciones establecidas en las ecuaciones (3.24) y (3.29).

Adicionalmente, en la Figura 3-6 se pueden observar los perfiles de acumulación de monómero durante el proceso de polimerización. A diferencia de lo presentado en el Caso Base, ambas optimizaciones muestran que es posible reducir la acumulación de monómero en las etapas finales de reacción, siempre y cuando se asegure la alimentación de iniciador en paralelo a la de monómero. Esto permitiría pensar que la cantidad de iniciador planteada en el caso base, no era suficiente para evitar la acumulación de los vapores de monómero

Tabla 0-1. Resultados de la optimización usando los dos medios de refrigeración para sistema de reacción a escala industrial.

| <i>Variable</i> | <i>Caso Base</i> | <i>Caso (1)</i> | <i>Caso (2)</i> |
|----------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| <i>Polímero Producido (kg)</i> | 5212,044 | 5225.675 | 5225.591 |
| <i>Viscosidad (Pa·s)</i> | 107.78 | 109.62 | 80.28 |
| <i>Sólidos (%)</i> | 51.11 | 51.23 | 49.53 |
| <i>Monómero Remanente (g)</i> | 13,332 | ≈ 0 | ≈ 0 |
| <i>Tiempo de Reacción (h)</i> | 10 | 8.8 | 7.1 |
| <i>Iniciador alimentado (kg)</i> | 5,713 | 7,740 | 7,821 |

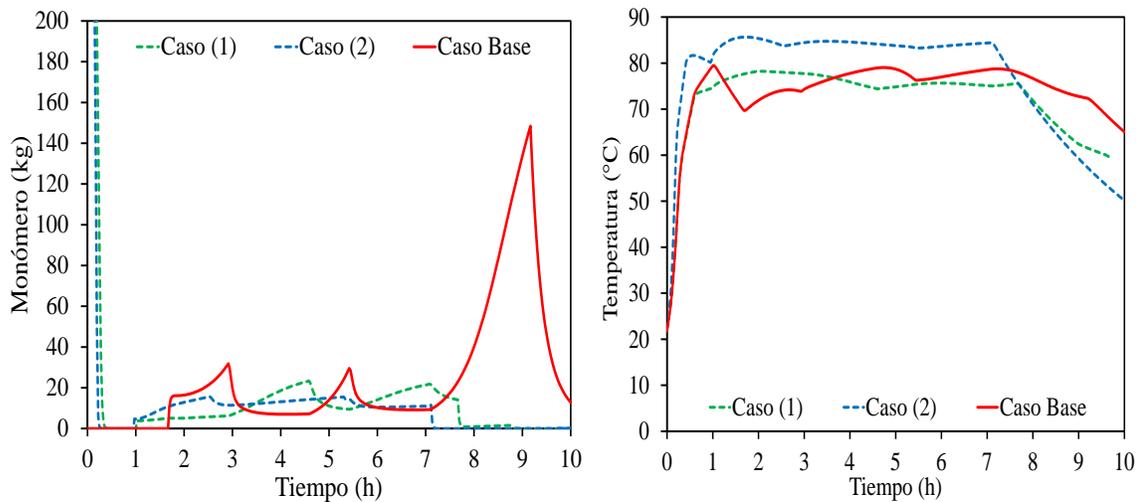


Figura 0-6. Temperatura y monómero remanente para un reactor a escala industrial.

Por otra parte, mediante las optimizaciones ha sido posible asegurar la restricción de viscosidad del sistema, para el Caso 1 con un valor cercano a los 100 Pa·s, mientras que en el Caso 2 la viscosidad final llega al límite inferior de 80 Pa·s (Figura 3-8). Esta reducción de viscosidad, evidenciada en el

Caso 2, es resultado del incremento de la velocidad de alimentación de monómero, puesto que, al darse este aumento y al tener una cantidad menor de iniciador, la longitud de la cadena se ve afectada y por ende esta propiedad. El hecho que exista una mayor cantidad de monómero y de iniciador por unidad de tiempo aumenta la probabilidad de reacción y de contacto entre partículas; la probabilidad de ingreso de los radicales libres a las micelas igualmente aumenta (Figura 3-7). No obstante, dicho aumento de flujo de monómero aumenta a su vez la velocidad de reacción y el calor producido por el reactor, viéndose reflejado en una diferencia en el perfil de temperatura.

Además, con el fin de alcanzar la condición óptima, al adicionar una mayor cantidad de monómero es necesario de igual manera modificar el flujo de iniciador, superando los valores agregados en el caso base, y permitiendo concluir en una primera instancia que la cantidad de iniciador alimentada no era la adecuada para lograr una conversión completa. Como se puede observar en la tabla 3-1, el incremento de iniciador respecto al caso base puede ser de aproximadamente 2kg.

Cuando el sistema tiene la capacidad de adicionar una mayor cantidad de iniciador, se produce en consecuencia una mayor formación de radicales libres dentro de la masa reaccionante. Dichos radicales al ser electrones no apareados, son altamente reactivos, por lo que reaccionan con facilidad en búsqueda de una estabilidad química. Los radicales libres generan una mayor cantidad de cadenas poliméricas de menor longitud y por ende una menor viscosidad en un tiempo reducido.

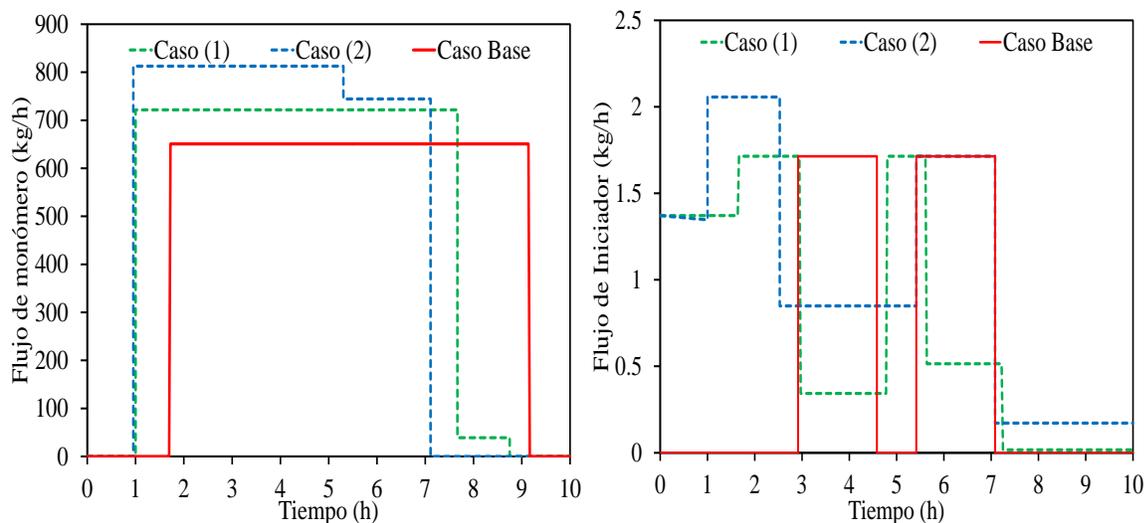


Figura 0-7. Perfiles de alimentación para monómero e iniciador en sistema a escala industrial.

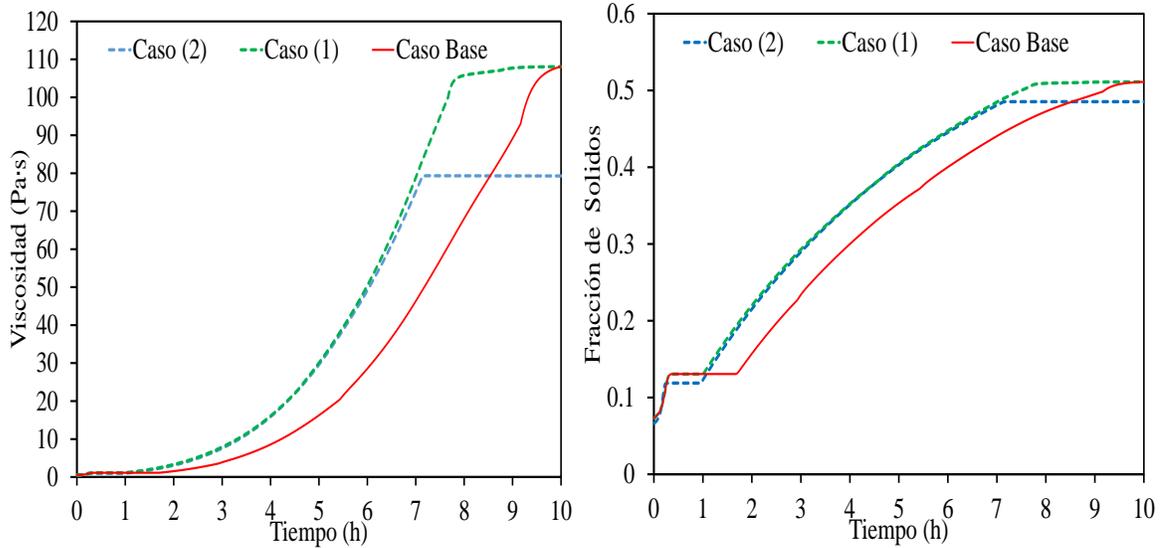


Figura 0-8. Porcentaje de Sólidos y Viscosidad del sistema a escala industrial.

De acuerdo con las ideas presentadas por (Oadian, 2004) (Lovell & El-Aasser, 1997) los perfiles y las estrategias de alimentación del persulfato de sodio son la causa de la reducción o crecimiento de la viscosidad del material, así como el peso molecular. Para entender esta afirmación, se define la longitud cinética de cadena del polímero como la relación de la cinética de propagación de la reacción de polimerización y la cinética de terminación de la reacción.

(3.34)

$$\vartheta = \frac{r_{pol}}{r_{Termination}} = \frac{k_p[M][M']}{2k_T[M']^2}$$

Donde $[M]$ es la concentración de monómero, $[M']$ es la concentración de radicales libres presentes en una cadena oligomérica, la cual depende de la generación de radicales persulfato.

Mediante la expresión matemática de la ecuación (3.34) se permite afirmar que el crecimiento de la cadena de polímero se ve reducido debido al aumento de la concentración de radicales, siendo el denominador dependiente de la concentración de radicales al cuadrado. El grado de polimerización del material está relacionado con la longitud cinética de cadena, que a su vez está relacionado con el peso molecular del polímero. Dicho peso molecular depende del mecanismo de reacción de terminación, el cual puede separarse en dos tipos: como reacción por desproporción y como reacción por acople. Dependiendo de cuál tipo de terminación sea favorecida en la polimerización, puede existir un cambio drástico en la viscosidad de material.

En dado caso que exista una reacción de terminación por desproporción el grado de polimerización es igual a la longitud cinética de cadena, mientras que, si su terminación se presenta por acople, el grado de polimerización es dos veces la longitud cinética de la cadena. Teniendo en cuenta esta consideración, es posible afirmar que el cambio presentado entre escenarios de optimización es debido también a la cinética de terminación de la reacción, puesto que al tener una desproporción la longitud cinética de cadena es menor, así el peso molecular y por ende su viscosidad.

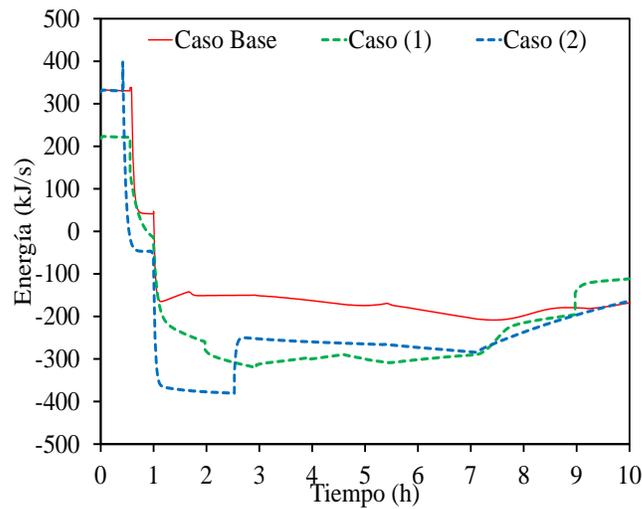


Figura 0-9. Consumo energético del reactor a escala industrial mediante el uso de diferentes refrigerantes.

La Figura 3-9 ilustra el flujo de la energía dentro del equipo a través del tiempo. Se puede observar que durante la primera hora de reacción los perfiles se mantienen sobre los valores positivos, relacionados así con el calor que está ingresando al equipo debido a la alimentación del vapor. Caso contrario, en la etapa de enfriamiento, todos los valores de energía de los perfiles son negativos, puesto que están vinculados con la energía recuperada ya sea por el agua o por el etilenglicol.

Teniendo en consideración las estrategias de alimentación, es posible encontrar la relación entre el calor producido con los perfiles de adición de reactivos presentados en la Figura 3-7. Por ejemplo, para el Caso 2 se presenta una mayor generación de calor entre la primera y la tercera hora de proceso, donde a su vez se presentó la mayor alimentación tanto de monómero como de iniciador.

Por otra parte, si bien existen diferencias entre las temperaturas de proceso entre el Caso 1 y el Caso 2 (Figura 3-6), la cantidad de calor recuperada por unidad de tiempo es similar para ambos. Esto es consecuencia de la diferencia entre las propiedades termodinámicas de los fluidos, donde para el

Caso 2 la capacidad calorífica es menor que para el Caso 1. Sin embargo, su velocidad de recuperación de calor representada mediante la transferencia de calor convectiva es mayor, lo que le permite al sistema tener una mayor capacidad de retención de energía y asegurar así las restricciones de temperatura de operación.

Con el aumento de la cantidad de monómero alimentado por unidad de volumen y por unidad de tiempo, la probabilidad de reacción y de generación de cadenas aumenta, permitiendo que la frecuencia con la que las partículas de monómero entran en colisión aumente. La mezcla de etilenglicol con el agua (Caso 2) al generar una mayor remoción de energía facilita el aumento de flujo de alimentación de reactivos, reduciendo así el tiempo de operación. Sin embargo, este aumento puede generar un polímero con un menor tamaño de cadena reflejado como un material de una viscosidad inferior, tal y como se observa en la Figura 3-8.

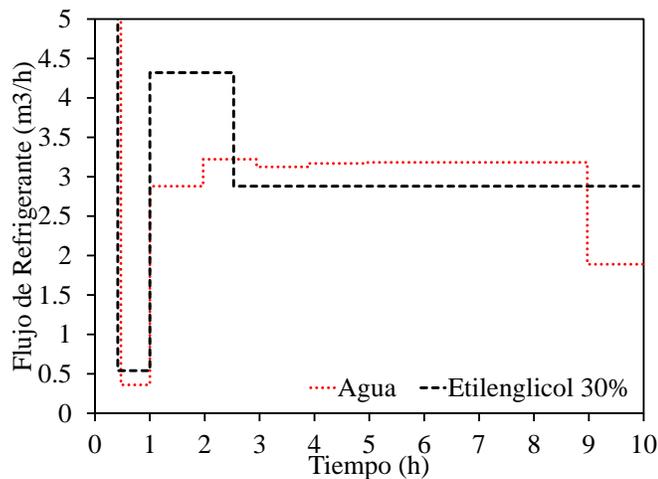


Figura 0-10. Consumo óptimo de fluido de intercambio en un reactor semi continuo a escala industrial.

La figura 3-10 muestra el resultado de la optimización para los flujos de alimentación de fluido refrigerante a la chaqueta del reactor. La gráfica muestra dos perfiles: el rojo punteado para el Caso 1 y el negro punteado para el Caso 2. Se evidencia que, para la primera hora de polimerización, una vez el sistema está alcanzando la condición térmica de la restricción, el consumo es reducido drásticamente hasta aproximadamente $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, evitando que se llegue a un sobrecalentamiento. No obstante, teniendo en cuenta paralelamente lo presentado en la Figura 3-6, el perfil de temperatura no se mantiene en los mismos valores luego del acondicionamiento térmico, puesto que la velocidad de alimentación tanto de monómero como de iniciador es diferente.

Además, este comportamiento es presentado debido a que el agua glicolada tiene una capacidad calorífica menor, una viscosidad mayor y una conductividad igualmente mayor a la del agua, lo que

permite retirar con mayor facilidad el calor producido. Por ello, la cantidad consumida de Et-H₂O las siguientes dos horas es un 50% mayor a la del agua y una vez se estabiliza la temperatura dentro de las restricciones el gasto es menor al del otro escenario.

3.2.2 Optimización dinámica del sistema de polimerización a escala piloto

De igual manera que en la sección 3.3.1, se determinó un perfil óptimo de alimentación de reactivos y de fluidos de intercambio (vapor, agua y etilenglicol 30%). Para este escenario, los resultados del Caso1 fueron validados experimentalmente y presentados en el capítulo 5 de este documento. En la tabla 3-2 se exhiben los resultados de la optimización del sistema de reacción a escala piloto, en donde al igual que en el caso de un reactor de 11m³ existe una reducción de tiempo considerable en el proceso reactivo.

Tabla 0-2. Resultados de la optimización usando los dos medios de refrigeración para sistema de reacción escala piloto.

| <i>Propiedad</i> | <i>Caso Base</i> | <i>Caso (1)</i> | <i>Caso (2)</i> |
|----------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| <i>Polímero Producido (kg)</i> | 32.548 | 31.962 | 31.467 |
| <i>Viscosidad (Pa·s)</i> | 102.33 | 97.54 | 80.97 |
| <i>Sólidos (%)</i> | 50.66 | 50.26 | 49.58 |
| <i>Monómero Remanente (g)</i> | 36 | ≈0 | ≈0 |
| <i>Tiempo de Reacción (h)</i> | 10 | 7.25 | 6.2 |
| <i>Iniciador alimentado (kg)</i> | 0.223 | 0.280 | 0.298 |

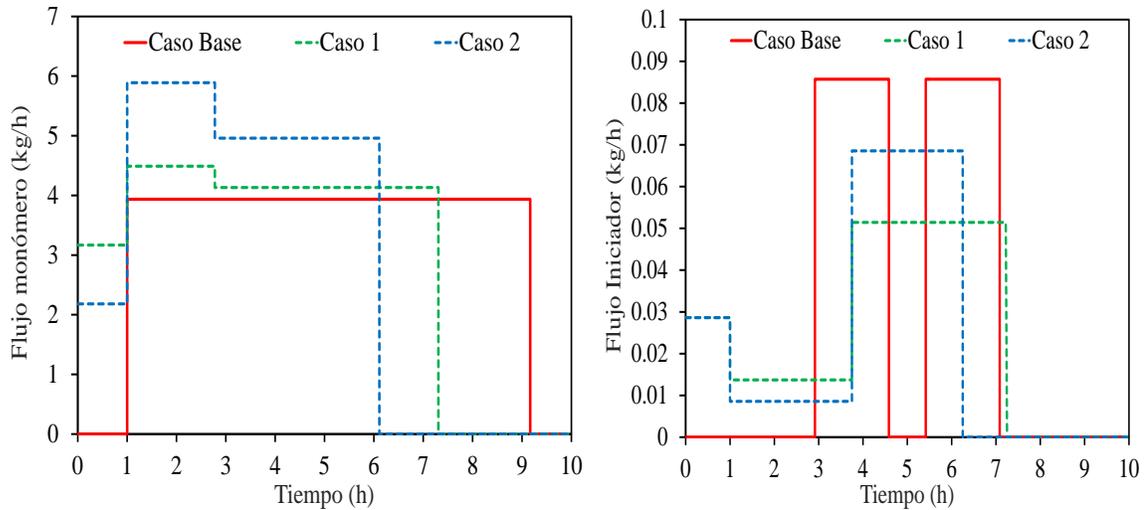


Figura 0-11. Perfiles de alimentación para monómero e iniciador en sistema a escala piloto.

En el proceso de optimización en escala piloto se evidenció que es posible realizar una reducción máxima del 38% del tiempo de reacción, siempre y cuando se realice la remoción de calor del equipo mediante el uso de la solución de Et-H₂O (Caso 2). Por otra parte, si se realiza la transferencia con agua mediante el Caso 1, es posible reducir el tiempo de procesamiento en un 28%. Cabe resaltar, que la viscosidad a tiempo final de ambos casos cumple con la restricción de calidad, sin embargo, mediante el uso del Et-H₂O dicha viscosidad es aproximadamente 17 Pa·s menor al caso base, similar a lo ocurrido a escala industrial.

Es evidente en la Figura 3-11 que es posible realizar una reducción de tiempo mayor a la del caso de escala industrial. Esto es consecuencia de que el área de contacto de la chaqueta por unidad de masa es mayor respecto a la del caso industrial, permitiendo un aumento en el flujo de alimentación de los reactivos dada una mejor velocidad de transferencia de calor.

Para el caso industrial se tiene un volumen de intercambio en la chaqueta cercano a 1m³ para un reactor que cuenta con aproximadamente un diámetro de 2.1 m y una altura de 3.2 m. Por otro lado, el reactor del laboratorio de ingeniería química cuenta con una altura de 52 cm, un diámetro de chaqueta de aproximadamente 48cm y un diámetro de reactor de 40 cm, lo que representa un volumen de fluido de intercambio dentro de la chaqueta de aproximadamente 30 litros. Esto significa una relación de volumen de intercambio con respecto a volumen reactivo de 0.5, mientras que en el caso industrial de 0.091.

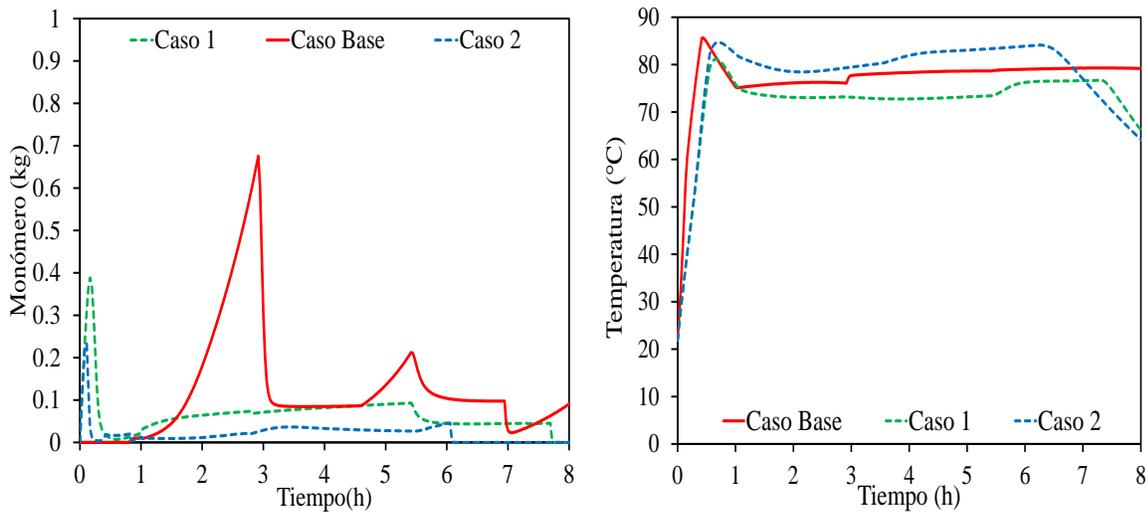


Figura 0-12. Temperatura y monómero remanente para un reactor a escala piloto.

A diferencia de lo presentado para el mismo sistema de reacción en escala industrial, en la Figura 3-12, se puede observar que los cambios de temperatura a través del tiempo son menos abruptos en comparación de lo mostrado en la Figura 3-6. Esta diferencia en el efecto de remoción de calor entre reactores está directamente conectada con la relación de área de intercambio con volumen de reacción, puesto que se necesita una menor cantidad de material refrigerante para mantener los niveles de temperatura adecuados. Consecuencia de ello, es importante resaltar que para ambos casos es posible mantener la temperatura en las restricciones establecidas. La diferencia radica en el hecho que en el Caso 2 el sistema logra una estabilidad en el límite superior de la restricción, mientras que para el Caso 1 dicha estabilidad es lograda en el límite inferior de la restricción.

Por otra parte, un aspecto que hay que considerar en esta escala de producción con respecto a la anterior, es la viscosidad. En la Figura 3-13, se puede observar que la magnitud de cambio en esta propiedad es menor a la determinada en escala industrial. Esta diferencia puede ser efecto de los parámetros iniciales de la simulación, puesto que se consideró para el caso base a escala piloto, que la alimentación de monómero podría hacerse en un tiempo menor que en el caso industrial.

Lo anterior se estableció teniendo en consideración que con una misma calidad de vapor y para una velocidad de flujo como la recomendada mediante la ecuación 3.35, las dos horas de alimentación hacen que la temperatura sea mucho mayor a la requerida para la polimerización. Por ello, se decidió que la adición del monómero para el reactor piloto se realizaría luego de la primera hora de proceso, permitiendo que el cambio en la viscosidad del poli acetato de vinilo al final del proceso no sea tan brusco como en el caso industrial.

$$v_{vap} = \frac{200}{\sqrt{\rho_g}} \quad (3.35)$$

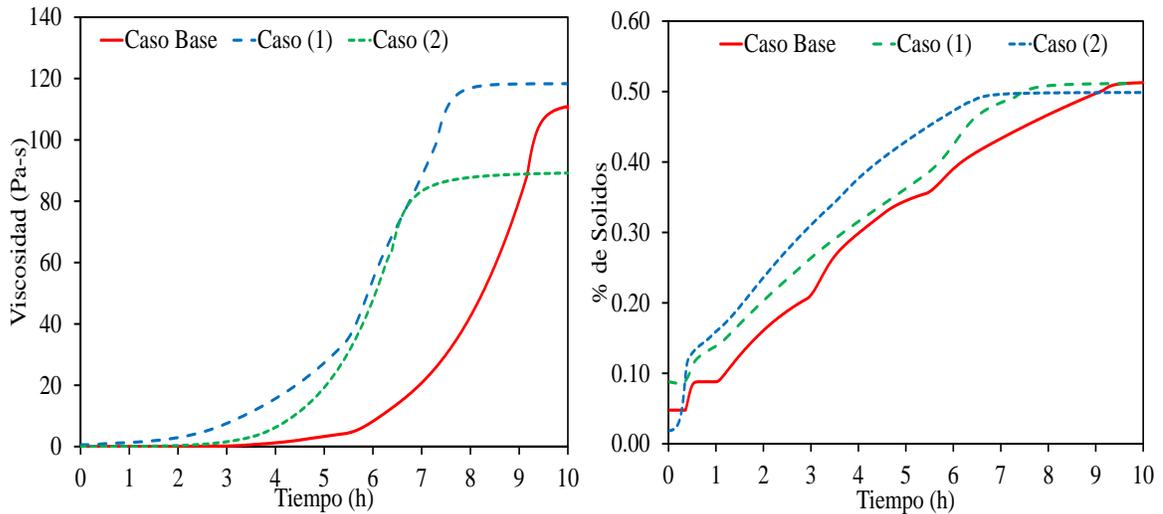


Figura 0-13. Porcentaje de Sólidos y Viscosidad del sistema de reacción de polimerización en emulsión escala industrial.

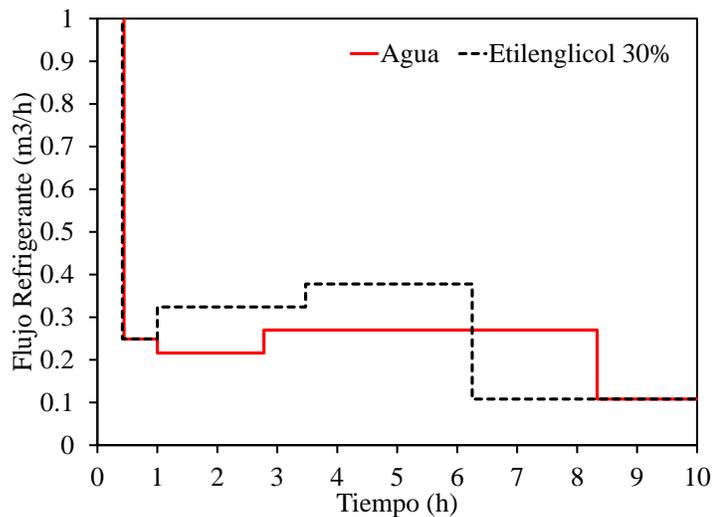


Figura 0-14. Consumo óptimo de fluido de intercambio en un reactor semi continuo a escala piloto.

De igual manera, lo presentado en la Figura 3-10 y en la Figura 3-14 demuestra que es necesario un mayor flujo de refrigerante para el Caso 2 respecto al Caso 1 una vez se ha alcanzado la temperatura de reacción. Además, cabe resaltar que al igual que en el escenario anterior, la velocidad de consumo de Et-H₂O es mayor en un 50% a la del agua. Otro aspecto que se obtiene como resultado de esta

optimización dinámica es la suavidad en la respuesta de los perfiles de todas las variables analizadas, con respecto a lo presentado en escala industrial, lo cual puede estar directamente conectado con la relación volumen de reacción con área de contacto en la chaqueta.

Esta suavidad también es encontrada en los perfiles de energía de la Figura 3-15 que representa el calor extraído a través de la chaqueta. El cálculo es realizado teniendo en cuenta el calor de reacción por mol de polímero formado. Al ser el monómero alimentado constantemente, se puede considerar una velocidad de reacción constante y por ende un calor de reacción constante, donde las únicas perturbaciones se presentan cuando el iniciador cambia su velocidad de adición.

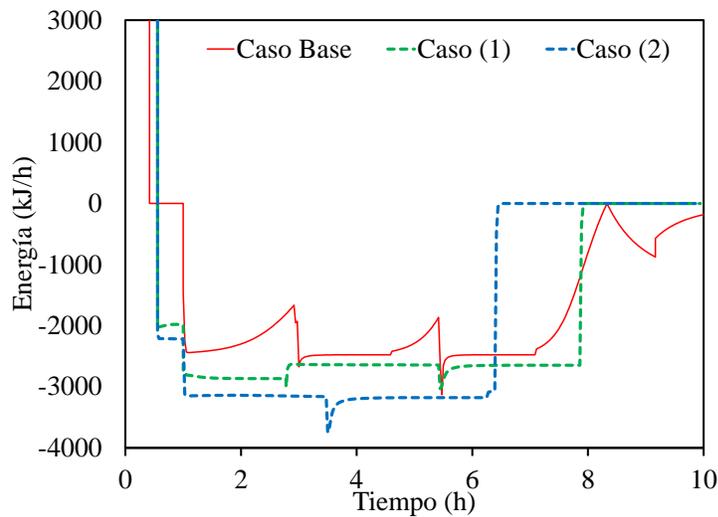


Figura 0-15. Consumo de energía para diferentes escenarios de optimización en un reactor semi continuo.

La optimización dinámica de un Sistema de polimerización en emulsión a escala piloto y escala industrial ha sido realizada mediante una estrategia de control óptimo, considerando dos opciones de enfriamiento, agua y etilenglicol al 30%, con el fin de tener dos métodos de operación del sistema de reacción. Lo perfiles de control para la optimización fueron los alimentos tanto de monómero como de iniciador y el fluido de transferencia.

Mediante el caso 1 es posible reducir el tiempo de reacción en aproximadamente 28% incrementando tanto el flujo de monómero como el flujo de iniciador. Por otro lado, mediante el uso de etilenglicol al 30% como sustancia de enfriamiento es posible realizar la reducción de tiempo en aproximadamente 39% en peso con una considerable reducción de la viscosidad del polímero final. La reducción de esta propiedad se debe al aumento de radicales libres dispuestos a reaccionar con

cada molécula de monómero, incrementando la velocidad de reacción y el calor generado por el sistema; de igual manera reduce el tamaño del polímero producido y por ende su viscosidad.

La selección adecuada de un material refrigerante puede ser considerada como un paso decisivo en la reducción de tiempo del proceso, teniendo en cuenta sus propiedades termodinámicas y de transporte en donde la mezcla de etilenglicol tiene una menor capacidad calorífica que el agua, sin embargo, al tener una mayor viscosidad, permite que tenga un menor número de Reynolds y un mayor número de Prandtl, lo que aumenta la velocidad de transferencia de salida del calor desde el reactor hacia la chaqueta, asegurando que la temperatura de la emulsión no exceda los niveles de seguridad y de igual manera no se vea reducida hasta desactivar la reacción. De igual manera, se debe tener en cuenta que la temperatura de alimentación del etilenglicol es menor a la del agua, dado que al tener una menor capacidad calorífica se quería tener un mayor rango de operación para retirar así la mayor cantidad de calor latente.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE CONTROL DEL SISTEMA DE REACCIÓN

En el presente capítulo se presenta el análisis conceptual del control de la polimerización en emulsión de vinil acetato. Se implementó un control tipo proporcional, integral y derivativo (PID) y se compararon sus resultados con una estrategia predictiva denominada, Modelo de Control Predictivo (MPC). Se realizó la programación de ambas estrategias con un planteamiento en variables discretas buscando que ambos resultados fueran confrontables. Se encontró que para un control PID, al tratarse de un sistema reactivo dinámico, tiene que ser adaptativo y debe regular sus constantes proporcional, integral y derivativa a través del tiempo. Al realizar esto, es posible ajustar la temperatura como variable de control a las condiciones óptimas obtenidas en el capítulo 3.

4.1 Señales y sistemas en tiempo discreto

Las señales discretas son una secuencia de números denominados muestra. Una muestra de una señal puede ser denotada como $x[n]$, la cual está definida únicamente para números enteros. Estas señales pueden ser de la siguiente manera:

$$\{x[n]\} = \{-0.2 \quad 2.2 \quad 1.1 \quad -3.7\} \quad (4.1)$$

Una secuencia de señales discretas es obtenida mediante el muestreo de una señal continua $x(t)$ a intervalos regulares.

$$x[n] = x_a(t)|_{t=nT} = x_a(nT) \quad n = k, 1, 2 \dots \quad (4.2)$$

Siendo T el periodo de muestreo (Soler et al, 2009).

4.1.1 Transformadas Z

Similares a las transformadas de Laplace, las cuales son transformaciones de tiempo continuo, las transformadas Z son utilizadas para sistemas de tiempos discretos. Las transformadas que son comúnmente utilizadas para sistemas de control son las siguientes:

$$y(z) = Z[y(k)] \quad (4.3)$$

$$z^{-1}y(z) = Z[y(k - 1)] \quad (4.4)$$

$$z^{-2}y(z) = Z[y(k - 2)] \quad (4.5)$$

$$z^{-n}y(z) = Z[y(k - n)] \quad (4.6)$$

Teniendo en cuenta las transformadas anteriores un sistema $B \cdot y(z) = A \cdot u(z)$ se puede presentar como:

$$(1 - a_1z^{-1} + a_2z^{-2} + \dots + a_nz^{-n})y(z) = (b_0 + b_1z^{-1} + b_2z^{-2} + \dots + b_mz^{-m})u(z) \quad (4.7)$$

$$y(z) = \frac{(b_0 + b_1z^{-1} + b_2z^{-2} + \dots + b_mz^{-m})}{(1 - a_1z^{-1} + a_2z^{-2} + \dots + a_nz^{-n})}u(z) \quad (4.8)$$

$$y(z) = \frac{(b_0z^{-n} + b_1z^{n-1} + b_2z^{n-2} + \dots + b_mz^{n-m})}{(z^n - a_1z^{n-1} + a_2z^{n-2} + \dots + a_n)}u(z) \quad (4.9)$$

La ecuación (4.9) es la expresión presentada para una función de transferencia en tiempo discreto. Con el objetivo de definir su comportamiento y considerar su respuesta mediante una perturbación, es necesario hacer un análisis de estabilidad mediante la obtención de los polos y ceros de la función (Jimenez, 2018).

4.1.2 Polos y ceros en modelos discretos.

La estabilidad de una función de transferencia está determinada por las raíces del denominador, llamadas polos. Si dichos polos son negativos el modelo de la función de transferencia en tiempo continuo es estable.

Para el caso de una función de transferencia discreta, si los polos tienen una magnitud menor a 1 es estable, en caso contrario es inestable. La forma polinomial de la función de transferencia de variables discretas se representa como:

$$G_p(z) = \frac{K(z - z_1)(z - z_2) \dots (z - z_n)}{(z - p_1)(z - p_2) \dots (z - p_m)} \quad (4.10)$$

Ahora, para poder introducir el método de cálculo de las raíces de la función de transferencia se va a considerar el siguiente modelo de 4 parámetros.

$$y(k) = -a_1y(k - 1) - a_2y(k - 2) + b_1u(k - 1) + b_2u(k - 2) \quad (4.11)$$

Este sistema de cuatro parámetros, dos de salida y dos de entrada, contiene N datos en tiempo discreto.

$$y(1) = -a_1y(0) - a_2y(-1) + b_1u(0) + b_2u(-1) \quad (4.12)$$

$$y(2) = -a_1y(1) - a_2y(0) + b_1u(1) + b_2u(0) \quad (4.13)$$

$$y(N) = -a_1y(N-1) - a_2y(N-2) + b_1u(N-1) + b_2u(N-2) \quad (4.14)$$

Teniendo en cuenta que k=1 es un punto arbitrario del comienzo del cálculo, es necesario realizar la predicción de los puntos (k-1) y (k-2). Lo que introduce el método predictivo.

$$\hat{y}(1) = -a_1\hat{y}(0) - a_2\hat{y}(-1) + b_1u(0) + b_2u(-1) \quad (4.15)$$

$$\hat{y}(2) = -a_1\hat{y}(1) - a_2\hat{y}(0) + b_1u(1) + b_2u(0) \quad (4.16)$$

$$\hat{y}(N) = -a_1\hat{y}(N-1) - a_2\hat{y}(N-2) + b_1u(N-1) + b_2u(N-2) \quad (4.17)$$

Transformándolo como un sistema matricial

$$\hat{Y} = \varphi\theta \quad (4.18)$$

$$\hat{Y} = \begin{bmatrix} \hat{y}(1) \\ \hat{y}(2) \\ \dots \\ \hat{y}(N) \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

$$\varphi = \begin{bmatrix} \hat{y}(0) & \hat{y}(-1) & u(0) & u(-1) \\ \hat{y}(1) & \hat{y}(0) & u(1) & u(0) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hat{y}(N-1) & \hat{y}(N-2) & u(N-1) & u(N-2) \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

$$\theta = \begin{bmatrix} -a_1 \\ -a_2 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

Para conocer los valores correspondientes de θ es necesario minimizar la diferencia de cuadrados de \hat{y} . De manera que:

$$\theta = (\varphi^T \varphi^{-1}) \varphi \hat{Y} \quad (4.22)$$

4.2 Control PID

El control de un proceso mediante una estrategia tipo PID es el más usado debido a su simplicidad y efectividad a la hora de generar una respuesta a una perturbación. Este tipo de estrategia está compuesta numéricamente por tres acciones: una acción proporcional (P) que genera un cambio en la magnitud de la señal de respuesta, una acción integral (I) la cual genera un cambio en la velocidad de respuesta luego de una perturbación. Por último, se presenta una acción diferencial (D) la cual se denomina como un control de velocidad, puesto que lleva la variable al punto de consigna manteniendo las oscilaciones al mínimo (Sanchez, 2006)(Chojolán, 2007).

$$u(t) = u_0 + k_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de}{dt} \right] \quad (4.23)$$

Para un escenario discreto la muestra $x[n]$, su error es el mismo al presentado en el tiempo continuo

$$e(k) = e(t) \quad (4.24)$$

El error integral para un procedimiento discreto puede expresarse como la sumatoria de los errores en varios tiempos discretos:

$$\int_0^{t_k} e(t) dt = e(t_1)\Delta t + e(t_2)\Delta t + \dots + e(t_k)\Delta t \quad (4.25)$$

$$\sum_{j=1}^n e(t_j)\Delta t = \sum_{i=1}^k e(i)\Delta t \quad (4.26)$$

Por otra parte, el error diferencial se presenta en tiempo discreto como:

$$\frac{de(t_k)}{dt} = \frac{e(k) - e(k-1)}{\Delta t} \quad (4.27)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, para un modelo discreto se tiene un control PID como el de la ecuación (4.23) en tiempo discreto:

$$u(k) = u_0 + k_c \left[e(k) + \frac{\Delta t}{\tau_I} \sum_{i=1}^k e(i) + \frac{\tau_D}{\Delta t} (e(k) - e(k-1)) \right] \quad (4.28)$$

Con la función anterior se determina la acción de la variable manipulada como intervalos discretos. Para implementar la acción del control discreto, se asume un orden cero. Mantener un orden cero en

el campo de acción de un controlador implica una acción constante entre tiempos de muestra, donde la variable manipulada cambia entre cada lapso (Camacho & Bordons, 1999).

$$u(k) = u(k-1) + k_c \left[\left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_I} + \frac{\tau_D}{\Delta t}\right) e(k) + \left(-1 - \frac{2\tau_D}{\Delta t}\right) e(k-1) + \frac{\tau_D}{\Delta t} e(k-2) \right] \quad (4.29)$$

Esta función (4.29) puede ser reescrita como una serie discreta

$$u(k) - u(k-1) = b_0 e(k) + b_1 e(k-1) + b_2 e(k-2) \quad (4.30)$$

$$b_0 = k_c \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_I} + \frac{\tau_D}{\Delta t}\right) \quad (4.31)$$

$$b_1 = -k_c \left(1 + \frac{2\tau_D}{\Delta t}\right) \quad (4.32)$$

$$b_2 = \frac{k_c \tau_D}{\Delta t} \quad (4.33)$$

De igual manera, para el caso de un sistema en dominio de tiempo continuo se puede transformar $u(k)$ en términos de $u(z)$, expresando la función de control (4.29) de la siguiente manera:

$$(1 - z^{-1})u(z) = (b_0 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2})e(z) \quad (4.34)$$

$$u(z) = \frac{(b_0 + b_1 z^{-1} + b_2 z^{-2})e(z)}{(1 - z^{-1})} \quad (4.35)$$

$$G_c(z) = \frac{u(z)}{e(z)} = \frac{(b_0 z^2 + b_1 z + b_2)}{(z^2 - z)} \quad (4.36)$$

Por otra parte, para poder generar una función de transferencia en tiempo discreto a partir de una función en tiempo continuo, se puede utilizar la aproximación de Tustin (Aalto University, 2018)(Megretski, 2004),(Janiszowski, 1998) en la que se transforma la variable del dominio (s) hacia el dominio en (Z)

$$s = \frac{2}{T} \left(\frac{Z-1}{Z+1} \right) \quad (4.37)$$

Siendo T el periodo de muestreo.

4.3 Control en Sistemas de polimerización en emulsión.

Por su amplio uso en la industria de adhesivos y por su gran cantidad de subproductos, dentro de los procesos de polimerización se ha generado la necesidad de mejorar el método de reacción y de control de su fabricación, en la búsqueda de un sistema más seguro y de un producto con mejores propiedades. Otoole (1965), Thickett & Gilbert (2007) y Kayashi & Iwase (1972), determinaron la cinética de la generación del polímero, en donde tuvieron en cuenta los diferentes fenómenos que son característicos en el proceso de reacción, como la absorción del iniciador, la desorción del iniciador, el nacimiento y muerte de cadenas poliméricas. Basados en ello, otros autores como Arora et al (2007) y Gil (2014) realizaron modelamientos dinámicos, buscando estrategias que pudieran generar un producto de alta calidad.

Varios autores han hecho estudios del modelamiento y de la simulación dinámica del control de reactores de polimerización en emulsión. Gil (2014) realizó el modelamiento, la simulación, la optimización dinámica y la propuesta de control de un proceso semibatch para el Poliacetato de Vinilo (PACV) encontrando el perfil de temperatura que debía presentar el reactor durante su operación para reducir el tiempo final de proceso y mantener la productividad. Adicionalmente, propuso el uso del control geométrico no lineal como estrategia plausible para tener una reacción segura evitando rampas de temperatura debido a la exotermicidad del sistema. De igual manera, Arbelaez (2011) realizó la propuesta del sistema de control del reactor de polimerización mediante el uso de un controlador PID, probando la función de transferencia mediante un método no paramétrico de sintonización, en donde se determinaron los polos y ceros de la ecuación de transferencia representativa. Para lograrlo, en un primera instancia determinó el grado de la función de transferencia usando el diagrama de Bode, siguiendo el método presentado en el libro de Smith & Corripio (2006).

Al presentarse una alta velocidad de reacción, el inicio del proceso es considerado crítico, dado que se podría aumentar la temperatura del sistema llevándolo a condiciones no seguras por el aumento de la presión de los vapores de monómero. Basándose en ello, Gentric et al (1999) propone el control de temperatura de un reactor por lotes para la producción de poliestireno mediante la estrategia del control geométrico. Se encontró que la capacidad de respuesta en este tipo de estrategias es determinante en el inicio de la reacción, pues se asegura que se genere correctamente la nucleación, hasta tal punto que el número de partículas cese su crecimiento y se mantenga constante. Adicionalmente, Nida Sheibat-Otham (2006) muestra como la inclusión de estas estrategias en múltiples lazos de control, fortalece la estabilidad térmica del sistema y la respuesta a las

perturbaciones de flujo. Cabe resaltar que la exotermicidad de la reacción es determinante de la seguridad del sistema y de la calidad del polímero, por lo que puede ser considerada como la variable de mayor interés en este proceso. Además, Chylla & Haase (1993) realizaron el control de la temperatura de la chaqueta de un reactor de polimerización en emulsión en semilotes basado en la carga de calor entregada al reactor, encontrando una estrecha relación con las propiedades físicas del material.

Las estrategias de control en la polimerización no solo se basan en el control geométrico, otros autores como Saenz de Buruanga et al (1997) Wang et al (1995) propusieron el control del calor de reacción y la velocidad de reacción en función de maximizar la cantidad de polímero mediante el modelo adaptativo no lineal (NLA / Nonlinear Adaptive Control) el cual basado en estados en un tiempo k se predicen los movimientos de las variables manipuladas en un tiempo $k+1, k+2, \dots, k+n$. El control adaptativo también ha sido usado en la polimerización de metacrilato de metilo. El control se hace a través de una operación en cascada donde el controlador maestro analiza la temperatura del líquido en reacción y el esclavo hace la corrección de acuerdo con la temperatura de entrada de fluido de intercambio que ingresa a la chaqueta del reactor. Se tienen dos tipos de controladores: el maestro que se programó con un modelo predictivo y adaptativo de control, y el esclavo con un método convencional PID, tal y como se muestra la Figura 4-1. Como base comparativa, Hyung-Jun Rho et al (1998) determinó las propiedades del polímero y el rendimiento de la polimerización con la estrategia mencionada anteriormente, junto con una estrategia en cascada en la que solo se emplearan controladores PID. Con la estrategia combinada del adaptativo y el PID se tiene una mejor respuesta a los cambios de Set Point propuestos. Se evidencia que con el modelo predictivo se minimizan los cambios de temperatura del reactor y por ende mejora la calidad del polímero aumentando su peso molecular (Hyung-Jun Rho et al, 1998).

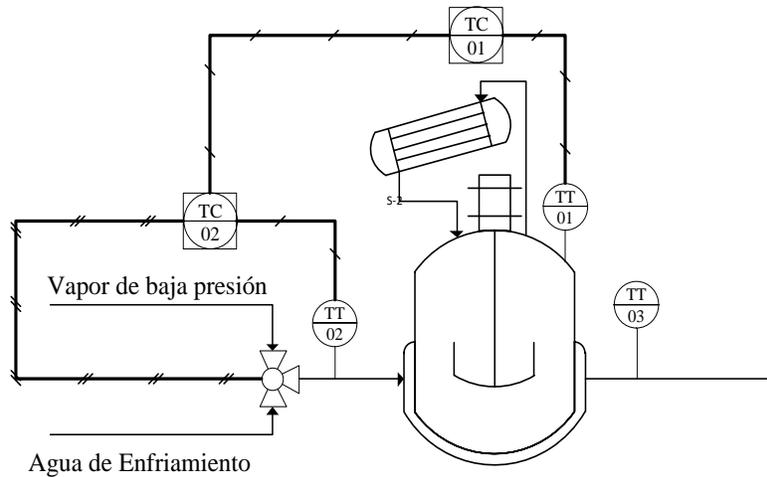


Figura 0-1. Diagrama sistema de control en cascada propuesto por (Hyung-Jun Rho et al, 1998)

Cabe resaltar que la mayoría de los autores que reportan el análisis de la estabilidad de los procesos de polimerización lo hacen mediante el uso de simulaciones dinámicas y muy pocos expresan esos resultados fundamentados en un resultado experimental, lo cual genera cierta incertidumbre sobre la aplicabilidad de estos métodos para este tipo de procesos. Para el caso del PVAc no ha sido muy profundo el estudio en reactores piloto; por ejemplo, Miteva & Hvala (2008) realizaron el modelamiento de un sistema de polimerización basándose en los datos de la planta MITOL en Eslovenia. El modelamiento del fenómeno de reacción se realizó mediante el software gProms, en el cual se tuvieron consideraciones similares a las que se están trabajando, como la cantidad de monómero y de iniciador que son determinantes en la calidad del producto. Para estos autores la temperatura del reactor es indicador de seguridad y de calidad del sistema, por lo cual analizaron un lazo de control de flujo de monómero para controlar dicha variable. Sumado a esto, Sayer et al (2006) realizaron un análisis similar para el copolímero de vinil acetato-butil acrilato, donde basados en los resultados óptimos de alimentación de monómero que redujeran el tiempo de reacción, controlaron mediante un sistema PID la cantidad de fluido de intercambio que pasaba por la chaqueta, y de esta forma se mantuviera una temperatura constante en el reactor. Por esa razón, en este estudio se propone un análisis conceptual preliminar que después pueda contrastarse de manera inicial con la operación de un reactor piloto automatizado. Esto se discutirá en detalle en el capítulo 5.

4.4 Función de Transferencia Sistema Reacción Polimerización en Emulsión

Para analizar la posibilidad de realizar un control del sistema de reacción de polimerización en emulsión de vinil acetato, se determinó la función de transferencia del proceso, establecida de acuerdo con tres diferentes variables de entrada o perturbaciones: El flujo de alimentación del fluido de intercambio (Figura 4-2.a), el flujo de alimentación de iniciador (Figura 4-2. b) y el flujo de alimentación de monómero (Figura 4-2.c). La temperatura del reactor se consideró como la variable de salida sobre la cual se va a relacionar cada perturbación. Las tres variables de entrada fueron seleccionadas para ser perturbadas en lazo abierto y la perturbación se llevó a cabo 4,5 horas después de iniciada la reacción. Mediante la generación de estas funciones, se pretende analizar la implementación de un controlador tipo PID.

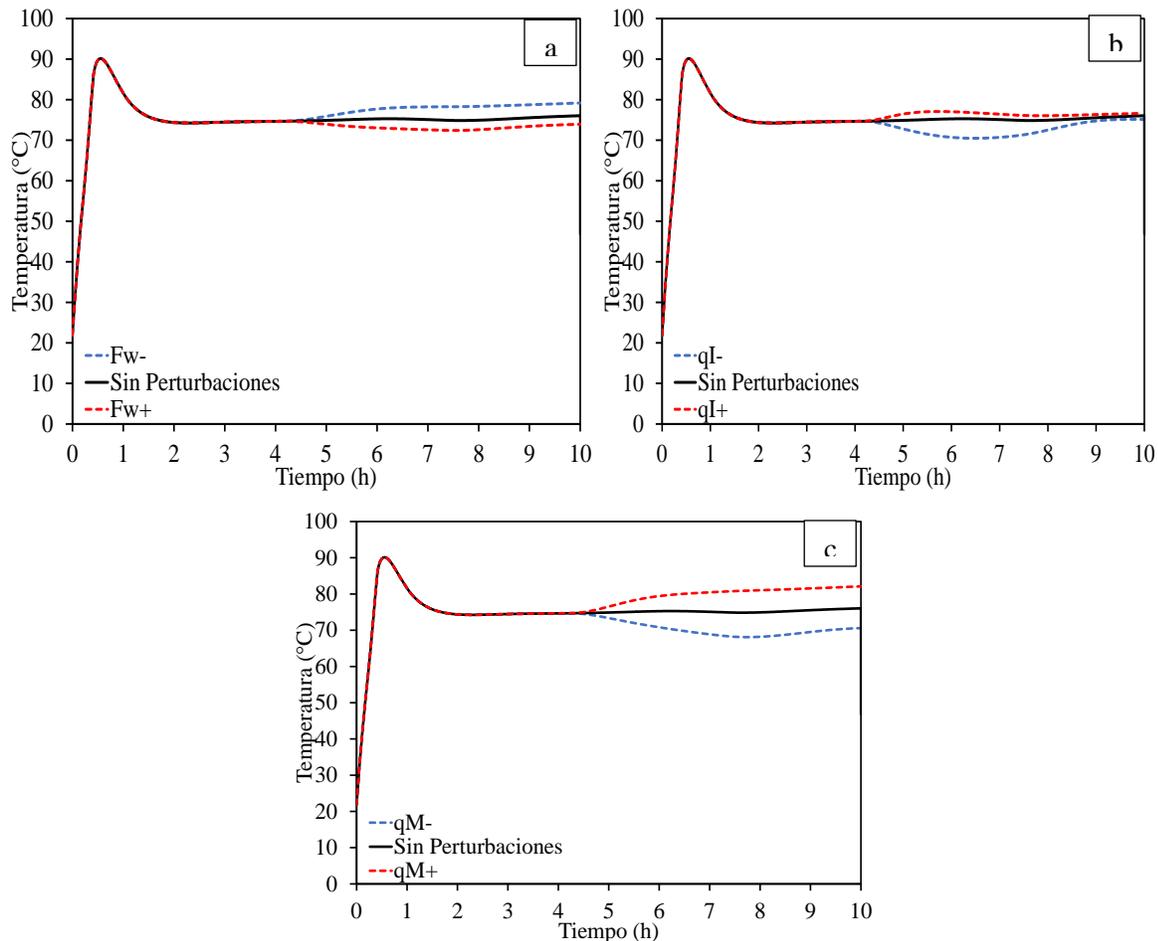


Figura 0-2. Cambio de temperatura de sistema en respuesta a perturbaciones en lazo abierto de: **a)** Flujo de fluido refrigerante, **b)** Flujo de alimentación de iniciador, **c)** Flujo de alimentación de monómero.

En la Figura 4-2 se muestra la afectación sobre la temperatura con respecto a cada una de las variables de perturbación definidas previamente. Se demuestra que el sistema de reacción es sensible a esos parámetros cuando las perturbaciones de cada variable de entrada son aproximadamente del 10% con respecto a su valor normal de operación. En los tres perfiles la línea punteada roja muestra un cambio positivo en la variable manipulada y en contra parte la línea punteada azul representa un cambio negativo de dichas variables. Por otra parte, se muestra que al tratarse de un sistema al cual se le está alimentando continuamente un material, éste no va a alcanzar un estado estable en la variable de control.

Mediante las alteraciones de dichas variables, se constata que los cambios del monómero introducido al reactor tienen una magnitud de cambio similar, tanto al aumentar como al disminuir su flujo, lo que permite concluir que su correcta alimentación es controlante de la temperatura del proceso (Figura 4-2a).

Por otra parte, y contrario al escenario anterior, la respuesta de la temperatura no es similar cuando el fluido refrigerante es alterado, ya que, al reducir el flujo de alimentación, la magnitud del cambio positivo es mayor que su disminución. Esto sucede debido a que el calor de reacción producido no está siendo afectado durante la última perturbación, lo que significa un suministro constante de una cantidad de energía dentro del equipo debido a la polimerización y por ende una respuesta más suave a la perturbación en la variable.

Con estos resultados, se determinan las funciones de transferencia para cada una de las variables modificadas y así se genera una función global de proceso. Una vez generada la función de transferencia global, se determinan mediante una sintonización los valores del controlador y con dichos valores se simula un cambio de punto de operación de temperatura del reactor a fin de probar la velocidad de respuesta al cambio para un controlador PID.

La generación de las funciones de transferencia se realizó con la ayuda del software Matlab, donde se obtuvieron datos modelados de cada una de las perturbaciones mencionadas. Dichos datos fueron organizados como vectores y procesados mediante el complemento "System Identification" (Figura 4-3).

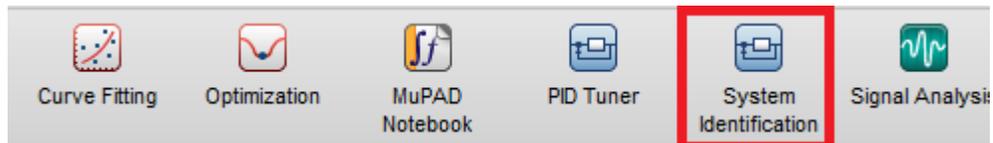


Figura 0-3. Complemento “System Identification” de Matlab para la determinación de las funciones de transferencia del sistema de polimerización.

En este complemento es posible seleccionar tanto los vectores de entrada como de salida mediante la importación de datos. Una vez los datos han sido importados es posible estimar una función de transferencia que se adapte a los datos de respuesta.

Mediante este complemento es posible seleccionar si el sistema presenta tiempo muerto, su número total de polos y de ceros. La figura 4-4 muestra la interfaz de cálculo de Matlab para la determinación de la función de transferencia.

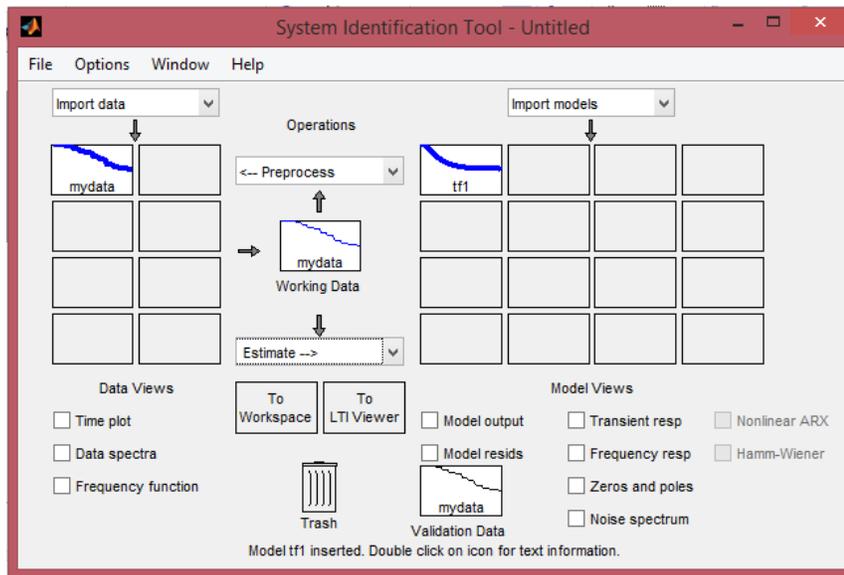


Figura 0-4. Ambiente del complemento “System Identification” de Matlab.

Tabla 0-1. Datos de ajuste funciones de transferencia para perturbación de alimentación de monómero.

| <i>Función Transferencia</i> | <i>Polos</i> | <i>Ceros</i> | <i>% Acople</i> |
|----------------------------------|--------------|--------------|-----------------|
| <i>TF1</i> | 2 | 1 | 73.44 |
| <i>TF2</i> | 2 | 0 | 63.81 |
| <i>TF3</i> | 3 | 0 | 75.26 |
| <i>TF4</i> | 3 | 1 | 57.14 |
| <i>TF5</i> | 3 | 2 | 89.75 |
| <i>TF6</i> | 4 | 0 | 79.54 |
| <i>TF7</i> | 4 | 1 | 74.59 |
| <i>TF8</i> | 4 | 2 | 60.90 |
| <i>TF9</i> | 4 | 3 | 4.613 |

La tabla 4-1 resume los resultados de la identificación del proceso a través de diferentes funciones de transferencia. La función de transferencia TF5 es la que mejor se acopla a la perturbación de alimentación de monómero en la que se cuenta con una función con 3 polos y 2 ceros. De igual manera, como se realizó la determinación de la función de transferencia para el cambio en el flujo de alimentación de monómero, se hizo también para las variables de entrada restantes, ensayando con los diferentes polos y ceros que pueda tener cada función. A continuación, se presentan las funciones para cada caso, comenzando con la de flujo de monómero, luego con la de flujo de refrigerante y por último la del flujo de iniciador:

$$G_{Poly} = G_{qM} + G_{FW} + G_{qI} = \frac{T(s)}{qM(s)} + \frac{T(s)}{F_w(s)} + \frac{T(s)}{qI(s)}$$

$$G_{qM} = \frac{1.748z^{-1} - 1.318z^{-2}}{1 - 2.921z^{-1} + 2.853z^{-2} - 0.9322z^{-3}}$$

$$G_{FW} = \frac{-0.0009127z^{-1}}{1 - 1.954z^{-1} + 0.9554z^{-2}}$$

$$G_{qI} = \frac{3405z^{-1} - 1421z^{-2}}{1 - 1.912z^{-1} + 0.916z^{-2}}$$

4.5 Control PID para un sistema de polimerización en emulsión

El controlador PID actúa sobre el error presente entre una variable de operación, la cual se denomina variable de control y un valor preestablecido para esa variable de operación. Dicho error genera una perturbación en el controlador que a su vez afecta el sistema de ecuaciones que representan el proceso. El sistema de ecuaciones (ecuaciones de estado), puede ser representado mediante una función de transferencia, la cual cuenta con unas raíces denominadas polos y que definen la estabilidad del sistema. A partir del conocimiento de los polos, es posible conocer cuáles son los parámetros que permiten evitar estados de inestabilidad. Esto se comprobó mediante la aplicación de la función root locus de Matlab (Tewari, 2002). En dicha función se asumen unos valores iniciales de la función de transferencia del controlador y se grafican las posibles ganancias que pueden tener para que no exista una inestabilidad.

Para determinar dichas raíces se hace una operación entre bloques de un controlador por realimentación también conocido como feedback y se genera una función como la expresada en la ecuación 4.38, dicha expresión está basada en el sistema presentado mediante la Figura 4-5

$$\frac{Y}{SP} = \frac{G_C G_P}{1 + G_C G_P G_T} \tag{4.38}$$

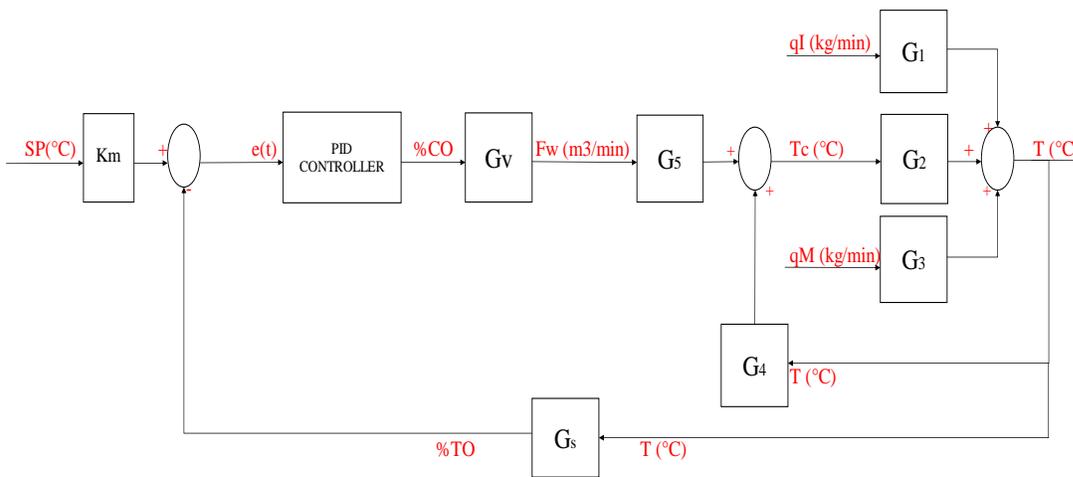


Figura 0-5. Diagrama de bloques de un sistema de control PID para un proceso de polimerización en emulsión.

Para este cálculo se deben asumir los valores de las constantes P, I y D de tal manera que no desvíen el resultado de las raíces. Teniendo en cuenta la función de transferencia de un controlador tipo PID (ecuación 4.39) los valores supuestos para la constante proporcional (k_p), integral (τ_i) y derivativo (τ_d) fueron 1(%AP/°C), 10^5 s y 0s respectivamente; de esta manera se asegura que el aporte a la función de transferencia de la ecuación 4.41 sea equivalente a 1. Al establecer dentro del modelo que la afectación del controlador sea solo de la unidad, se asegura que las raíces calculadas sean exclusivamente referentes al proceso de polimerización en emulsión. Los resultados de la determinación de las raíces son presentados en la figura 4-6. En esta figura se muestra que todas las posibles raíces que se pueden tener en el modelo y cuáles de ellas entrecruzan el eje imaginario para así generar una inestabilidad

$$G_c = k_c \left(1 + \frac{1}{\tau_i s} + \tau_d s \right) = (K_c + K_i s + K_d s) \quad (4.39)$$

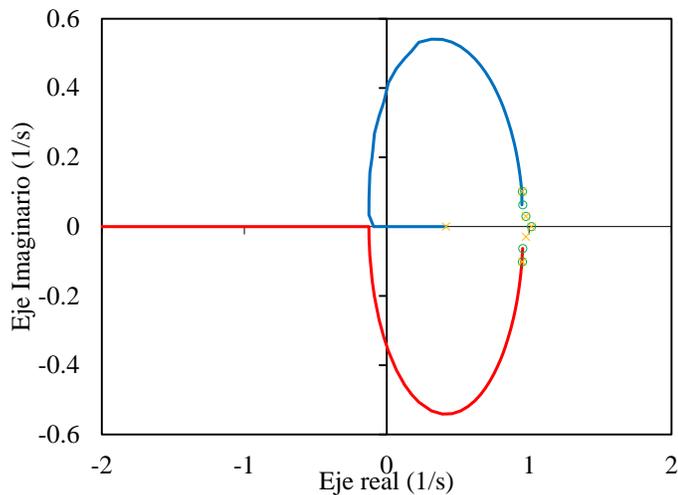


Figura 0-6. Localización de las raíces del proceso de polimerización en emulsión.

Basados en el resultado de la Figura 4-6 se pueden conocer las ganancias que permiten que el sistema llegue a un punto de inestabilidad. Según lo obtenido, esta ganancia debe tener un valor cercano a 5.49×10^{-3} . Seleccionar ganancias mínimas no representaría un control significativo en el sistema de reacción, puesto que, al tener una ganancia tan pequeña, las respuestas serán lentas y con una magnitud de cambio muy pequeña, por lo cual, es posible asegurar que el sistema de polimerización en emulsión no va a llegar a condiciones de inestabilidad. Lo que se busca al realizar la determinación de las raíces del sistema, y por consiguiente los parámetros de control, es alejar dichas raíces del eje imaginario y así asegurar la total estabilidad en la respuesta del controlador (Antolines, 2007).

Para el caso de un reactor semi continuo, en el cual se tiene una alimentación de material constante o por pulsos, alcanzar un estado estable no es posible, por lo cual los parámetros de control pueden no adaptarse en su totalidad al sistema de análisis. Autores como Miklovicova et al (1996) Yamamoto et al (1998) Lee & Chen (2015) Altinten et al (2010) Ogawal et al (1998) han reportado la determinación de los parámetros PID para sistemas de reacción dinámicos. Para su determinación se propone la adaptación, ya sea de los parámetros PID o de los porcentajes de apertura de válvula mediante modelos de optimización en los que se reduzca el error entre el set point y el punto de operación. Algoritmos genéticos y controladores de varianza mínima generalizada (GMVC) son los más usados para la determinación del comportamiento de las constantes proporcional, integral y derivativa, y por ende de la variable manipulada para un sistema en específico.

Este método de control es basado en el tratamiento de datos en variables discretas, y se presenta en mayor medida para sistemas SISO (Single Input Single Output), a partir de la siguiente ecuación

$$A(z^{-1})y(k) = u(k)B(z^{-1}) \quad (4.40)$$

Siendo $y(k)$ las variables de salida y $u(k)$ las variables de control del proceso. Dichas variables de control pueden ser representadas como:

$$u(k) = C[r(t) - y(t)] \quad (4.41)$$

Donde $r(t)$ es el set point en el dominio del tiempo y C una función dependiente de los parámetros de control. Para el caso específico de la polimerización en emulsión de vinil acetato se realizó el control dinámico de la temperatura mediante el flujo de alimentación del fluido de refrigerante. Se busca que el sistema control reaccione de tal manera que cumpla con el perfil óptimo calculado en el capítulo anterior. Para ello, se obtuvieron los parámetros del controlador PID adaptado a una válvula tipo iso porcentual Marca Bellimo de ½ pulgada. Este tipo de instrumento es seleccionado, dada su disponibilidad y por cumplir con los requerimientos de flujo. La curva característica de esta válvula es presentada a continuación junto con su calibración (Figura 4-7).

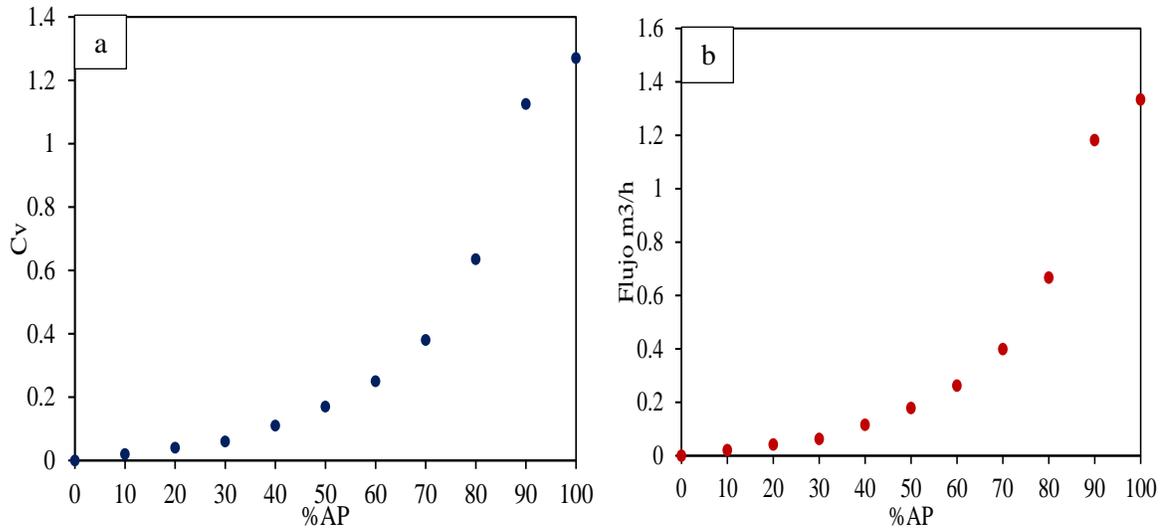


Figura 0-7. Curva característica de una válvula para agua marca Bellimo de ½ pulgada (Arbeláez, 2011).

Al ejecutarse la ley de control a partir de una válvula, se modifica el porcentaje de apertura de válvula (%AP) a través del tiempo de tal manera que se cumpla el siguiente procedimiento

1. Detección de la Temperatura a un porcentaje de apertura.
2. Calcular el error.
3. Calcular nuevo porcentaje de apertura.
4. Calcular nuevo flujo de fluido de enfriamiento
5. Calcular nueva temperatura.

Los parámetros PID para el sistema de polimerización fueron obtenidos mediante una optimización dinámica tal y como se planteó en el capítulo anterior. En esta optimización de control óptimo se realizó la minimización de la integral del valor absoluto del error en 10 intervalos de tiempo, cada uno de 3600 segundos, con intervalos de cálculo de 100 segundos. Las estrategias deben adaptarse a la Figura 3-12 que representa el perfil óptimo de temperatura cuando el agua es usada como fluido de enfriamiento. Se realiza el análisis exclusivamente con este medio de refrigeración, puesto que es el seleccionado para validar experimentalmente.

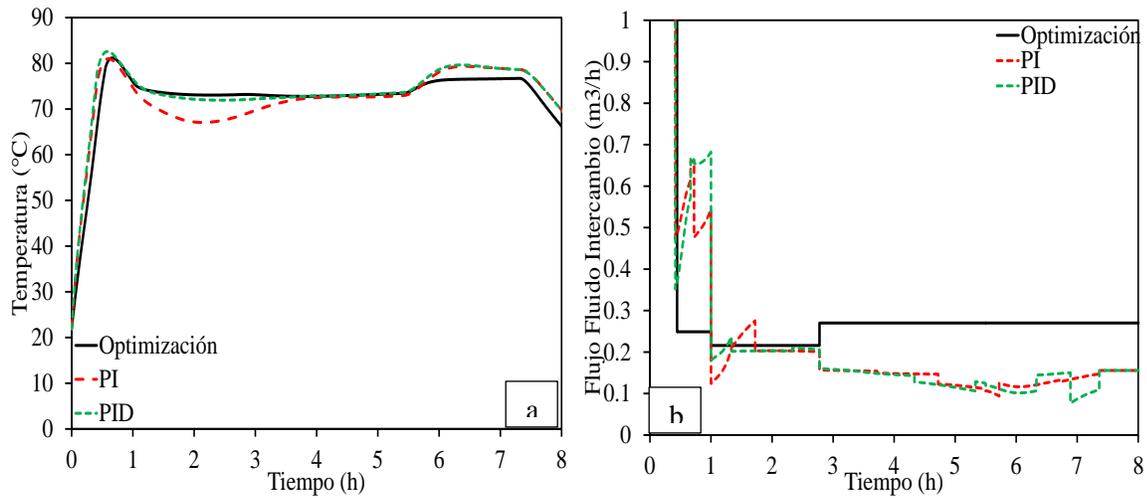


Figura 0-8. Perfiles de temperatura (a) y flujo de fluido de enfriamiento (b) al implementar estrategias PI y PID dinámicas.

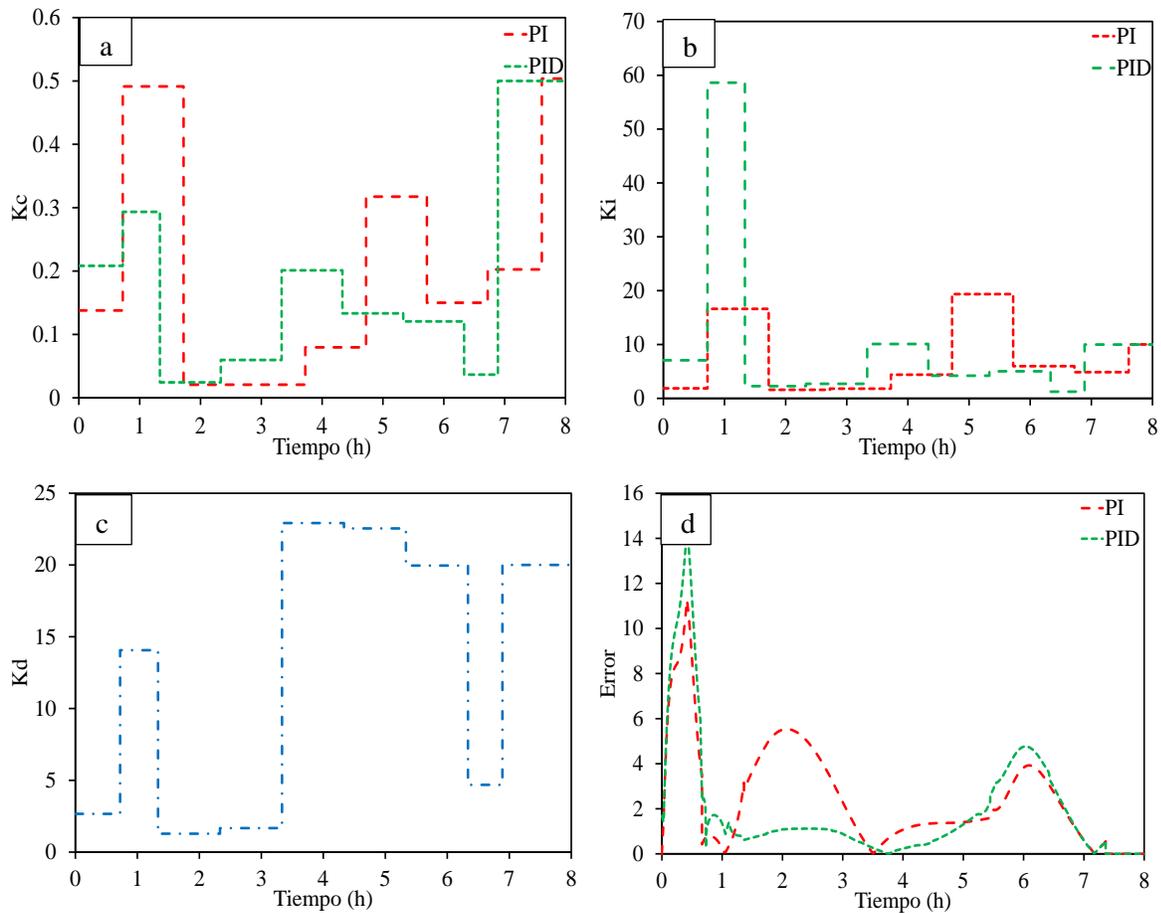


Figura 0-9. Perfiles de las ganancias proporcional (a), integral (b), derivativo (c) y el error (d) en respuesta de la implementación de estrategias PI y PID dinámicas.

Resultado del proceso de optimización para la determinación de las constantes proporcional, integral y derivativa se presentan las Figuras 4-8 y 4-9 que representan la adaptación de los métodos de control PI o PID al perfil óptimo del capítulo anterior. La temperatura siendo la variable de control muestra una buena adaptación a la implementación de un control tipo PID en el 69% del perfil óptimo. En el tiempo restante representado en la etapa final del proceso de producción se da un aumento de temperatura mayor al del set point debido a que en la trayectoria óptima la constante proporcional (K_C) en este intervalo es 10 veces con respecto al valor del intervalo anterior.

No obstante, se observa que el valor de temperatura está por encima 4°C con respecto a lo presupuestado, pero igual su valor se encuentra entre el rango establecido de operación. Un aspecto importante que representa esta variable de control es el efecto de la acción derivativa. Esta acción permite reducir el error al momento en que el reactor se enfría luego de la primera hora de reacción, puesto que se anticipa al efecto de la acción proporcional y reduce así la velocidad de cambio de la variable de control. Sin embargo, esta acción no se refleja en la etapa final de reacción, ya que para aumentar la temperatura se permite que aumente la velocidad de reacción y por consiguiente la cantidad de calor generado por unidad de masa.

Otra consideración que se puede resaltar está relacionada con el error generado en la etapa de calentamiento, el cual radica en el valor de la ganancia proporcional que permite aumentar la velocidad de calentamiento. No obstante, este error podría no ser representativo, ya que en el instante final de calentamiento a tiempo cercano a los 40 minutos de reacción llega al valor esperado de 82°C . Este error se puede dar debido a que la ganancia permite un ingreso mayor de vapor, aumentando la velocidad de reacción y su calor de reacción. Sin embargo, al no alimentar una gran cantidad de monómero para ser polimerizado, la cantidad de calor generado no es tan grande como para aumentar drásticamente la temperatura.

4.6 Modelamiento de control predictivo (MPC)

Retomando lo presentado en las primeras 3 secciones de este capítulo, recordamos que un sistema de proceso puede ser expresado como un sistema de ecuaciones diferenciales representadas como un vector de variables (x), el cual es afectado por un vector de parámetros de entrada (u), y que a su vez genera un vector de parámetros de salida (y).

$$u \rightarrow \{\text{Sistema } (x)\} \rightarrow y$$

El modelamiento predictivo de control (MPC) implementa métodos de optimización como el control óptimo en lazo cerrado. Este método se usa con el fin de evitar el uso de controladores PID, dado que no tienen una buena resolución para sistemas altamente no lineales.

Normalmente, para el caso de un sistema con múltiples entradas y múltiples salidas, se tienen diferentes restricciones en las variables de estado, por lo cual se vuelve necesaria la implementación de varios controladores tipo PID donde su sintonización no es una tarea sencilla. Por otra parte, la sintonización de los controladores mediante un sistema predictivo puede ser realizada de una manera más intuitiva.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Modelo} \\ \text{No lineal} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Generación Código} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Código} \\ \text{MPC} \end{array} \right\}$$

Retomando lo presentado en el capítulo 2 de este documento, el control óptimo está representado mediante una función $\dot{x}(t)$, dependiente de unas variables de estado y unas variables de entrada como se muestra en la ecuación 4.42

$$\dot{x}(t) = f(x(t), u(t)) \quad x(t_0) = x_0 \quad (4.42)$$

En donde se busca realizar una minimización a una función J que es afectada por las condiciones finales de estado y el cambio a través del tiempo de los escenarios iniciales y finales.

$$\min J = \phi(x(t_f)) + \int_{t_0}^{t_f} L(x(\tau), u(\tau)) d\tau \quad (4.43)$$

$$g_i(x(t), u(t)) = 0; h_i(x(t), u(t)) \leq 0 \quad (4.44)$$

Con la finalidad de realizar la optimización por cada punto durante el análisis del control, es necesario transformar las restricciones de desigualdad a restricciones de igualdad, mediante un algoritmo de punto interno, conocido como método de Barrier (Camacho & Bordons, 1999).

$$h_i(x(t), u(t)) + \alpha_i(t)^2 = 0 \quad (4.45)$$

Convirtiendo el problema de control de la ecuación (4.43)

$$\min J = \phi(x(t_f)) + \int_{t_0}^{t_f} [L(x(\tau), u(\tau)) - r^T \alpha(\tau)] d\tau \quad (4.46)$$

Siendo r^T los parámetros de corrección del sistema y $\alpha(\tau)$ la variable de holgura. Una vez transformado el sistema de control, se realiza la discretización en N pasos desde t_0 hasta t_f .

$$\min J = \Phi_d(x_N) + \sum_{k=0}^{N-1} \{L(x_k, u_k) - r^T \alpha_k\} \quad (4.47)$$

$$x_{k+1} = f_d(x_k, u_k) \quad (4.48)$$

$$g_i(x_k, u_k) = 0; \quad h_i(x_k, u_k) + \alpha_{ik}^2 = 0 \quad (4.49)$$

Ahora, para determinar la magnitud de cambio para cada una de las variables se tiene que:

$$\Delta\tau = \frac{t_f - t_0}{N} \quad (4.50)$$

$$f_d(x_k, u_k) = x_0 + f(x_k, u_k)\Delta\tau \quad (4.51)$$

$$\Phi_d(x_N) = \frac{\Phi(x(t_f), u(t_f))}{\Delta\tau} \quad (4.52)$$

Luego, la optimización que se realiza punto a punto mediante multiplicadores de Lagrange, organizando el problema:

$$\begin{aligned} \varphi(x, u, \lambda, v) = & \Phi_d(x_N, N) + (x_0 - X_0)^T \lambda_0 + \sum_{k=0}^{N-1} \{L(x_k, u_k) - r^T \alpha_k\} + (f_d(x_k, u_k) - x_{k+1})\lambda_{k+1} \\ & + G(x_k, u_k, \alpha_k)^T v_k \end{aligned} \quad (4.53)$$

$$G(x_k, u_k, \alpha_k)^T = \begin{bmatrix} g_1(x_k, u_k) \\ g_2(x_k, u_k) \\ \dots \\ h_1(x_k, u_k) + \alpha_{1k}^2 \\ h_2(x_k, u_k) + \alpha_{2k}^2 \\ \dots \end{bmatrix} \quad (4.54)$$

Para que se llegue a un punto de optimalidad y por ende se pueda proceder al cálculo del siguiente paso de proceso se debe cumplir que todas las derivadas parciales de $\varphi(x, u, \lambda, v)$ sean cero. Siendo MPC el controlador óptimo del circuito, se debe cumplir que:

- Medida y estimación del estado x_N

- Resolver el modelo de control óptimo para obtener u_k para todo $k=n, \dots, n+N-1$.
- $u_N = u_k$, convertirlo en el valor de control de entrada.
- Actualizar n .

La finalidad de realizar un control predictivo en procesos químicos radica en su funcionalidad en tiempo real, puesto que al haber una perturbación, el sistema puede calcular las acciones necesarias para llegar a un mismo punto preestablecido. Sin embargo, para resolver las condiciones óptimas en tiempo real es necesario que el sistema esté en capacidad de responder al cambio y de adaptarse mediante el uso de la metodología planteada por (Toshiyuki Ohtsuka et al, 2007) (Ohtsuka et al, 2004) denominada como el método GMRES, en el cual se deben cumplir los siguientes pasos:

1. Computar x_k y λ_k como una función de u_k, v_k y α_k

$$H = L(x_k, u_k) - r^T \alpha_k + (f_d(x_k, u_k)) \lambda_{k+1} + G(x_k, u_k, \alpha_k)^T v_k \quad (4.55)$$

En donde se debe cumplir para el siguiente paso que:

$$x_{k+1} = f_d(x_k, u_k); \quad x_0 = x_n \quad (4.56)$$

$$\lambda_k = H(x_k, u_k, \lambda_{k+1}, v_k, \alpha_k) \quad (4.57)$$

$$\lambda_N = \frac{\partial(\phi_d(x_N))}{\partial x_n} \quad (4.58)$$

2. Para un vector U que contiene todos los parámetros u_k, α_k y v_k

$$U = [u_0^T, \dots, u_{N-1}^T, v_0^T, \dots, v_{N-1}^T, \alpha_0^T, \dots, \alpha_{N-1}^T] \quad (4.59)$$

Dichos parámetros deben ser encontrados resolviendo la función $F(x_n, U) = 0$

$$F(x_n, U) = \begin{bmatrix} H_u(x_0, u_0, \alpha_0, v_0, \lambda) \\ H_\alpha(x_0, u_0, \alpha_0, v_0, \lambda) \\ G(x_0, u_0, \alpha_0) \\ \dots \\ H_u(x_{N-1}, u_{N-1}, \alpha_{N-1}, v_{N-1}, \lambda) \\ H_\alpha(x_{N-1}, u_{N-1}, \alpha_{N-1}, v_{N-1}, \lambda) \\ G(x_{N-1}, u_{N-1}, \alpha_{N-1}) \end{bmatrix} = 0 \quad (4.60)$$

4.7 MPC para un sistema de polimerización en emulsión.

El control predictivo (MPC) se ha realizado mediante la ayuda de Simulink en donde la variable controlada del sistema, al igual que en el caso del control PID, es la temperatura del reactor. La ventaja de realizar el control MPC radica en la manipulación simultánea de varias variables de entrada. Para el caso específico de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo las variables manipuladas fueron el flujo de fluido refrigerante y el flujo de monómero alimentado.

En la Figura 4-10 se presentan los perfiles de temperatura a tres diferentes puntos de operación, como se puede observar; el punto de consigna para los diferentes escenarios es alcanzado y el offset es reducido, lo que demuestra una buena adaptación de este método de control mediante el MPC. Estos resultados son obtenidos asegurando de igual manera las viscosidades y el contenido de sólidos para cada una de ellas.

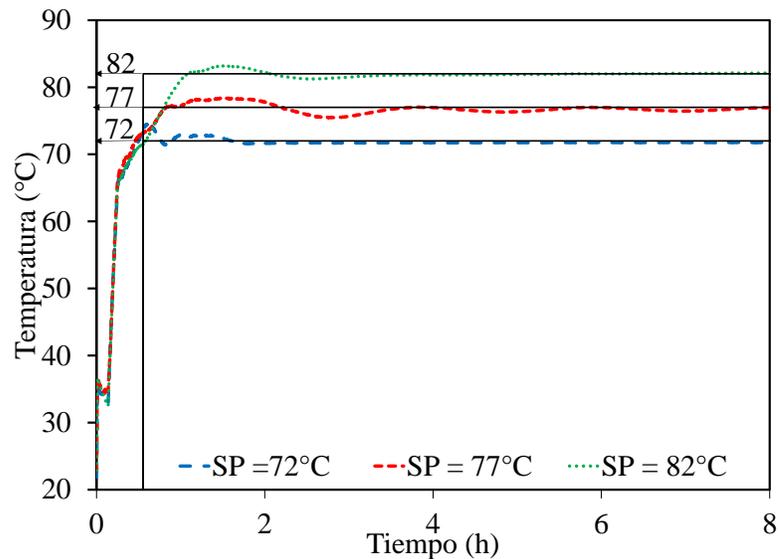


Figura 0-10. Perfil de temperatura reactor con control MPC.

El resultado obtenido en la Figura 4-10 como se había mencionado, depende del flujo de monómero y fluido de intercambio del sistema. La Figura 4-11 muestra los perfiles de las variables anteriormente indicadas. Es posible percibir que es mayor el aporte al cambio de la variable de control por parte del fluido de intercambio con respecto al monómero alimentado. Para el caso del flujo de intercambio, a medida que la temperatura de operación sea menor, la cantidad de fluido alimentado es mayor. Sin embargo, es posible observar que existe una mayor variación cuando el set point es menor, pues el flujo necesario es representado mediante una especie de “ruido”.

Los perfiles de la variable manipulada son drásticamente diferentes entre sí dependiendo del punto de consigna en el cual se pretende que el sistema de reacción se encuentre. Para el límite inferior, donde se presenta una mayor oscilación, el sistema predice que la temperatura no sólo va a estar debajo del punto de consigna, sino debajo de la restricción propia de operación, por lo cual reduce drásticamente el flujo alimentado. De la misma manera, cuando esta reducción de flujo se produce, el sistema predice que debido al calor de reacción la temperatura va a ser notoriamente mayor, aumentando así el flujo de agua en la chaqueta.

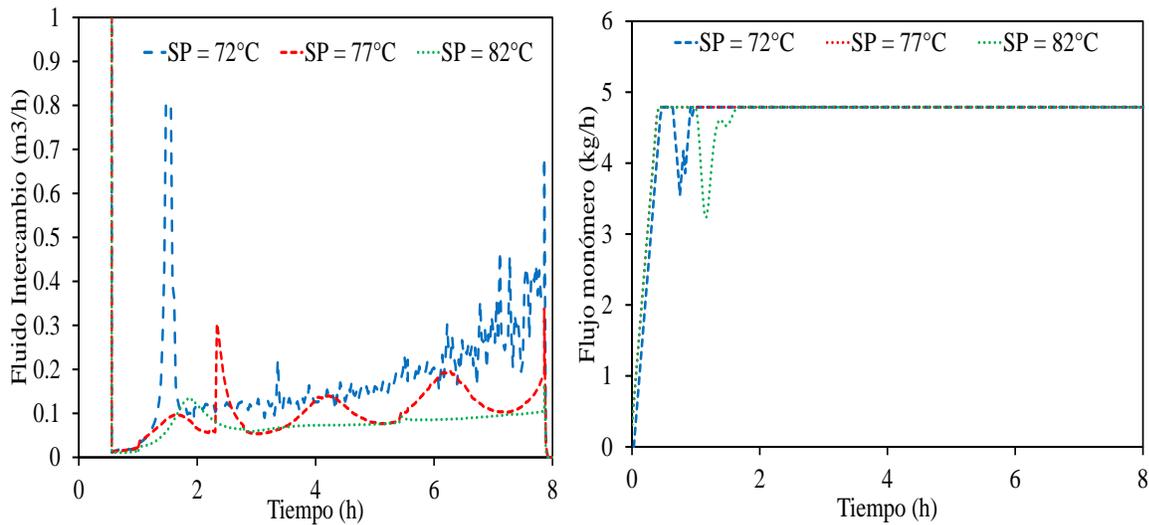


Figura 0-11. Flujo de fluido de enfriamiento (Izquierda) y Flujo de monómero (Derecha) mediante un controlador MPC.

Otro de los aspectos que puede causar la variación evidente del flujo alimentado al reactor, radica en la temperatura de alimentación del fluido a la chaqueta. Dicha temperatura para el caso del agua siempre es cercana a los 18°C, puesto que, así se mantiene dentro de la planta piloto de la Universidad Nacional de Colombia.

Adicionalmente, durante el cálculo del balance de energía del proceso, se requiere una temperatura baja del fluido en la chaqueta para retirar el calor eficientemente y mantener la especificación. Esto obligaría al sistema a reaccionar de dos maneras: reduciendo la temperatura de refrigerante o aumentando en exceso su flujo.

Por otra parte, como el reactor debe retirar un calor Q que es aproximadamente igual al producto del calor de reacción y a la velocidad de reacción, entonces:

$$Q \approx \Delta H_R r_{pol} \quad (4.61)$$

Y suponiendo que todo ese calor de la ecuación 4.61 es retenido por el agua a través de la chaqueta (CH) se tiene que:

$$\dot{m} = \frac{Q}{C_{pH_2O}(T_{CH} - T_{IN})} \quad (4.62)$$

Donde $T_{CH} = f(T_{Reactor})$, por lo cual, si se requiere una temperatura de alimentación cercana a los 19°C, el denominador sería pequeño, lo que justificaría la oscilación en la respuesta.

Este mismo resultado obtenido al trabajar en el rango mínimo de operación, puede lograrse si se realiza una perturbación en lazo cerrado, mediante la determinación de un nuevo estado de operación. En la Figura 4-12 se puede observar el cambio de la temperatura del reactor y del flujo del agua alimentada a través de la chaqueta. Un aspecto importante para tener en consideración es la rapidez de respuesta en el sistema ya que, logra alcanzar cualquier nuevo punto de consigna que se fije aproximadamente en media hora y una estabilidad completa en una hora. Para un proceso que es altamente exotérmico la velocidad de respuesta es apreciable, pues asegura maniobrabilidad al momento de cambiar de un estado a otro.

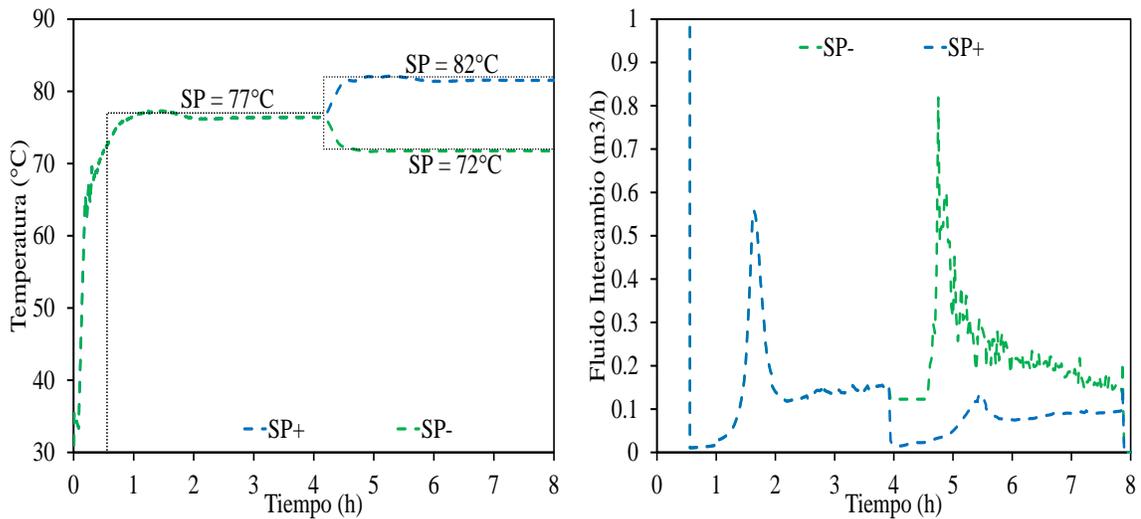


Figura 0-12. Temperatura del reactor (Izquierda) y Flujo de fluido de intercambio (Derecha) mediante un controlador MPC mediante un cambio de punto de operación

Cabe resaltar que cuando se sugiere reducir el valor actual de la temperatura para ajustarse al perfil óptimo, es necesario un cambio drástico de la variable manipulada de manera que la velocidad de respuesta en la variable de control sea la esperada.

Los resultados obtenidos permiten establecer y reforzar la importancia del uso de estrategias como MPC en sistemas altamente no lineales. Estas metodologías de control demuestran buena adaptabilidad y respuestas a la perturbación. Sus fortalezas radican en la capacidad de observar las condiciones de estado en un tiempo futuro discretizado por el diseñador.

La selección del tiempo de muestreo en donde el controlador realiza la predicción es fundamental para que la respuesta sea adecuada. Si el intervalo de cálculo es muy corto la condición de tiempo discreto se perdería y se convertiría en una determinación en tiempo continuo, lo que aumentaría la complejidad numérica del cálculo. Por otra parte, si la discretización del muestreo se hace en intervalos muy prolongados, la predicción a tiempo futuro podría aumentar su desviación, permitiendo cambios más drásticos derivados de una perturbación.

Para el caso específico de la polimerización en emulsión de vinil acetato en un reactor de 65 L, la discretización del tiempo se estableció en 100 segundos en función a dos escenarios: Primero, el tiempo prolongado de reacción y segundo, el tiempo normal de respuesta de una válvula de control para tuberías de diámetro menor a una pulgada, que puede alcanzar los 90 segundos.

4.8 Comparación de estrategias de control

Para concluir lo presentado en este capítulo, se realiza una comparación entre los resultados presentados en la sección 4.5 y 4.7, con el fin de observar las diferencias en las respuestas obtenidas tanto en un controlador PID como en un MPC. Si bien ambas estrategias han presentado un buen comportamiento frente a perturbaciones de cualquier variable de entrada, existen diferencias tanto en la magnitud del cambio, como en su offset.

La Figura 4-13 muestra la comparación de las estrategias MPC y PID para el perfil óptimo del capítulo anterior. Se puede establecer, para el caso del MPC que la etapa de calentamiento se realiza más rápido por lo que en un momento supera la condición de operación. No obstante, la respuesta del reactor para reducir la temperatura hasta la deseada es igual de rápida a la obtenida mediante el PID.

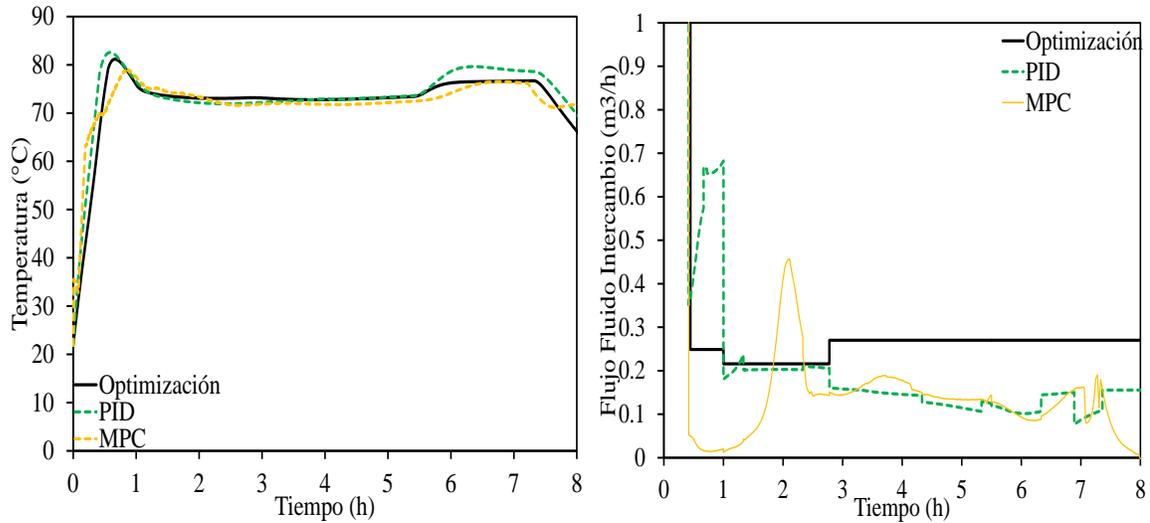


Figura 0-13. Comparación de respuestas de controladores MPC y PID y su adaptación al perfil óptimo.

Por otra parte, si se analiza el cambio del fluido de intercambio para diferentes condiciones de temperatura dentro del reactor, las diferencias entre estrategias de control son más evidentes. A diferencia del caso de PID, el MPC realiza un calentamiento más pronunciado hasta alcanzar la temperatura de reacción, este rápido aumento se debe a la disminución de fluido de enfriamiento en la primera hora de proceso, lo que permite un calentamiento exclusivo mediante el calor de polimerización.

Cabe resaltar que para el caso del MPC el sistema reduce su error en la etapa final de formación de polímero, contrario a lo que se presenta con el controlador PID. Esta respuesta puede deberse a dos factores: Primero, el tiempo de respuesta que hay entre un cambio de apertura de válvula hasta el instante que hay un cambio real en la variable de control. Segunda, debido a la sensibilidad paramétrica del sistema de reacción, por la cual un mínimo cambio del flujo de alimentación puede hacer que la energía retirada en ese instante de tiempo no sea suficiente para mantener el perfil de temperatura.

En este capítulo se trató el control de una reacción de polimerización en emulsión mediante dos estrategias PID y MPC. La primera realiza su actuación sobre una variable manipulada a partir del error que tiene la variable de control con respecto a una condición preestablecida. Mientras que el MPC determina la acción de la variable manipulada a través de una predicción en un tiempo futuro de la variable de control.

Para establecer los parámetros de un controlador PID es necesario conocer los puntos de estabilidad del proceso. Para ello, se buscaron las raíces imaginarias que hacen al sistema de reacción inestable. Basados en la ubicación de dichas raíces, se realizó la determinación de los parámetros PID, los cuales para un reactor de alimentación continua deben variar debido a la inexistencia de un estado estable, lo que permite una adaptación del sistema al momento del proceso.

Por la inexistencia de un estado estable se evalúa el desempeño de un control bajo un modelo predictivo, en donde se determina la acción de control de la variable manipulada a partir del modelo de proceso y su afectación en un tiempo futuro.

Se encontró una buena adaptación del sistema de polimerización a las estrategias de control tanto PID como MPC, siendo la de MPC la que mejor esboza el comportamiento óptimo de la temperatura obtenido en el capítulo 3. Sin embargo, el buen comportamiento de una estrategia tipo PID mantiene su vigencia en cualquier proceso, ya que tiene menor grado de complejidad para una implementación industrial, y en el caso específico de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo, esta estrategia genera un error aceptable, pues evita que el sistema se aleje de los puntos de operación.

CAPÍTULO 5.

VALIDACIÓN EXPERIMENTAL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN EN REACTOR PILOTO

La polimerización en emulsión es un proceso que exhibe una complejidad elevada, generada por la exotermicidad de la reacción, los fenómenos de transporte de sustancias entre las diferentes fases de reacción, el mecanismo de reacción y los cambios en la viscosidad de la mezcla reaccionante, entre otros. Todo esto hace que el estudio de este tipo de sistemas no pueda limitar su alcance a etapas meramente conceptuales; por el contrario, se requiere de un trabajo experimental y en condiciones cercanas a las industriales (nivel piloto) para poner en evidencia la complejidad del sistema y las múltiples interacciones fisicoquímicas que se presentan. El objetivo principal, es poder contrastar los resultados obtenidos vía simulación, a través de modelos matemáticos del sistema, en los que se plantean opciones de mejora y optimización de la operación.

En este capítulo se describe en detalle la validación experimental de la polimerización en emulsión de acetato de vinilo. Para ello, se adaptó un reactor a escala piloto en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia el cuál se operó de acuerdo con los resultados de simulación obtenidos previamente y con las condiciones de operación establecidas a partir de la experiencia de la compañía Preflex S.A.

El reactor cuenta con dos sistemas de alimentación, uno para el monómero y otro para el iniciador; un condensador para el retorno del monómero volatilizado, un sistema de agitación con variador de velocidad y un espacio de alimentación en la chaqueta para el agua y para el vapor, dependiendo de la etapa de reacción en la que se encuentre. De igual manera, se cuenta con un sistema de control adecuado a un PLC Siemens S7-1200

5.1 Especificaciones del Reactor de Polimerización a Escala Piloto

La Figura 5-1 muestra el diagrama del equipo instalado en la Universidad Nacional de Colombia. Este equipo está construido en acero inoxidable, cuenta con un volumen de 65 litros, representado en una altura efectiva de 60 cm y un diámetro interno de 40 cm, una chaqueta en la que se comparte en el mismo espacio el vapor y el agua que se alimenta. La chaqueta cuenta con dos entradas y dos

salidas de ½ pulgada en acero inoxidable. En la parte superior de alimentación entra el vapor el cual atraviesa la chaqueta hasta su salida en la trampa de vapor. El agua de enfriamiento accede al reactor desde la parte inferior de la chaqueta asegurando un tiempo de residencia. La alimentación de ambos fluidos de intercambio son regulados por válvulas Bellimo con un Cv de 0.3 para el vapor y de 4.6 para el agua alimentada. Se tienen dos termocuplas conectadas en el fondo del reactor, a una altura tal que alcance la mitad del volumen del recipiente.

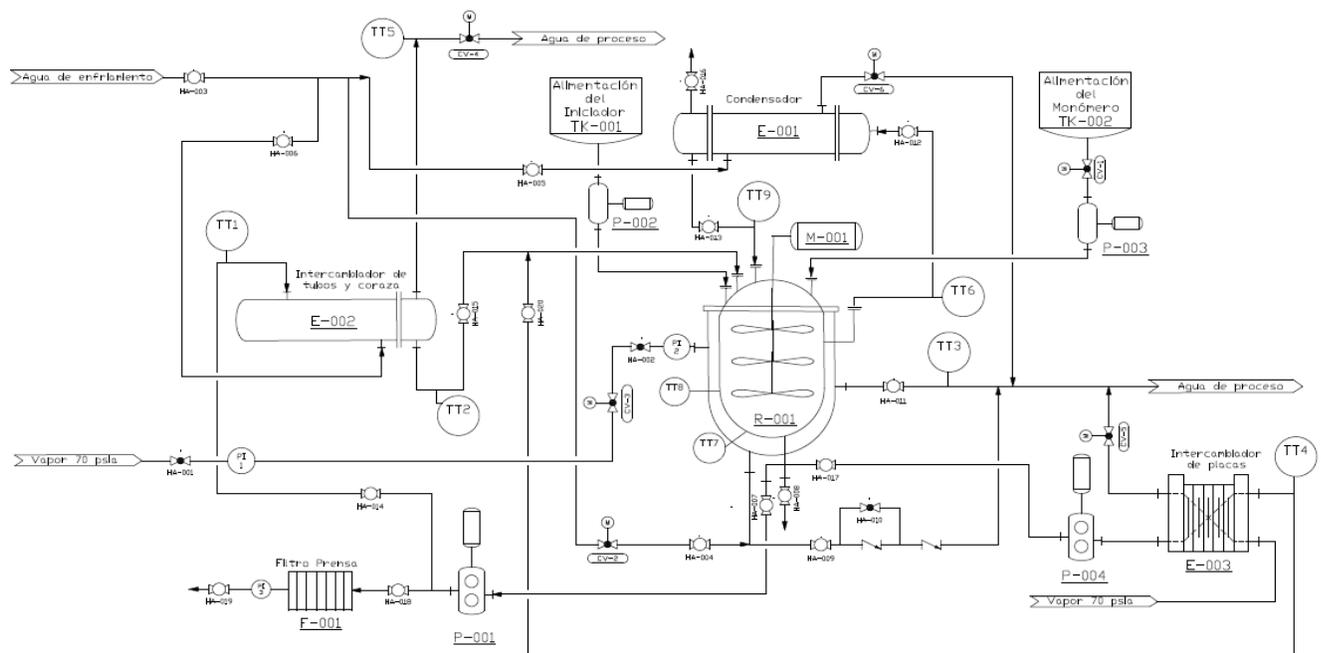


Figura 0-1. Reactor de polimerización escala piloto.

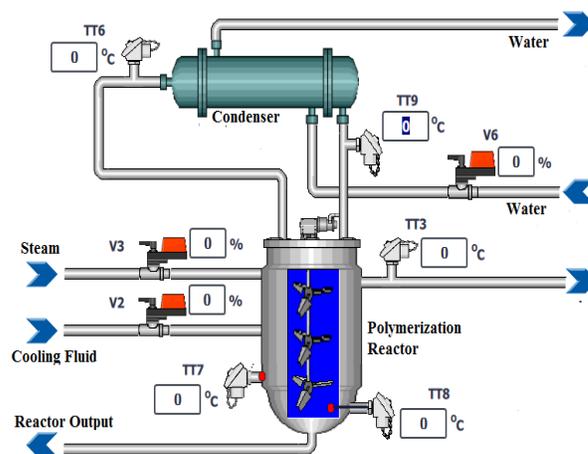


Figura 0-2. Interfaz del PLC adaptado al reactor.

Todas las terminaciones eléctricas están conectadas a un PLC marca Siemens S7 – 1200. En este equipo se realizó el control de temperatura del sistema de reacción, con registro de datos cada segundo. El monómero e iniciador fueron alimentados mediante una bomba de 30L/h con ajuste de potencia manual y una bomba de goteo de capacidad de 1L/h respectivamente.

De manera general, el equipo presenta seis válvulas de control: Una para el ingreso de vapor (**V-3**) y para la alimentación de agua de enfriamiento a la chaqueta del reactor (**V-2**), otra a la salida del condensador para el fluido de enfriamiento del monómero (**V-6**), otra en la salida del fluido de enfriamiento del intercambiador lateral (**V-4**). La (**V-1**) se encuentra a la salida del tanque de alimentación del monómero. Mientras (**V-5**) a la salida del fluido de servicio del intercambiador de placas. Por otro lado, la alimentación de vapor hacia la chaqueta del reactor cuenta con un manómetro antes y después de la válvula de control (**V-3**). Además, el sistema cuenta con nueve transmisores de temperatura que están conectados al sistema de control (PLC) los cuales transmiten la información correspondiente del proceso. La ubicación de la instrumentación y su respectiva asignación se encuentra el esquema del reactor.

La polimerización en emulsión en este reactor se realizó siempre, manteniendo las mismas condiciones y realizando el siguiente procedimiento:

- Previo al cargue del reactor se realiza el pesaje del coloide protector y la disolución de este en 95% del agua que va a ser alimentada. La disolución del polivinil alcohol es recomendable hacerla en frío, con buena agitación evitando la formación de grumos.
- Una vez disuelto se adiciona el bicarbonato de sodio, material conocido en los procesos de polimerización en emulsión como un agente de transferencia de cadena que evita el entrecruzamiento de las cadenas de polímero. De igual manera, es necesario adicionar el antiespumante, equivalente al 0.3% del cargue total.
- Agotados los pasos anteriores se realiza el cargue del reactor y se comienza el calentamiento. Se establece una temperatura objetivo de 85°C y se mantiene durante 15 minutos aproximadamente. Para iniciar el calentamiento, se debe asegurar que la válvula manual (**HA-11**) de salida de la chaqueta que se encuentre cerrada. La válvula manual (**HA-9**) de salida de la chaqueta ubicada en la parte inferior debe estar abierta. La válvula manual (**HA-4**) y de control (**V-2**) de entrada de la chaqueta se mantienen cerradas. La válvula manual (**HA-2**) de entrada del vapor debe estar abierta, la válvula (**HA-1**) se abre para el paso del vapor a todo el sistema y en el manómetro (**PI-1**) se observa la presión de entrada.

Finalmente, se abre la válvula de control de la entrada de vapor (**V-3**) la cual se debe activar en el PLC, mediante un porcentaje de apertura asignado.

- Una vez se alcanza la condición térmica se realiza un primer cargue de iniciador, el cual representa aproximadamente el 33% del total necesario para la polimerización. Esto se hace con el fin de generar los primeros radicales libres que permitan la polimerización.
- Se establece el punto de operación en 77°C y se comienza la alimentación simultánea tanto de monómero como de iniciador. Para permitir el ingreso de monómero, se debe asignar un porcentaje de apertura a la válvula de control (**V-1**). A la vez se selecciona la bomba del tanque de alimentación del monómero, es decir el equipo (**P-003**) en el panel de control con el fin de activarla y comenzar el proceso de alimentación al reactor. Además, es necesario alimentar el agua de enfriamiento al condensador (**E-001**). Se abre válvula manual (**HA-3**) (**HA-5**) y válvula de control (**V- 6**).
- Para iniciar el enfriamiento, se debe asegurar que la válvula manual (**HA-11**) de salida de la chaqueta esté abierta. La válvula manual (**HA-9**) de salida de la chaqueta esté cerrada. La válvula de control (**V-3**) y válvula manual (**HA-2**) de la entrada de vapor permanecen cerradas. La válvula manual (**HA-4**) se abre para asegurar la entrada de fluido a la chaqueta del reactor. Por último, la válvula manual (**HA-3**) se abre permitiendo la entrada de agua a todo el sistema. Finalmente, se abre la válvula de control (**V-2**) la cual se activa en el PLC, mediante un porcentaje de apertura asignado. Durante la reacción se debe mantener la temperatura constante, con un flujo de vapor y agua que es manipulado por las válvulas de control (**V-3**) y (**V-2**) respectivamente.
- La obtención de muestras para la determinación de propiedades se hace mediante la purga de la válvula de salida del reactor. Esto se ejecuta cada hora o 45 minutos dependiendo del tiempo total de reacción establecido. Para realizar la purga se detiene la alimentación del monómero e iniciador por aproximadamente 1 minuto. Para ello, se suspende en el PLC la bomba **P-003** y se establece manualmente un porcentaje de 0% a la válvula **V-1** de alimentación de vinil acetato
- Las muestras se desactivan con hidroquinona en relación 2:100 en masa con respecto al poli vinil acetato obtenido. Además, las muestras son colocadas en frío, aproximadamente 3°C, para asegurar completa desactivación de los posibles iniciadores presentes.
- Al momento de tomar la última muestra se da la reacción por finalizada. Se procede a enfriar la masa hasta una temperatura aproximada de 50-55°C y se continúa con el descargue del equipo.

5.2 Determinación de monómero remanente

En el capítulo de modelamiento (Capítulo 2), se presentaron los perfiles de monómero a través del tiempo, en donde se demostraba que, al finalizar la reacción, el vinil acetato alimentado al reactor se había consumido en su totalidad. Al garantizar el consumo total del monómero en el proceso de reacción, se asegura que lo invertido en dicha materia prima no se pierda, puesto que una acumulación de monómero sin reaccionar en el polímero ocasiona un material de menor tamaño, de menor contenido de sólidos y de menor viscosidad, convirtiéndolo en un material que no puede ser usado en los productos posteriores a los que está destinado.

La cuantificación del monómero residual se realizó mediante una determinación por cromatografía de gases en un equipo Perkin Elmer Clarus 500. Se utilizó metanol como estándar interno y cloruro de metileno como solvente (Miller & Lowry, 2014) (NIOSH, 1998). Las condiciones de operación del equipo se presentan a continuación:

Tabla 0-1. Condiciones de operación cromatógrafo de gases.

| <i>Parámetro</i> | <i>Especificación</i> |
|--------------------------------------|---|
| <i>Tipo de Columna</i> | Restek Stabilwax. Fase Polar Polietilenglicol |
| <i>Tiempo de duración del método</i> | 14.6 min |
| <i>Tipo de detector</i> | FID |
| <i>Volumen de inyección</i> | 1 μ L. |
| <i>Temperatura Inicial</i> | 35°C durante 2 minutos |
| <i>Rampa Calentamiento 1</i> | 15°C/min hasta 70°C, mantener 0 min |
| <i>Rampa Calentamiento 2</i> | 7°C/min hasta 135°C, mantener 1 min |

La calibración está representada en la figura 5-3. Se espera que el contenido de monómero cuantificado no sea mayor al 2% por muestra, puesto que para este tipo de polimerización en cadena por adición se espera un consumo constante de material hasta la formación del producto final (Sidhu, 1981) (Wilder & Engenwald, 2014).

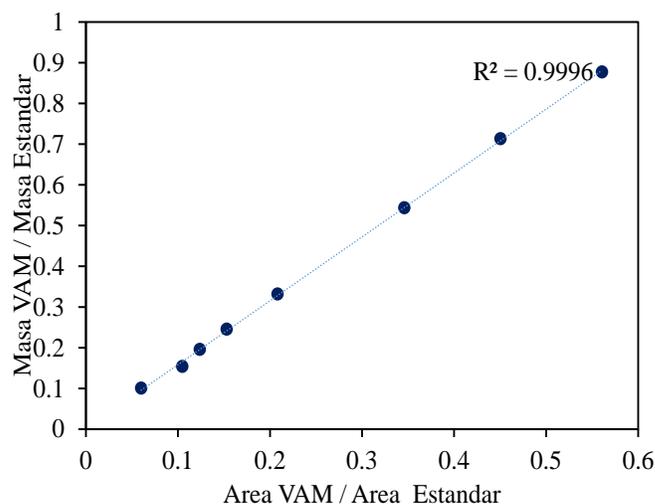


Figura 0-3. Curva de calibración cromatografía de gases para determinación de monómero remanente.

Todas las muestras que se trataron mediante cromatografía de gases fueron inhibidas mediante el uso de Hidroquinona, sustancia que atrapa los radicales libres

5.3 Determinación de viscosidad, contenido de sólidos y tamaño de partícula

En los capítulos anteriores se ha hecho énfasis en la importancia de mantener el contenido de sólidos y la viscosidad del polímero como determinantes de la calidad del producto. Por ello, se propuso realizar el seguimiento a dichas propiedades cada 45 minutos para el caso de la reacción bajo las condiciones de la optimización, y cada hora cuando la reacción toma 10 horas desde el momento de su calentamiento, hasta el descargue del equipo.

El seguimiento de estas propiedades se realizó basado en las normas técnicas colombianas NTC 5003 para el contenido de sólidos y NTC 2790 para la viscosidad (ICONTEC, 2010) (ICONTEC, 2010). La viscosidad fue determinada mediante un reómetro marca Bohlin Instruments con un plato de 40 mm con inclinación de 2°. Se realiza el seguimiento de estas propiedades, no solamente para asegurar las condiciones de punto final del material, sino para corroborar el modelo utilizado.

Por otra parte, y con el fin de complementar la caracterización del material, se estableció el tamaño de partícula en punto final comparando tanto el caso base en que la reacción dura un total de 10 horas y en un caso óptimo en que la reacción se ejecutó en 7.2 horas. La comparación de los resultados se

da, de acuerdo con la información otorgada por Preflex en el que un material polimérico de viscosidad entre 80-120 Pa·s debe tener un tamaño aproximado de 2200 nanómetros.

5.4 Lazos de control asociados

El equipo de reacción para la polimerización en emulsión de acetato de vinilo cuenta en total con 6 válvulas de control. La válvula **V-1** controla el flujo de monómero que se alimenta al reactor, la válvula **V-2** regula el ingreso de agua de enfriamiento para el control de temperatura del equipo, la válvula **V-3** ajusta la cantidad de vapor a través de la chaqueta para garantizar el calentamiento de la masa reaccionante, **V-4** es la válvula que controla la temperatura de salida del intercambiador lateral de tubos y coraza. La válvula **V-5** ayuda a regular el flujo de vapor hacia el intercambiador de placas y por último, la válvula **V-6** controla el flujo de agua a través del condensador, para así regular la cantidad de condensado que retorna al equipo de reacción.

Cada válvula de control está asociada a un transmisor. **V-1** está asociada a la diferencia de presión del recipiente a presión de almacenamiento de monómero. **V-2** regula su funcionamiento a partir del transmisor de temperatura **TT-7**, mientras que **TT-8** es modificado a partir de **V-3**. Las válvulas de control **V-4** y **V-5** están asociadas a los transmisores de temperatura **TT-2** y **TT-4**. Y **V-6** es manipulada a partir de la condición térmica del condensado medido en **TT-6**.

En los capítulos anteriores, se ha hecho especial énfasis en la importancia de la temperatura como variable de control, siendo esta la más importante y determinante en la calidad del proceso. Por lo cual, previo al inicio de los procesos de polimerización en emulsión en el Laboratorio de Ingeniería Química, se realizó una calibración de prueba del buen funcionamiento del sistema de calentamiento y enfriamiento de la unidad para polimerización. Este procedimiento se realizó llenando en su totalidad el tanque con agua, alimentando vapor a una presión de 20 psi y agua de enfriamiento a un flujo promedio de 1L/min. En este escenario se buscaba que el sistema respondiera de tal manera que mantuviera una temperatura de 77°C. Para ello se estableció un valor promedio de las ganancias del controlador y se fueron modificando hasta que se adaptara a este fluido en específico.

La figura 5-4 muestra una buena respuesta al mantener el error en $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$, una vez ha alcanzado la condición térmica requerida. Es importante resaltar que una vez se activa la válvula de control de vapor, el calentamiento del sistema de reacción es mucho más rápido que cuando se realiza el enfriamiento. Esto permite concluir que la presión de alimentación es muy alta, puesto que en una cantidad de masa con capacidad calorífica mayor se aumenta su temperatura más rápido de lo que se enfría.

Este aspecto podría ser notoriamente influenciado al momento de implementar el control en una polimerización en donde se genera calor, se aumenta la viscosidad de la masa interna y se reduce su capacidad de transmitir calor al exterior, causando así un calentamiento aún más pronunciado y un enfriamiento lento.

Tabla 0-2. Valores controladores PID sistema de calentamiento y enfriamiento reactor de polimerización.

| <i>Ganancia</i> | <i>Válvula vapor</i> | <i>Válvula agua</i> |
|------------------------------|----------------------|---------------------|
| <i>Proporcional (%AP/°C)</i> | 8 | 1.20 |
| <i>Integral (s)</i> | 8 | 11.3 |
| <i>Derivativa (s)</i> | 10 | 20 |

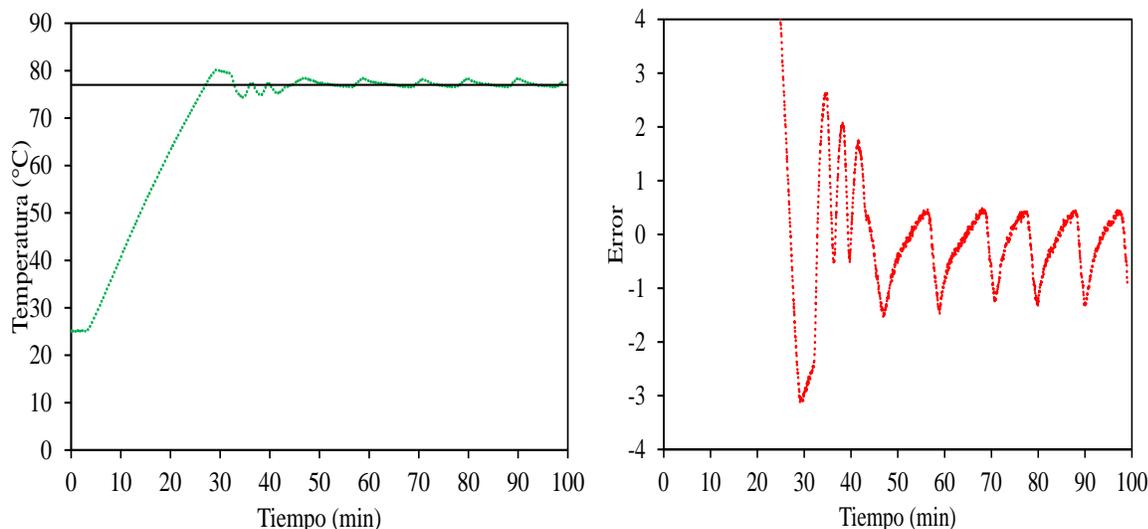


Figura 0-4. Respuesta sistema de control a una condición de operación de 77°C.

5.5 Validación experimental caso base de la polimerización en emulsión

Luego de haber asegurado el buen funcionamiento de las válvulas y respuestas de los controladores se efectuó en una primera instancia la polimerización tal y como se ejecuta en Preflex S.A con una duración total de 10 horas de reacción. Se realizó en una primera reacción, un polímero con una menor carga de monómero y por ende una menor cantidad de sólidos, el resultado aparece en la Figura 5-5 bajo etiquetas azules. Adicionalmente, se desarrolló una segunda polimerización en la

que se obtuvieran las verdaderas condiciones de punto final; el resultado bajo etiquetas verdes. La alimentación de monómero e iniciador se realizó cumpliendo con los perfiles presentados en la Figura 2-3. Las cargas totales de material fueron de máximo 30kg considerando la cantidad total disponible para experimentación. La tabla 5-3 muestra las cantidades totales de producto con sus respectivos porcentajes, estos fueron utilizados tanto para el caso base como para la validación de los perfiles óptimos de la sección

Tabla 0-3. Formulación de un polímero de acetato de vinilo.

| <i>Acetato de Polivinilo</i> | | |
|------------------------------|-------------|----------|
| <i>Material</i> | (kg) | % |
| <i>Agua</i> | 14,8 | 0.494649 |
| <i>Bicarbonato de Sodio</i> | 0,027 | 0.000914 |
| <i>Alcohol Baja</i> | 1,099 | 0.03665 |
| <i>Alcohol Alta</i> | 0,274 | 0.00914 |
| <i>Persulfato Sodio</i> | 0,052 | 0.001742 |
| <i>VAM</i> | 13,7 | 0.4569 |
| TOTAL | 30,0 | 1 |

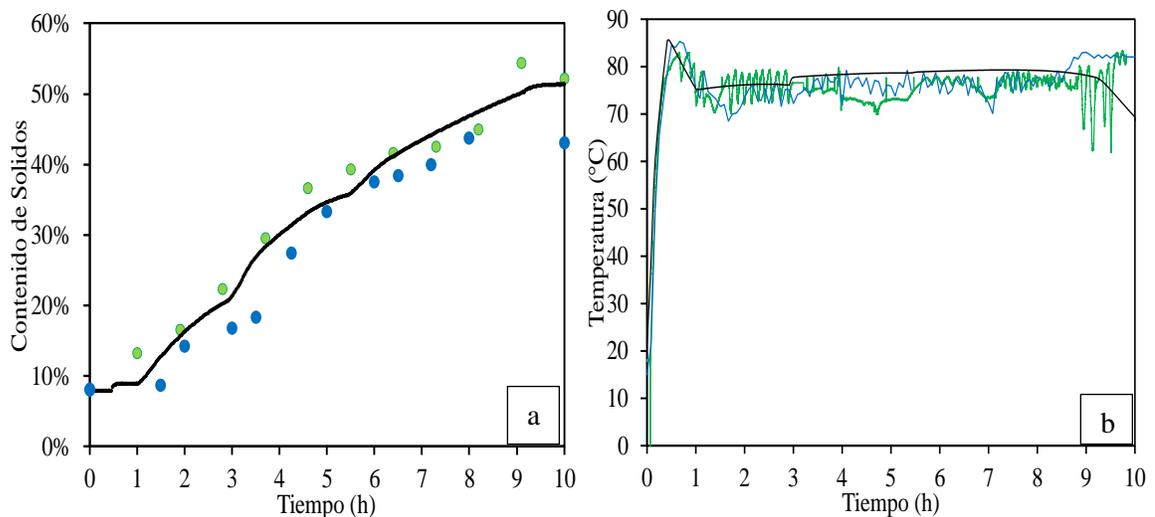


Figura 0-5. Porcentaje de sólidos, temperatura y viscosidad del proceso de polimerización en emulsión de vinil acetato caso base.

En la Figura 5-5 se observa cómo las propiedades medidas a través de las muestras de polímero tomadas del reactor, se ajustan al perfil de sólidos de una manera aceptable, no obstante, no se ajusta en su totalidad, lo que puede deberse a varios factores. El perfil marcado en azul, como se había comentado, se realizó con una carga menor de monómero e iniciador durante las 10 horas de

reacción, por lo cual es coherente que en cada punto tomado y analizado presenten un valor lejano al calculado. Por otro lado, para los puntos obtenidos con el cargue completo, el error entre puntos experimentales y modelo de reacción se reduce. Existen muestras como las obtenidas a la quinta, sexta y novena hora para las cuales la medición del contenido de sólidos presenta una diferencia mayor respecto al perfil óptimo, esto puede ser explicado basado en los perfiles de temperatura mostrados en la figura 5-5. b.

El perfil de temperatura muestra que existe una oscilación constante a través del tiempo con una desviación del punto establecido de operación en $\pm 4^{\circ}\text{C}$, contrario a lo mostrado en la sección anterior en donde el error era de $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$. Esta diferencia puede ser debido a que la sintonización experimental se realizó en una primera instancia con agua, y solo se estaban considerando como factores de variación de la temperatura el calor sensible del agua y la transferencia de calor desde la chaqueta. Sin embargo, al momento de realizar el proceso de polimerización existe una afectación por parte del calor de la reacción, lo que explicaría la constante oscilación de esta variable.

No obstante, teniendo en cuenta el argumento anterior, en el cuarto capítulo de este documento se realizó la determinación dinámica de los valores de las constantes proporcional, integral y derivativa, las cuales se adaptaban a los cambios en la velocidad de reacción y en la velocidad de alimentación de los reactivos (Figura 4-11). Por lo cual, en la próxima sección de validación experimental de los perfiles óptimos, se adecuaron las variaciones respectivas de las constantes del controlador de temperatura buscando suavizar su respuesta y mejorar así la controlabilidad del sistema

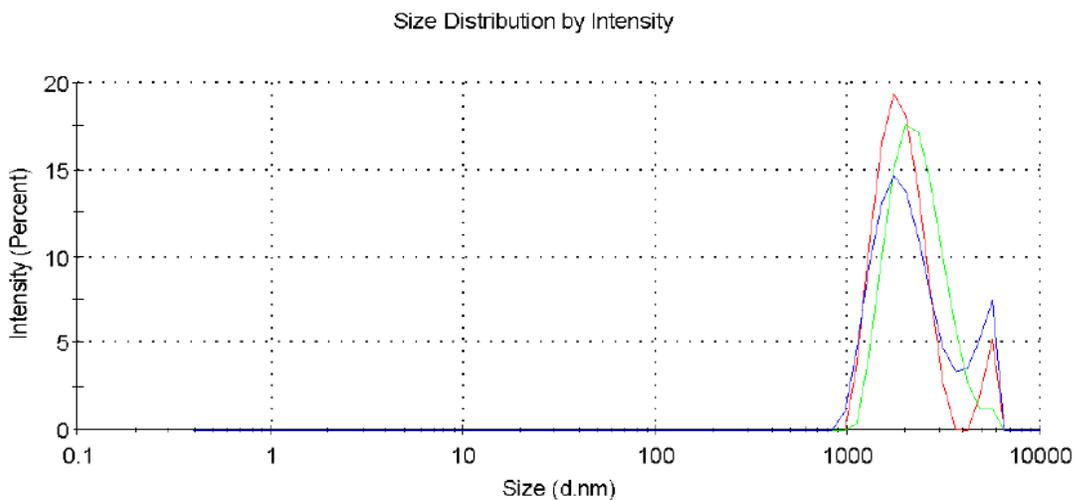


Figura 0-6. Distribución de tamaños por intensidad del polímero de vinil acetato caso base. Fuente: Reporte de datos Zetasizer Nano

Adicionalmente, se determinó el tamaño promedio de partícula de polímero. Esta medida se hizo junto con una muestra de producto otorgada por Preflex, permitiendo comparar el procedimiento de reacción realizado en la Universidad Nacional de Colombia, y así determinar si es adecuado y ajustado a lo realizado a escala industrial. La Figura 5-6 muestra la distribución de diámetros de partícula obtenidos de las muestras finales, medición que se hace por triplicado con el fin de asegurar reproducibilidad. Para esta estrategia de reacción se obtuvo un polímero con una distribución de tamaños desde 1000 nm hasta 6000 nm. El material muestra una intensidad mayor de 1850 – 2200 nm representando el 92,8% y una intensidad restante promedio 4800 – 5200 nm.

Para el caso de la muestra de acetato de polivinilo entregada por Preflex, se tiene una distribución total entre los 1000 y los 7000nm, muy similar a lo obtenido experimentalmente (Figura 5-7). Sin embargo, se puede observar una mayor uniformidad en la distribución en valores cercanos a los 2500 nm, y una intensidad menor para partículas de mayor tamaño. Este cambio notorio en la dispersidad del material puede deberse a la manera en que está construido cada reactor, puesto que si se retoma lo presentado en la Tabla 2-6 existen diferencias en las relaciones entre diámetro de reactor y diámetro de agitador para cada equipo. Para el caso industrial, es probable que exista una mejor agitación, lo que afectaría la distribución del material.

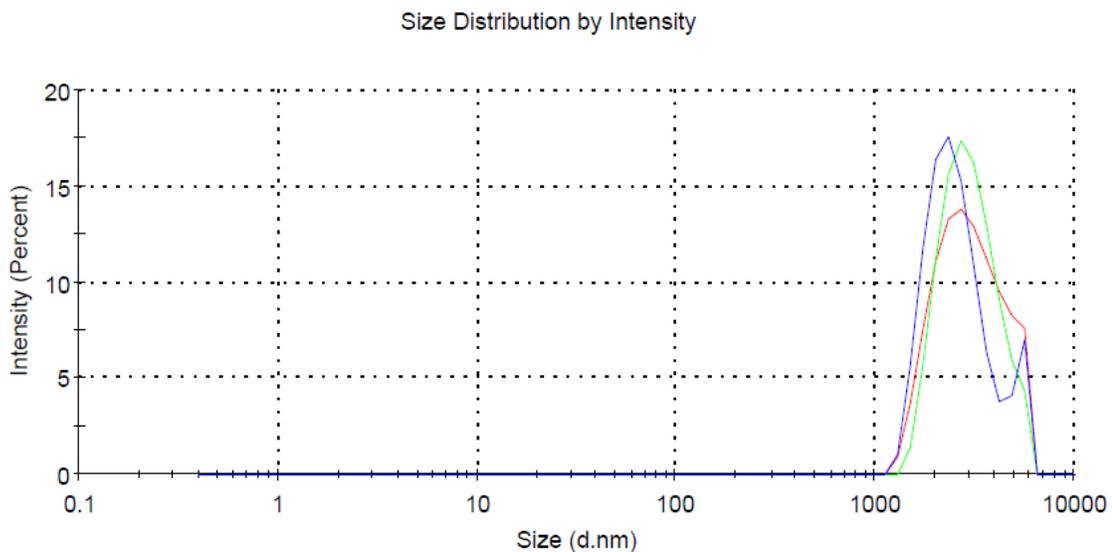


Figura 0-7. Distribución de tamaños por intensidad del polímero de vinil acetato caso base, datos otorgados por Preflex S.A. Fuente: Reporte de datos Zetasizer Nano

Por último, se hizo el cálculo de la energía consumida en el proceso de polimerización. Para ello, durante la toma de datos, se restringió el ingreso de agua o vapor en la chaqueta durante aproximadamente 1.5 minutos, lo que hace que el calor generado debido a la formación de nuevas

partículas de polímero o debido al crecimiento de la cadena, sea acumulado en el medio o absorbido por el monómero entrante, generando así, mayor cantidad de monómero vaporizado a ser condensado. Los puntos que se analizaron fueron los siguientes:

- TT3: Temperatura de salida del fluido de enfriamiento, proveniente del condensador
- TT6: Temperatura de entrada de los vapores de monómero, proveniente del reactor.
- TT9: Temperatura de retorno de los vapores de monómero, proveniente del condensador.

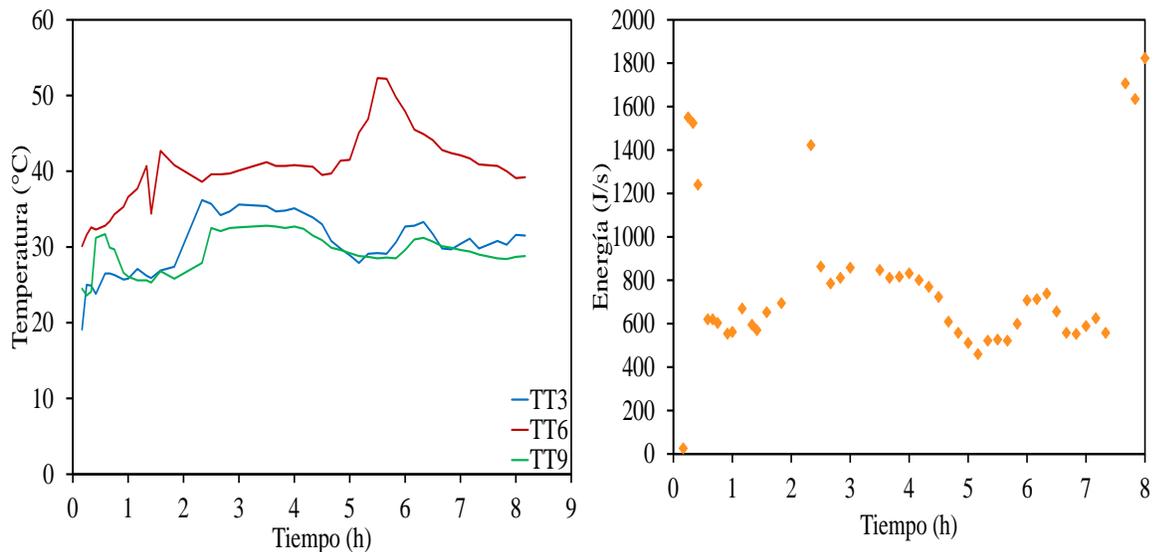


Figura 0-8. Perfiles de temperatura en condensador y energía consumida

Las temperaturas **TT-3** **TT-6** y **TT-9** fueron registradas en momentos de tiempo muy específico para realizar el balance de energía, cumpliendo el siguiente procedimiento:

- Cerrar las válvulas de control tanto **V-2** como **V-3** para evitar el ingreso de fluido de enfriamiento. A su vez, establecer el porcentaje de la válvula **V-1** en 0% y apagar la bomba **P-003** para evitar el ingreso de persulfato.
- El calor de reacción será concentrado y transmitido hacia el monómero no reaccionado, convirtiéndolo en vapor. Se registran las temperaturas de **TT-3** **TT-6** y **TT-9**.
- Para recuperar el calor del vapor del monómero se permite el paso del agua únicamente por el condensador, manteniendo la válvula de control en **V-6** 100%, y se registra el dato de flujo.

- Se realiza el balance de energía tal y como se muestra en la ecuación (4.45), para así determinar el calor recuperado.

En la figura 5-8 se puede observar que en promedio la temperatura registrada del vapor que entra al condensador mantiene un valor entre los 40-50°C, mientras que el retorno del condensado está a una temperatura media de 30°C. El calor recuperado por el agua se traduce en un promedio de 600W, lo cual puede ser considerado como 2200kJ/h, similar a lo presentado en la Figura 3.9. Esto permite confirmar que la suposición hecha en la experimentación, donde se asume que todo el calor de reacción será transferido hacia la carga del condensador, podría ser cierta, y que el calor que sale del reactor bajo este escenario por medios convectivos puede ser despreciado.

En conclusión y considerando el análisis y los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, específicamente en el capítulo dos de modelación, se puede decir que es posible realizar una adecuada predicción del comportamiento del sistema de polimerización, a partir de las suposiciones planteadas. Esto, permitiría extrapolar lo obtenido en esta sección hacia los resultados óptimos del tercer capítulo y así confirmar la factibilidad de reducir el tiempo de procesamiento.

5.6 Validación experimental de perfiles óptimos polimerización en emulsión

Luego de haber logrado emular el caso base para el proceso de polimerización de manera experimental tal y como fue presentado en la simulación, se realizó este proceso en búsqueda de comprobar los resultados obtenidos en el capítulo de optimización.

Recapitulando lo presentado en el capítulo 3 de este documento de tesis, se debe resaltar que a diferencia de lo presentado en la sección 5.6 se hace una alimentación únicamente una vez se ha finalizado el cargue de solvente y coloide protector. Por lo tanto se espera que desde el tiempo $t=0$ se presente polimerización reflejada en un aumento de contenido de sólidos. Por otra parte, no se espera un cambio considerable de la viscosidad en la primera hora de reacción, puesto que se ha demostrado numéricamente que la viscosidad no cambia sino hasta la 4 hora de procesamiento. La validación de la nueva estrategia de alimentación tanto de monómero como de iniciador se presenta ajustando los parámetros de los controladores de fluido de enfriamiento, tal y como se presentó en el capítulo inmediatamente anterior.

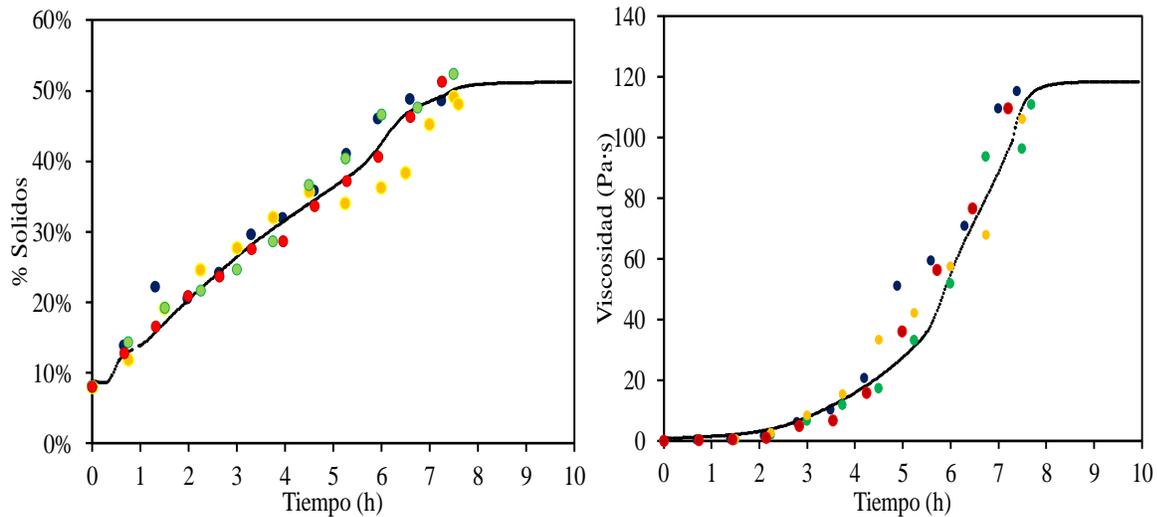


Figura 0-9. Resultados experimentales respecto a los perfiles óptimos. Perfiles de sólidos y viscosidad.

A escala piloto, la polimerización fue ejecutada teniendo en cuenta los perfiles óptimos de alimentación, alcanzando un total de 8 experimentaciones. Se seleccionaron los resultados, en los que se aseguró durante toda la etapa de reacción que las condiciones del reactor fueran las apropiadas para que existiera consistencia en los datos. Para la polimerización en emulsión, se consideran condiciones adecuadas cuando se cumple con:

- Velocidad de alimentación de monómero e iniciador de acuerdo a lo obtenido en el capítulo 3.
- Velocidad de agitación entre 90 y 120 rpm.
- Ausencia de fugas de monómero o vapores de agua debido a falla del material de sellado. Fugas de material afectan velocidad de reacción.
- Parámetros del controlador PID varían de acuerdo con los resultados del capítulo 4.

Con base en lo anterior, se seleccionaron 4 de los 8 resultados en donde estrictamente, se cumplieron todos los ítems enunciados. La Figura 5-9 muestra los perfiles de sólidos y viscosidad obtenidos, donde a diferencia de la sección 5.5, las muestras fueron tomadas cada 45 minutos, obteniendo como resultado unos perfiles compuestos con 10 puntos cada uno. Cabe resaltar que para cada uno de los resultados, existe una alta correlación de las propiedades medidas de las muestras con respecto a los perfiles calculados, adecuándose aproximadamente al 68.8% del perfil, traducido en las primeras 5 horas de procesamiento. Se puede observar también, que para ambas propiedades el modelo se ajusta

en su totalidad hasta que el material alcanza una viscosidad de 22 Pa·s y un contenido de sólidos de 33%, en aproximadamente 4 horas.

Posteriormente, el error asociado aumenta considerablemente, lo que puede deberse a varias razones:

1. Las muestras tomadas provienen de puntos de menor movilidad del reactor, por lo que existe una alta probabilidad de polimerización localizada, presentando gelación representada en la formación de grumos, los cuales son polímero de alto peso molecular y gran tamaño.
2. Los parámetros de la viscosidad C_0 , C_1 , C_2 , C_3 y C_4 , de la ecuación 2.37 no son los adecuados para sistemas de alta viscosidad, por lo cual, sería necesario realizar una nueva determinación basada en los resultados obtenidos.
3. La suposición realizada en el modelamiento no es completamente cierta, pues cuando existe consistencia de todas las propiedades del material dentro del equipo, todas las condiciones térmicas, másicas y de momentum, son las mismas en todo el volumen de reacción.

De las razones anteriormente presentadas, la primera y la tercera son complementarias porque si en este proceso de polimerización no existiese una homogeneidad en sus propiedades, y se evidenciaran perfiles dentro del reactor, existirán zonas del reactor donde el polímero mostrará altas viscosidades. Esto haría que las muestras extraídas del reactor ya no sean consideradas como propiedades globales sino como propiedades locales.

Una manera de comprobar esto, es con el perfil de temperatura del equipo, puesto que, si las suposiciones hechas son las adecuadas y si se aseguran los parámetros del controlador, la temperatura a través del tiempo debe ser similar a la obtenida mediante simulación. La Figura 5-10 muestra el perfil de temperatura de los cuatro escenarios seleccionados y es claro que al igual que en la sección 5.6, existe una evidente oscilación, intentando buscar el valor óptimo.

Esto refuerza la idea de una incompleta suposición de idealidad. Si bien la idea de mezcla perfecta se puede mantener para un escenario en el que la viscosidad no sea alta, la adaptabilidad no es completa cuando el polímero alcanza su tamaño deseado. Al tiempo que el material va creciendo, la difusividad de las partículas de monómero e iniciador va disminuyendo, impidiendo así un crecimiento parejo de todas las cadenas de material y por ende, existirán puntos de alta viscosidad y de baja viscosidad.

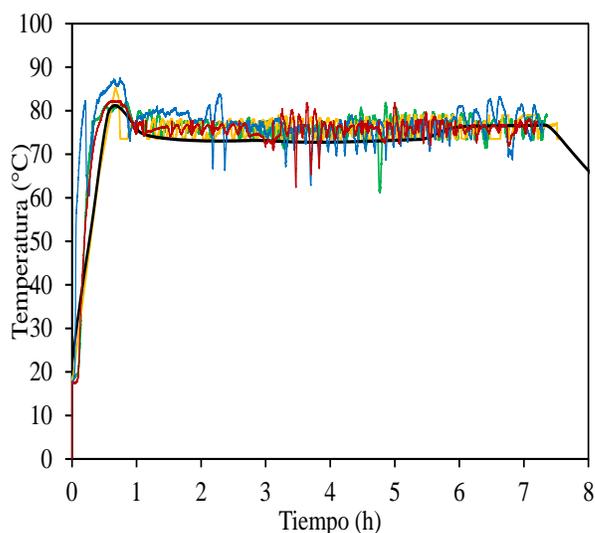


Figura 0-10. Temperatura de reacción de polimerización mediante perfiles óptimos de alimentación.

De igual manera, al disminuirse la velocidad de transporte de partículas hacia el medio de reacción, se presenta un fenómeno sobre la superficie de la emulsión, donde se impide el ingreso del monómero y se produce una acumulación momentánea, denominada “encharcamiento”.

Al generarse este encharcamiento y al estar el reactor a una temperatura mayor a la de evaporación de monómero, la cantidad de monómero evaporado dentro del sistema aumenta considerablemente, permitiendo un flujo de retorno mayor de monómero condensado a una baja temperatura, intensificando la oscilación de la temperatura dentro del reactor.

Este aspecto es más evidente a partir de la cuarta hora de reacción, donde se presenta una mayor oscilación, y una mayor variación en la viscosidad del material. Este comportamiento es indiscutible durante aproximadamente dos horas, en donde se asume una gran circulación de monómero entre el reactor y el condensador. Luego llega un punto en el que se equilibra la cantidad de polímero producido con respecto a la cantidad de monómero recirculado, reduciendo esa oscilación en las etapas finales del proceso.

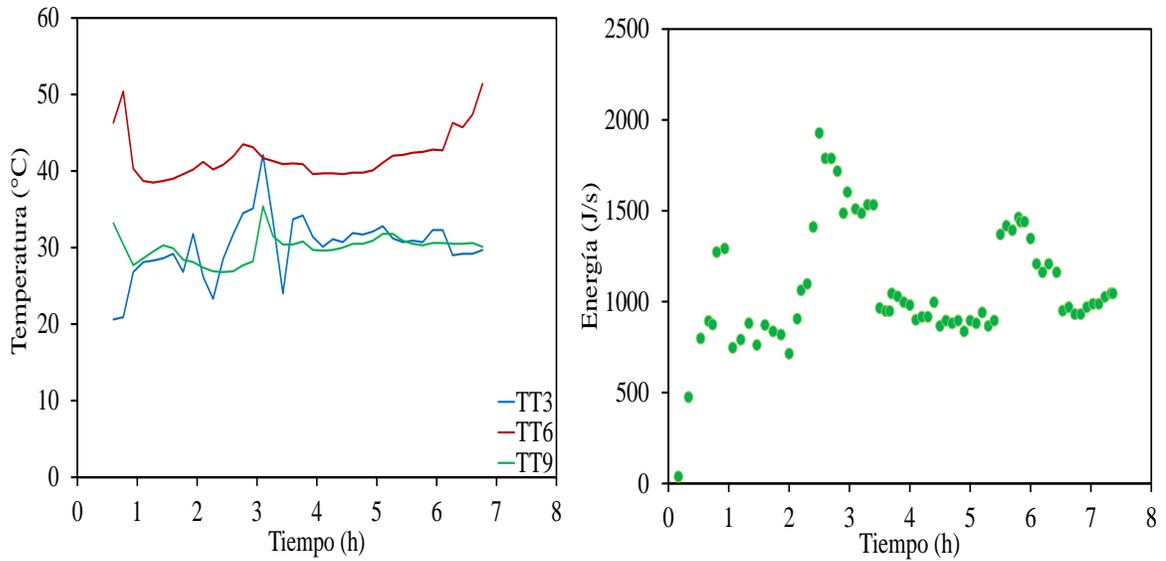


Figura 0-11. Perfiles de temperatura en condensador y balance de energía caso óptimo.

Al clarificar que existe una oscilación debido a las posibles desviaciones de la modelación y al encharcamiento dentro del reactor, se realizó el balance de energía del sistema, buscando comprobar que el gasto total concuerde con lo obtenido en la etapa de optimización. La figura 5-11 muestra que el consumo en promedio es cercano a los 1000W, lo que representa un 17% más de lo presupuestado en el capítulo tres. Sin embargo, basados en todo lo discutido en esta sección, dicho aumento es coherente con la fenomenología de la reacción, puesto que, al existir oscilación en la temperatura, el sistema al tratar de auto regularse, consume más vapor del presupuestado. Por otro lado, se está consumiendo más energía para la vaporización de monómero que no está ingresando a la masa de reacción, sino que está recirculándose repetidas veces por el condensador.

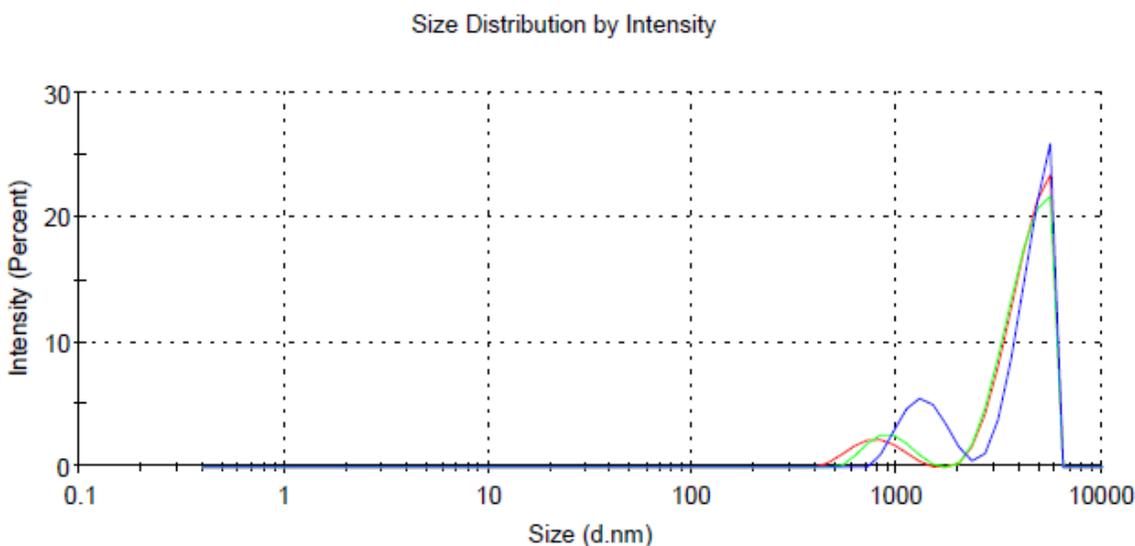


Figura 0-12. Distribución de tamaño de partícula en tiempo final, mediante alimentación óptima de reactivos. Fuente: Reporte de datos Zetasizer Nano

Por último, al igual que en la sección anterior, se realizó la determinación de tamaño de partícula de material con el fin de observar los posibles cambios que se puedan obtener con respecto al caso base y su cercanía al material realizado en la empresa. La figura 5-12 muestra la distribución de pesos moleculares en tiempo final del proceso de polimerización. Se observa que a diferencia de lo mostrado en la figura 5-8, existe un porcentaje de moléculas de mayor tamaño, aumentando el tamaño promedio a aproximadamente 2800nm. Según lo encontrado en las muestras de este material, el polímero tiene moléculas de entre 1500-2400 nm con una intensidad de 14%, mientras que moléculas más grandes están entre 4800-5200 nm con una intensidad de 86%.

Si bien este resultado no es similar a lo obtenido en el escenario anterior y a lo presentado por la empresa, es coherente con respecto a cómo la reacción fue llevada. Al aumentar la velocidad de alimentación de reactivos, aumenta la posibilidad de contacto entre moléculas, lo que a su vez aumenta la probabilidad de obtener moléculas más grandes. De igual manera, puntos muertos o de contacto de pared donde la temperatura superficial es mayor, son puntos donde el crecimiento del polímero es más fácil y donde se puede dar la gelación del material. Por lo cual, si bien es importante reducir el tiempo de reacción con el fin de evitar gelación y puntos con polímero solidificado, es necesario para el caso particular del reactor de la Universidad Nacional de Colombia, aumentar la relación del diámetro del reactor y el diámetro de agitador, asegurando la movilidad en las paredes.

CAPITULO 6

Conclusiones y recomendaciones

a. Conclusiones

Este trabajo estuvo enfatizado en el análisis del proceso de producción de un polímero base agua como el acetato de polivinilo. En una primera instancia, se realizó un acercamiento teórico del sistema en donde se establecieron los parámetros, variables y ecuaciones que definen el comportamiento normal de una de polimerización en emulsión. Basados en este conocimiento, se modeló y simuló la reacción de acuerdo con recomendaciones y experiencias industriales. El modelo de reacción estuvo compuesto por 3 ecuaciones base: Un balance de masa, un balance de energía del volumen de reacción y un balance de energía en la chaqueta del reactor. Además, se realizó el cálculo del coeficiente global de transferencia de calor a partir de la determinación de Nusselt, y se comparó el resultado de acuerdo con lo expuesto por otros autores.

Esta polimerización en emulsión fue modelada tanto en escala industrial como en escala piloto, donde se constituyeron los factores que diferencian cada escenario y se obtuvieron distintas respuestas, dadas las geometrías de cada reactor modelado. Resultado de esta simulación se obtuvieron perfiles tanto de temperatura, como de contenido de sólidos y viscosidad, siendo estas variables las de mayor interés a nivel industrial. En dichos perfiles se comprobó que las suposiciones establecidas en cada modelo permitieron generar una respuesta cercana a la realidad, asegurando las propiedades fisicoquímicas del producto.

Posteriormente, se analizaron diferentes variables independientes del sistema y se determinó el impacto que cada una tiene sobre él. A partir de ello, se planteó una optimización dinámica basada en un modelo denominado como control óptimo, estrategia de optimización ampliamente usada para sistemas por semilotes y compuesta por varios subproblemas dependientes entre sí, donde el punto de cálculo final de una sección es el punto inicial de la siguiente. Adicionalmente, en esta etapa del proyecto se estableció como función objetivo el tiempo total de reacción y se relacionó dicha función a distintas restricciones del proceso. Como variables de optimización fueron definidos: el flujo de monómero, el flujo de iniciador y el flujo de fluido refrigerante a través de la chaqueta, los cuales eran manipulados en cada subproblema, para así reducir el tiempo total de procesamiento.

Al igual que en la etapa de modelamiento y simulación, la optimización fue analizada tanto para un reactor industrial como para un reactor a escala piloto. Sin embargo, se introdujo como variable de estudio el tipo de refrigerante usado en la chaqueta y se dividió el estudio en dos escenarios adicionales señalados como Caso 1 y Caso 2. En el caso 1 el fluido refrigerante es el agua, mientras que en el caso 2 el enfriamiento se hizo con una mezcla de agua y etilenglicol.

Como resultado de este análisis de optimización, se obtuvo una reducción máxima del tiempo de reacción del 38% para el caso de un reactor piloto y un 29% para el caso de un reactor a escala industrial. No obstante, se obtuvieron diferencias de calidad del producto, manteniéndose en el límite inferior de la restricción para el caso de la viscosidad. Se encontró que la viscosidad y el contenido de sólidos del material están estrictamente relacionados con la velocidad de alimentación del iniciador, siendo esta la sustancia controlante del crecimiento de las cadenas de polímero.

De estos cuatro contextos estudiados, se seleccionó el modelo de reacción a escala piloto usando agua como refrigerante en la chaqueta para analizar la controlabilidad del proceso y para su posterior validación experimental en el laboratorio de ingeniería química de la Universidad Nacional de Colombia.

El análisis de control fue realizado en tiempo discreto y estuvo dividido en varias etapas. En una primera etapa, se comprobaron las funciones de transferencia que se adaptaran al modelo de reacción, considerando la temperatura del reactor como la variable principal de control. A partir de ellas, se calcularon las constantes proporcional, integral y derivativa que mejor se adaptan a la polimerización y que permiten mantener las restricciones de operación. Cabe resaltar, que al tratarse de un sistema por semilotes, las constantes de control son dinámicas y varían dependiendo de la etapa de reacción en la que se encuentre. Se demostró que mediante un control PID dinámico es posible mantener la temperatura del equipo en los valores obtenidos mediante la optimización dinámica.

Por otro lado, se realizó el mismo análisis de control a partir del uso de una estrategia predictiva como es el control predictivo basado en modelo MPC. Al igual que en el caso del control PID, se logró una buena adaptación de la estrategia a los resultados obtenidos mediante la optimización dinámica. No obstante, presentó diferencias respecto a la cantidad alimentada de fluido de enfriamiento en la chaqueta.

Por último, se realizó la validación experimental de todo lo expuesto anteriormente en la planta piloto de la Universidad Nacional de Colombia. Para ello, se adaptó un reactor a las necesidades del sistema mediante un PLC Siemens S7- 1200. Se construyó un recipiente para el almacenamiento del iniciador y se instaló una bomba de goteo para su alimentación constante. Con este montaje se validaron los perfiles de temperatura, viscosidad y contenido de sólidos, a partir del muestreo de polímero en distintos instantes de tiempo.

Por un lado, fue posible probar la adaptación de los perfiles de sólidos y viscosidad tanto del caso base como del proceso optimizado. Por otro lado, se comprobó que existe una diferencia notable entre lo calculado y lo comprobado experimentalmente para el caso de la temperatura del equipo, ya que se evidenció una continua oscilación en la temperatura debido a la respuesta de las válvulas de control.

Esta oscilación en la variable de control fue considerada como consecuencia de las suposiciones hechas inicialmente en este proyecto, donde se omitieron los aportes de los fenómenos de transferencia de masa, reflejados en la ausencia de gradientes dentro del equipo. Al presentarse dichos gradientes las propiedades determinadas experimentalmente podrían ser consideradas como propiedades locales y no como propiedades globales, situación que genera una incertidumbre sobre lo modelado. No obstante, se considera que la diferencia en la respuesta puede mejorarse si se adaptaran las constantes dinámicas del control al modelo de reacción que considera los gradientes de calor y masa.

b. Recomendaciones

De acuerdo con lo presentado en este proyecto se considera que este análisis podría ser el punto de partida de un proyecto más riguroso en el conocimiento de reacciones de polimerización. Por lo cual, como trabajo a futuro se propone:

- Determinar experimentalmente los coeficientes globales de transferencia de calor del acetato de polivinilo, validando así lo obtenido en este documento.
- Generar un modelo de reacción de polimerización en emulsión de vinil acetato mediante CFD, considerando balances de materia y energía dadas las deformaciones del polímero por el efecto de la agitación y el calentamiento.
- Determinar las constantes de control que se adapten al sistema de reacción modelado en el punto anterior y validarlo experimentalmente para comprobar la hipótesis del comportamiento oscilatorio de la temperatura, presentado en este documento.

- Ampliar el espectro de análisis a otros productos de polimerización. Por ejemplo, actualmente están siendo comercializados polímeros denominados “híbridos” en donde se combina un polímero base epóxica con otra base acrílica, de rápido curado y alta resistencia al cizallamiento.

BIBLIOGRAFÍA

- Aalto University. (15 de Mayo de 2018). Discrete-time approximations of continuous controllers; discrete PID controller. Helsinki, Finlandia: School of Electrical Engineering, Aalto University.
- Altınten A., Karakurt S., Erdogan S., Alpbaz M.. (2010). Application of self tuning PID with genetic algorithm to a semi-batch polystyrene reactor. *Indian Journal of Chemical Technology*, 356-365.
- Antolines, J. D. (2007). *Análisis de sistemas dinámicos y control PID*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional Francisco Jose de Caldas.
- Arbeláez, Nathalia Cecilia. (2011). *Modelamiento, Simulación y Propuesta de un esquema de control regulatorio de un reactor semibatch para la producción de poli vinil acetato*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Araújo P.H.H., Giudici R.. (2003). Optimization of semicontinuous emulsion polymerization reactions by IDP procedure with variable time intervals. *Computers and Chemical Engineering*, 27, 1345-1360.
- Arora S., Gesthuisen R., Engel S.. (2007). Model based operation of emulsion polymerization reactors with evaporative cooling: Application to vinyl acetate homopolymerization. *Computers and Chemical Engineering*, 552-564.
- Baird D.G., Collias D. I. (2014). *Polymer Process Design: Principles and Design*. New Jersey: John Wiley and Sons.
- Ballard M. J., Gilbert R. G., Napper D. H. (1981). *Improved Methods for Solving The Smith-Ewart Equations in the Steady State*. Sydney: The University of Sydney, Departments of Theoretical and Physical Chemistry.
- Bengough, W., Thomson, R. (1959). A dilatometric method of measuring the heats of radiation-induced reactions. Part 2.- The heat of photochemical addition of bromotrichloromethane to vinyl acetate. *Trans. Faraday Soc.*, 268-271.
- Benoit C. Chachuat. (2006). *Nonlinear and Dynamic Optimization. From theory to practice*. Laussane, Suiza: École Polytechnique Fédérale de Laussane.

- Bonham J. A., Faers M. A., Van Dijneveldt J. S.. (2014). Non-aqueous gel particles: Synthesis, properties and applications. Royal Society of Chemistry, 9384-9398.
- Brandrup J., Immergut E. H. , Grulke E. A.. (1999). *Polymer Handbook*. New York: John Wiley and Sons.
- Bruyn, H. d. (1999). *The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetat*. Sydney: The University of Sydney.
- Callister W. D., (2007). *Materials Science and Engineering an Introduction*. Utah: John Wiley and Sons.
- Camacho E. F., Bordons Alba C.. (1999). *Model Predictive Control*. Great Britain: Springer.
- Capek I., J. B. (1984). Emulsion Polymerization of Butyl Acrilate. *Chemicke Zvesti Journal*, 803-822.
- Chen S-A, Wu K-W. (1990). Emulsion Polymerization: Determination of the average number of free radicals per particle by use of the number of average volume of the particles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 10, 2857-2866.
- Chen T., C. M. (1998). Effect of Solids Concentration on Polymer Adsorption and Conformation. *Water Soluble Polymers*, New York.
- Chern, C. (2003). Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, 443-486.
- Chern C-S.. (2008). Principles and Applications of Emulsion Polymerization. New Jersey: John Wiley and Sons.
- Chylla R.W., Randall Haase D. (1993). Temperature Control of Semibatch Polimerization Reactors. *Computer Chemical Engineering*, 257-264.
- CNBC. (22 de February de 2016). Global Emulsion Polymers Market Set for Explosive Growth, to Reach Around USD 43.0 Billion by 2020, Growing at 6.0% CAGR. *Consumer News and Bussiness Channel* .
- Denn, M. M. (2008). *Polymer Melt Processing. FOUNDATIONS IN FLUID MECHANICS AND HEAT TRANSFER*. New York, USA: Cambridge University Press.

- Dettmer - Wilder K., Engewald W.. (2014). Practical Gas Chromatography. A Comprehensive Reference. Leipzig, Germany: Springer.
- Diez, P. F. (2010). *Ingeniería Térmica y de Fluidos*. Santander, España: Redsauce Engineering Services.
- Dobos L., J. A. (2009). Application of non-linear dynamic optimization in advanced process control of product grade transitions of polymerization processes . *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 559-565.
- Dunn A.S., Taylor P.A.. (1964). *The Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Solution Initiated by Potassium Persulfate at 60°C* . Manchester, England: Wiley, The Manchester College of Science and Technology.
- Dünnebier G., van Hessem D., Kadam J. V., Klatt K.U., Schlegel M.. (2005). Optimization and Control of Polymerization Processes. *Chemical Engineering and Technology*, 28, 575 - 580.
- Echevarría A., Leiza J. R., de la Cal J.C., Asua J. M. (1998). Molecular Weight Distribution Control in Emulsion Polymerization. *AiChe Journal* , Volume 44, Numer 7.
- Elgood B. G., Gulbekian E. V. (1973). The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate by Redox Initiation. *British Polymer Journal*, 249-258.
- Engeskaung R., E. T. (2005). Wall Heat Transfer in Stirred Tank Reactors. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 4949-4958.
- Friis, N. (1973). *A kinetic Study of the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*. Copenhagen: Technical University of Denmark, Forskningscenter Risø, Roskilde.
- Garibay Jiménez R.. (1997). La Transformada Z. Mayo 2018, de Departamento de Control y Robótica: Universidad Nacional Autónoma de México Sitio web: http://dctrl.fi-b.unam.mx/ricardo/Transformada%20Z/La%20Transformada%20Z_corregido.pdf
- Gentric C., Pla F., Latifi M. A., Corriou J. P.. (1999). Optimization and non-linear control of a batch emulsion polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 75, 31 - 46.
- Ghosh P.. (2006). *Fundamentals of Polymer Science* . Haltu, Kolkata.
- Gil, I. D. (2014). *Modelamiento, simulación, optimización y control de un proceso semibatch de polimerización en emulsión*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.

- Gil I. D., Vargas J. C., Corriou J.P (2014). Nonlinear Geometric Temperature Control of a Vinyl Acetate Emulsion Polymerization Reactor. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 7397-7408.
- Goto A., Fukuda T. (1997). Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 4272-4277.
- Gulbekian, E. V. (1968). The Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Factors Controlling Particle Surface Area and Rate of Polymerization. *Journal of Polymer Science*, 2265-2280.
- Gustin J. L., Laganier F.. (1998). Understanding Vinyl Acetate Polymerization Accidents. ICHIME Symposium Series N° 44, 1, 387-403.
- Gut, J. M., Jorge A.W. (2003). Modeling of plate heat exchangers with generalized configurations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2571-2587.
- (HERA) . (2005). *Hydrogen Peroxide MSDS / Technical Data Sheet*. Brusels, Belgium: Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaning products.
- Heuts J. P., Russell G. T., Smith G. B. (2007). *Further Effects of Chain-Length-Dependent Reactivities on Radical Polymerization Kinetics*. Eindhoven: Eindhoven University of Technology.
- Hinderer K., Rieder U., Stieglitz M.. (2010). *Dynamic Optimization. Deterministic and Stochastic Models*. Karlsruhe, Germany: Springer.
- Hirmajer T., Fikar M., Canto E. B., Banga J. R. (2008). Application of a control vector parametrization method using an intern point algorithm. *International Conference of Signal Processing, Pattern Recognition and Applications*, 122-127.
- Hoppe, R. H. (2006). *Chapter 4 Sequential Quadratic Programming*. Houston, Texas: University of Houston.
- Hoppe, R. H. (2006). *Optimization Theory*. Houston, Texas: Department of Mathematics, University of Houston.
- Hvala N., F. A. (2011). Modelling, simulation and control of an industrial, semi-batch, emulsion-polymerization reactor. *Comp. Chem. Eng*, 2066-2080.
- ICONTEC. (2010). *Norma Técnica Colombiana NTC 2790. ADHESIVOS. MÉTODOS DE ENSAYO PARA DETERMINAR LA VISCOSIDAD*. Bogotá, Colombia : ICONTEC.
- ICONTEC. (2010). *Norma Técnica Colombiana NTC 5003: ADHESIVOS. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE SÓLIDOS CONVENCIONAL Y DEL*

CONTENIDO DE SÓLIDOS A MASA CONSTANTE. Bogotá, Colombia :
ICONTEC.

- IHS Markit. (08 de Noviembre de 2016). *IHS* . Obtenido de
<https://www.ihs.com/products/polyvinyl-acetate-chemical-economics-handbook.html>.
- Immergut E. H., Mark H. F. (1965). Principles of Plasticization. *Advances in Chemistry; American Chemical Society*.
- Incropera F. P., DeWitt D. P. (2011). *Introduction to Heat Transfer*. Jefferson City: Jhon Wiley and Sons.
- ISIS STEAM. (20 de Octubre de 2017). Obtenido de
<http://www.isissteam.com/downloads/heat-transfer.pdf>.
- Janiszowski, K. B. (1998). Modification and the Tustin Approximation. *IEEE TRANSACTIONS ON AUTOMATIC CONTROL*, 1313-1316.
- Jiang S., Yang W.. (1989). Dynamic Optimization of Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate- An Orthogonal Polynomial Initiator Policy. . *Chemical Engineering Science*, 515-528.
- Kayashi S., Iwase K., Hoho N.. (1972). Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in the presence of Poly(Vinyl) alcohol as emulsifier. *Polymer Journal*, 226-233.
- Kemmere M. F., A. D. (2000). Heat Transfer of Batch Emulsion Polymerization. *Polymer Reaction Engineering*, 271-297.
- Kern, D. Q. (1999). *Process Heat Transfer*. New York: McGraw Hill.
- Kiparissides, C. (1996). Polymerization Reactor Modelling: A Review of Recent Developments and Future Directions. *Chemical Engineering Science*, 1637-1659.
- Krishna R., Wesselingh J.A. (1997). The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52, 861-911.
- Lee C., Chen R.. (2015). Optimal Self-Tuning PID Controller Based on Low Power Consumption for a Server Fan Cooling System. *Sensors*, 11685-11700.
- Legros V.. (10-11 de Julio de 2017). *Adhesives*. (A. I. Chemistry, Intérprete) Capital Markets Day 2017.
- Lehrer, I. H. (1970). Jacket-Side Nusselt Number. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, Vol 9, No 4.
- Li B. G., Brooks B.W.. (1993). Prediction of the Average Number of Radicals per Particle for Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A*, 2397-2402.

- Liu B., Wang Y., Zhang M., Zhang H. (2016). Initiator Systems Effect on Particle Coagulation and Particle Size Distribution in One-Step Emulsion Polymerization of Styrene. *POLYMERS*, 1-14.
- Lovel P. A., El-Aesser M. S.. (1997). Cap 6: Formulation Components. En *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (págs. 210-234). Manchester: John Wiley and Sons.
- Lusby, R. (22 de Octubre de 2017). *Karush-Kuhn-Tucker Conditions*. Obtenido de Department of Management Engineering. Technical University of Denmark: <http://www2.imm.dtu.dk/courses/027111/lecture3.pdf>
- Martinez Soler M., A. J. (2009). *Introducción al Procesado Digital de Señales*. Escola Técnica Superior d'Enginyeria: Universitat id Valencia.
- Marroquin, J. G. (1998). *Determinación Experimental de Coeficientes de Transferencia de Calor para Convección Libre y Forzada*. Nuevo Leon, Mexico: Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Facultad de Ingeniería Mecanica y Eléctrica.
- Matsumoto M., Ohyanagi Y.. (1960). Viscosity–molecular weight relationship for polyvinyl acetate. *Journal of Polymer Science*, 441-454.
- Matyjaszewski K., Davis T. P.. (2002). *HANDBOOK OF RADICAL POLYMERIZATION*. New York: John Wiley and Sons.
- Megretski, A. (2004). Multivariable Control Systems. En M. I. (MIT). Massachusetts: Department of Electrical Engineering and Computer Science.
- Meyer T.. (2003). Scale-Up of Polymerization Process: A Practical Example. *Organic Process Research & Development*, 297 - 302.
- Miklovicova E., Latifi M. A, M'Saad M.. (1996). PID ADAPTIVE CONTROL OF THE TEMPERATURE IN BATCH AND SEMI-BATCH CHEMICAL REACTORS. *Chemical Engineering Science*, 3139-3144.
- Miteva T., Hvala N.. (2008). Optimization and Control of a Semi-Batch Polymerization reactor. *9th International PhD Workshop on Systems and Control: Young Generation Viewpoint*, 001-006.
- Mitra K., Majumdar S., Raha S.. (2004). Multiobjective dynamic optimization of a semi-batch epoxy polymerization process. *Computers and Chemical Engineering*, 28, 2583-2594.
- NIOSH. (1998). *Vinyl Acetate METHOD 1453, Issue 2*. Salt Lake City: Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polimerization*. New York: John Wiley and Sons.

- O'Donnel J.T., Mesrobian R.B., Woodward A.E. (1958). Vinyl Acetate Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science*, 171-177.
- Ogawa M., Ohyama S., Watanabe F., M. Shibata, S. Nishimura, M. Ohshima. (1998). Temperature Control of a Highly Active Catalyst Polyolefin Polymerization Reactor at an Unstable Operating Point. *IFAC Dynamics and Control of Process Systems*, 23-28.
- Ohtsuka, T. (2004). A continuation/GMRES method for fast computation of nonlinear receding horizon control. *Automatica* (40), 563-574.
- Oswald T., Menges G., Florez J., Florez L.. (2010). *Ciencia de Polimeros para Ingenieros*. Cucuta, Colombia: Guaduales.
- Otoole, J. (1965). Kinetics of Emulsion Polymerization. *Journal of applied science*, 1291-1297.
- Palma, M. S. (2007). Effect of monomer feed rate on the properties of copolymer butyl acrylate/vinyl acetate in semi-batch emulsion polymerization. *Indian Journal of Chemical Technology*, 515-522.
- Penzel E., N. G. (1990). Solution Properties of Polyacrylic Esters. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 191-200.
- Poling B. E., Prausnitz J. M. (2001). *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill.
- PREFLEX.S.A. (2015). *Poly Vinyl Acetate Data Sheet*. Soacha, Cundinamarca: PREFLEX S.A.
- Rho H., Huh Y., Rhee H.. (1998). Application of adaptive model-predictive control to a batch MMA polymerization reactor. *Chemical Engineering Science*, 3729-3739.
- Robinet R. D., Wilson D. G., Eisler G. R., Hurtado J. E. (2005). *Applied Dynamic Programming for Optimization of Dynamical Systems*. Philadelphia: SIAM.
- Romberg, J. (01 de Marzo de 2009). Karush-Kuhn-Tucker (KKT) Conditions. Georgia, Estados Unidos.
- Saenz de Buruanga I., Armitage P. D., Leiza J. R., Azua J. M. (1997). Nonlinear Control of Maximum Production Rate of Latexes of Well-Defined Polymer Composition. *Industrial Chemical Engineering*, 4243-4254.
- Samer, C. J. (1995). *Dynamic Modelling Continuous Miniemulsion Polymerization Reactors*. Georgia, Atlanta: Georgia Institute of Technology.
- Sanchez, J. A. (2006). *Instrumentación y control avanzado de procesos*. España: Díaz de Santos.

- Sandberg, G. B. (1980). Thermal Conductivity and Heat Capacity of Liquid and Glassy Poly(Vinyl Acetate). *Journal of Polymer Science*, 2123-2134.
- Santa Cruz Biotechnology. (2009). *Sodium Persulfate MSDS- Technical Data Sheet*. Santa Cruz, California.
- Santa Cruz Biotechnoly. (2010). *Ammonium Persulfate MSDS / Technical Data Sheet*. Santa Cruz, California.
- Sayer C., Giudici R., Araújo P. H. H.. (2006). Optimization of emulsion copolymerization reactions. Experimental Validation. *Latin American Applied Research*, 36, 235 - 240.
- Shaffei K.A., Ayoub M.M.H., Ismail M.N., Badran A.S. (1998). Kinetics and Polymerization Characteristics for some Polivinyl Acetate Emulsions Prepared by Different Redox Pair Initiation Systems. *European Polymer Journal*, 553-556.
- Sheibat-Othman N., Othman S.. (2006). Control of an emulsion polymerization reactor. *Ind.Chem.Eng*, 206-211.
- Schlegel M., Stockmann K., Binder T., Marquardt W.. (2005). Dynamic optimization using adaptive control vector parameterization. *Computers and Chemical Engineering*, 29, 1731-1751.
- Sidhu, K. S. (1981). Determination of Vinyl Acetate in Air by Gas Chromatography. *JOURNAL OF APPLIED TOXICOLOGY, VOL. 1, NO. 6*, 300-302.
- Sismanoglu S., A. S. (2016). Synthesis of Vinyl Acetate-Co-Butyl Acrylate Latexes: Investigation of the Effects of Polymerization Temperature on the Latex Properties. *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering (IOSR-JPTE)* , 49-52.
- Smith C. A., Corripio A. B. (2006). *Principles and Practice of Automatic Process Control*. University of Michigan: John Wiley and Sons.
- Smith W. V., Edward R. H. (1948). Kinetics of Emulsion Polymerization. *The Journal of Chemical Physics*, Volume 16, Number 6.
- Song Z., Poehlein G. W. (1988). Particle Formation in Emulsion Polymerization: Particle Number at Steady State. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1587-1632.
- Takamura K., Urban D. (2002). *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Tewari, A. (2002). *Modern Control Design with Matlab and Simulink*. Baffins Lane, Chichester: John Wiley and Sons.
- TheVinylAcetateCouncil. (2010). *Vinyl Acetate Safe Handling Guide*. Washington D.C: The DOW Chemical Company.

- Thickett S. C., Gilbert R. G. (2007). Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms . *Polymer*, 6965-6991.
- Timothz A. Miller, Jeffrey C. Lowry. (2014). Technical Brief Vinyl Acetate in Water. Colorado, USA: Phenomenex.
- Toledo Chojolán S. E. . (2007). DISEÑO DE CONTROLADORES PID EN TIEMPO DISCRETO, Y ANÁLISIS DE RESPUESTA UTILIZANDO HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES. Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica.
- U.S Department of Commerce-CAMEO Chemicals. (2016). *VAM Data Sheet*. National Oceanic and Atmospheric Administration.
- Universidad de Valladolid. (2013). *Transferencia de Calor por Convección: Conceptos Fundamentales y Resumen de Correlaciones*. Valladolid, España: Universidad de Valladolid.
- Valverde Pontes K., Wolf I., Embiruçu M., Marquardt W.. (2015). Dynamic Real-Time Optimization of Industrial Polymerization Processes with Fast Dynamics. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 54, 11881 - 11893.
- Vicente M., J. R. (2003). Maximizing production and polymer quality (MWD and composition) in emulsion polymerization reactors with limited capacity of heat removal. *Chemical Engineering Science*, 215-222.
- Warson H. , El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W.. (1981). *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*. Netherlands: Springer .
- Wuth, B. J. (2014). *Comparative Analysis of the Zukauskas Method and Data from the OSU MASLWR Test Facility Steam Generator*. Albany : Oregon State University.
- Yamamoto T., Fujii K., Kaneda M.. (1998). DESIGN AND IMPLEMENTATION OF A SELF-TUNING PID CONTROLLER. *IFAC Adaptive Systems in Control and Signal Processing*,, 59-64.
- Yildirim., H. (2000). *Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers*. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Zhang P., Liu X., Ma L.. (2015). Optimal Control Vector Parameterization Approach with a Hybrid Intelligent Algorithm for Nonlinear Chemical Dynamic Optimization Problems. *Chemical Engineering and Technology*, 2067-2076.

A. Anexo: Diagrama de reactor de polimerización de la Universidad Nacional de Colombia