



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**"CONTROL NO LINEAL DE LA DISTRIBUCION DE
LOS PESOS MOLECULARES EN UN REACTOR
CONTINUO AGITADO DE POLIMERIZACION"**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

FELIPE DE JESUS VARGAS VILLAMIL

MEXICO, D.F., JULIO DE 1991

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, Iztapalapa, D.F. C.P. 09340. Tel.: 686-03-22

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

**CONTROL NO LINEAL
DE LA DISTRIBUCION
DE LOS PESOS
MOLECULARES EN UN
REACTOR CONTINUO
AGITADO DE
POLIMERIZACION**

**ING. FELIPE DE JESUS VARGAS VILLAMIL
ASESOR: DR. JESUS ALVAREZ CALDERON**

MEXICO, D.F. , JULIO 1991

A + Eichi-Marla
y a la Dr. Gretchen Lapidus Lavine

**LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO FUE POSIBLE GRACIAS AL APOYO ECONOMICO
OTORGADO POR:**

**EL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) E
IRSA**

Y A LA ASESORIA DEL:

DR. JESUS ALVAREZ CALDERON

INDICE

INTRODUCCION.....	9
CAPITULO1.- MODELO DINAMICO.....	13
1.1.- INTRODUCCION.....	13
1.2.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....	15
1.3.- MECANISMO CINETICO.....	17
1.4.- MODELO DINAMICO.....	19
1.5.- ECUACIONES CONSTITUTIVAS.....	24
1.5.1.- ECUACIONES CONSTITUTIVAS DEL EFECTO GEL Y DEL EFECTO VITREO.....	24
1.5.1.1.- INCORPORACION DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA.....	27
1.5.1.2.- METODO PARA LA ESTIMACION DE LOS PARAMETROS EN MODELOS DINAMICOS.....	28
1.5.1.3.- ESTIMACION DE LOS PARAMETROS DEL TIEMPO CARACTERISTICO DEL EFECTO GEL, θ_t	30
1.5.2.- VISCOSIDAD DE LA MEZCLA	32
1.5.3.- COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR.....	33
1.6.- DINAMICA DEL REACTOR.....	35

CAPITULO 2.- CONTROL MEDIANTE LA LINEALIZACION PARCIAL O COMPLETA.....	44
2.1.- INTRODUCCION.....	44
2.2.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....	45
2.3.- PRELIMINARES.....	47
2.4.- TRANSFORMACION NO LINEAL.....	53
2.4.1.- DINAMICA CERO.....	60
2.5.- SOLUCION DEL PROBLEMA DE CONTROL EN LA FORMA CANONICA EQUIVALENTE.....	62
2.5.1.- CONTROL NO INTERACTIVO.....	64
CAPITULO 3.- CONTROL NO LINEAL DEL PESO MOLECULAR.....	65
3.1.- INTRODUCCION.....	65
3.2.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....	67
3.3.- DISEÑO DEL SISTEMA DE CONTROL.....	68
3.3.1.- DEFINICION DE LOS OBJETIVOS DE CONTROL.....	69
3.3.2.- SELECCION DE LA ESTRUCTURA DE CONTROL.....	70
3.3.3.- DISEÑO DE LA LEY DE CONTROL.....	71
3.4.- SELECCION DE LA CONFIGURACION DE CONTROL.....	72
3.4.1.- INVOLUTIVIDAD DEL CONJUNTO DE CAMPOS VECTORIALES g^1	72
3.4.2.- CASO DE 1-ENTRADA/1-SALIDA.....	74
3.4.2.1.- ESTABILIDAD GLOBAL DE LA DINAMICA CERO.....	79
3.4.2.1.1.- DISCUSION.....	82
3.4.3.- CASO 2-ENTRADAS/2-SALIDAS.....	86
3.4.3.1.- ESTABILIDAD GLOBAL DE LA DINAMICA CERO.....	91
3.4.3.1.1.- DISCUSION.....	94
3.4.3.2.- ESTRUCTURA DE CONTROL CON DINAMICA CERO INESTABLE.....	96
3.4.4.- CASO 3-ENTRADAS/3-SALIDAS.....	99
3.4.4.1.- ESTRUCTURA DE CONTROL CON DINAMICA CERO ESTABLE.....	102
3.5.- CONSTRUCCION DE LA LEY DE CONTROL.....	106
3.5.1.- TRANSFORMACION DE LAS SALIDAS.....	106
3.5.2.- TRANSFORMACION NO LINEAL DE LOS ESTADOS.....	108
3.5.3.- GLOBALIDAD DE LA TRANSFORMACION.....	111
3.5.3.1.- ANALISIS DE LA TRANSFORMACION NO LINEAL.....	111
3.5.3.2.- ANALISIS DE LA MATRIZ DE DESACOPAMIENTO $F(x,d)$	118
3.5.3.3.- CONCLUSION.....	119
3.5.4.- RETROALIMENTACION.....	119
3.6.- SINTONIZACION DE LOS LAZOS DE CONTROL.....	122

3.7.- EJEMPLOS.....	126
3.7.1.- CAMBIOS DE REFERENCIA.....	126
3.7.2.- RECHAZO A LAS PERTURBACIONES.....	128
3.7.3.- ERRORES EN LOS PARAMETROS DEL MODELO.....	128
CAPITULO 4.- CONTROL DE LA DISTRIBUCION DE LOS PESOS MOLECULARES (OPERACION PERIODICA).....	132
4.1.- INTRODUCCION.....	132
4.2.- CONTROL PERIODICO.....	135
4.3.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....	137
4.3.1.- OPERACION PERIODICA EN LOS REACTORES QUIMICOS.....	138
4.3.2.- OPERACION PERIODICA EN REACTORES DE POLIMERIZACION.....	139
4.3.3.- DISCUSION.....	145
4.4.- DISEÑO DEL REGIMEN PERIODICO.....	148
4.4.1.- CARACTERISTICAS DE LA OPERACION PERIODICA.....	149
4.4.2.- ANALISIS DE LOS REGIMENES PERIODICOS.....	151
4.4.2.1.- SEGUIMIENTO SOBRE LA TEMPERATURA DEL REACTOR.....	156
4.4.2.2.- SEGUIMIENTO SOBRE LA CONVERSION.....	165
4.4.2.3.- SEGUIMIENTO SOBRE EL GRADO DE POLIMERIZACION PROMEDIO EN PESO (M_w).....	170
CONCLUSIONES.....	176
BIBLIOGRAFICA.....	180
NOMENCLATURA.....	187
APENDICE A.- PARAMETROS DEL MODELO DINAMICO.....	191
APENDICE B.- DESARROLLO DEL MODELO DINAMICO.....	192
APENDICE C.- RELACIONES FUNDAMENTALES.....	201
APENDICE D.- RELACIONES DE LA SECCION 3.5.3.....	203

INTRODUCCION

En la industria moderna, los materiales poliméricos juegan un papel muy importante. Desde un punto de vista industrial, estos materiales están divididos en dos categorías, los de propósito general y los de alto desempeño industrial. Este último se divide a su vez, en polímeros de propósito general y en materiales de alto desempeño. El desarrollo de este último tipo de polímeros ha creado la necesidad de procesos revolucionarios que permitan obtener polímeros de propiedades específicas. Por otro lado, una mejor calidad en los materiales de propósito general aumentan el valor agregado de los productos fabricados con ellos (JICA, 1990). En el desarrollo de estos productos poliméricos a menudo se definen las características que requiere el producto y el proceso de control que las satisfagan.

Las características físicas de una mezcla polimérica dependen principalmente por la distribución de los pesos moleculares. Es evidente si sabemos que: la deformación elástica en el estado de equilibrio

es muy sensible a los componentes de alto peso molecular; un polímero con una amplia distribución de pesos moleculares muestra un efecto elástico mayor que un polímero homogéneo del mismo *grado de polimerización promedio en peso*; la mayor parte del tiempo del espectro de relajación, para mezclas poliméricas, depende del peso molecular y de la distribución de los pesos moleculares; y las propiedades de ruptura, tales como, la elongación total y la fuerza última son favorecidas por los altos pesos moleculares y las distribuciones angostas (Cantow, 1967). Debido a esto, es necesario controlar tanto la distribución como el promedio de los pesos moleculares a lo largo de la reacción.

Este trabajo tiene como objetivo proponer un esquema de control retroalimentado y prealimentado, que permita obtener diferentes combinaciones de la distribución y del promedio de los pesos moleculares. En la actualidad los sistemas de control, utilizados industrialmente, están basados en la teoría de los sistemas lineales. Los sistemas no lineales se diseñan linealizándolos, alrededor de algún punto de operación, y utilizando la teoría del control lineal. En los procesos químicos que están gobernados por no linealidades débiles, los errores incurridos por la linealización local son suficientemente pequeños. Los controladores lineales, entonces, introducen suficiente robustez como para que sus efectos en la estabilidad y en su desempeño sean manejados satisfactoriamente (Calvet y Arkun, 1988). Sin embargo, para cierta clase de procesos químicos no lineales, como es el caso de los procesos de polimerización, la naturaleza no lineal crea dificultades en la estabilidad y problemas de desempeño. Esto vuelve inaceptable al control lineal (Ray, 1981). En los dos últimos decenios se ha desarrollado la teoría del control no lineal, la que tiene su origen en la geometría diferencial. Existen muchos trabajos sobre este tema, estos se basan, de una manera u otra, en una transformación de los estados. Este cambio de coordenadas tiene como objetivo transformar el sistema no lineal a su equivalente lineal sin sacrificar exactitud. En el sistema lineal

equivalente se diseña la ley de control utilizando algunas de las técnicas convencionales del control lineal.

La necesidad de desarrollar polímeros de especialidad, el desarrollo de la teoría del control no lineal, sumado a una mejor comprensión de la cinética de la polimerización, permite el desarrollo de esquemas de control no lineal, a lazo cerrado, para problemas tratados usualmente con esquemas de control lineal y a lazo abierto: Aunado a lo anterior, la evolución del procesamiento digital de datos, las técnicas de medición en línea, así como la cromatografía en capa permeable, permiten considerar la viabilidad estos esquemas de control.

Utilizando las herramientas del control no lineal y el extenso trabajo experimental y de modelado existente en la literatura para los procesos de polimerización, en este trabajo se diseña un sistema de control para la polimerización en masa del PMMA (metil-metacrilato), iniciada por el AIBN (Azo-iso-bitironitrilo), en un reactor continuo agitado. Se controla tanto la distribución como el promedio de los pesos moleculares, utilizando una *ley de control* que rechaza las perturbaciones. La *ley de control* seleccionada cumple con el siguiente objetivo de control: *regular la distribución de los pesos moleculares manteniendo la velocidad de producción y garantizar la estabilidad del reactor.*

Para alcanzar los objetivos de este trabajo se desarrolló un modelo matemático que incluye los momentos de la distribución de los pesos moleculares y, un agente de transferencia (dodecil-mercaptano), el que influye notablemente en la distribución (Capítulo 1). Se estudió la respuesta dinámica, isotérmica y no isotérmica, en términos de las variables del proceso. Se hace especial énfasis en la influencia de la concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación sobre la

distribución y el promedio de los pesos moleculares. Como resultado de este análisis se selecciona como punto de operación un estado estacionario inestable.

Se utiliza la teoría del control no lineal para analizar todas las posibles estructuras de control, resultantes de las combinaciones entre las entradas y las salidas, y las dinámicas cero asociadas (Capítulo 3). Como resultado de este análisis se propone un control multivariable no lineal de tres entradas y tres salidas y se concluye que es necesario controlar la conversión para asegurar estabilidad durante la operación del reactor. Las variables de control -entradas- elegidas son: la concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, la temperatura de la chaqueta y la concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación. Las variables controladas -salidas- escogidas son: la conversión, la temperatura, y el grado de polimerización promedio en peso. Se demuestra que la dinámica cero asociada a esta configuración de control es globalmente asintóticamente estable y se conjetura que la transformación no lineal es global. Tanto las salidas de este sistema como la dinámica cero tienen un comportamiento asintótico, y el sistema rechaza las perturbaciones. Además, se concluye que no es posible utilizar la polidispersidad como salida de control, porque es poco sensible a las modificaciones de las variables de control (entradas manipuladas).

Retomando los principios de la operación periódica, que comenzaron a desarrollarse en los sesentas, se propone un esquema de control del tipo de **oscilación autoexcitada debida a una retroalimentación externa** (Capítulo 4). Con éste, se demuestra que es posible modificar la distribución de los pesos moleculares en poco más del 45%. Este esquema de control pre/retro-alimentado induce un comportamiento periódico al sistema. Se efectuaron seguimientos independientes en las tres salidas del sistema variando tanto la amplitud de las oscilaciones como la frecuencia.

CAPITULO I

MODELO DINAMICO

En este capítulo se desarrolla el modelo dinámico para la polimerización en masa, por radicales libres, de un reactor continuo agitado. Este modelo incluye el efecto gel (o Tromsdorff-Norish), un coeficiente de transferencia de calor variable y, en su cinética, la reacción de transferencia a monómero. Se seleccionó la reacción de la polimerización del metil metacrilato, porque ésta es altamente exotérmica y presenta marcadamente el efecto gel. Adicionalmente, se estudia el efecto de la concentración del agente de transferencia (dodecil-mercaptano) en la alimentación. Los resultados son presentados en forma de diagramas de bifurcación.

1.1.- INTRODUCCION

El primer paso para comprender y manipular (diseño de un sistema de control) las reacciones de polimerización es conocer su dinámica. Por este motivo, se desarrolla un modelo dinámico para la polimerización en masa, por radicales libres, en un reactor continuo agitado. Se toma como base los modelos desarrollados por Chiu *et al.* (1983), Hernández, (1987) y Alvarez *et al.* (1990). El modelo dinámico, al igual que el estudiado por Sánchez,

(1989) se desarrolló desde un punto de vista unificado de los fenómenos moleculares (en el marco de la teoría de Chiu et al. (1983). Por ello se utilizó la teoría del volumen libre desarrollada por Chiu et al. (1983). Porque la finalidad de controlar la distribución de pesos moleculares se induce utilizando un agente de transferencia (dodecil-mercaptano). Industrialmente se utilizan estas sustancias porque se sabe que las reacciones de transferencia de peso molecular afectan la distribución de los pesos moleculares, y que cuando estas reacciones son despreciables la distribución se inclina hacia los pesos moleculares altos (Claybaugh et al., 1969; Lee y Bailey, 1974; Ray, 1969; Ray y Bailey, 1975). El modelo empleado está formado por siete estados: monómero (MMA), temperatura, agente de transferencia (dodecil-mercaptano) y los tres primeros momentos inactivos.

Para efectuar el presente trabajo se seleccionó la polimerización del metil-metacrilato, por ser altamente susceptible a presentar el efecto gel de una manera pronunciada. Al igual que en las reacciones de polimerización por adición, el incremento en la velocidad de reacción aunado a la baja transferencia de calor entre el reactor y el medio de enfriamiento, conduce a un potencial disparo térmico. Otra característica de este tipo de reacciones es el aumento de la viscosidad con el avance de la conversión provocando el decremento en la velocidad de transferencia de calor que es controlada por difusión. Este efecto es conocido como "gel effect" y el establecimiento de éste vuelve incontrolable a la reacción, ya que al aumentar significativamente su temperatura, produce una conversión muy alta y la oclusión del equipo.

A continuación se efectúa una breve descripción de los trabajos sobre el modelado y el comportamiento dinámico de la polimerización por radicales libres en reactores continuos agitados, después de haberse establecido el mecanismo de reacción del tipo iniciación-propagación-terminación, y se utilizan los principios de la conservación de masa y energía.

la energía para plantear el modelo dinámico. Por último, se estudia el efecto de las variaciones de la concentración del agente de transferencia en la alimentación, W_e , y del tiempo de residencia promedio, θ_r . Los resultados se presentan en forma de un diagramas de fases y de bifurcación.

1.2.-REVISION BIBLIOGRAFICA

En la literatura se pueden encontrar muchos trabajos sobre el desarrollo de modelos matemáticos para la polimerización en masa por radicales libres. Como los fenómenos difusionales involucrados en estas reacciones todavía no son comprendidos completamente, muchos modelos se han desarrollado para bajas conversiones, donde es válida la cinética de Arrhenius. A continuación se hará una breve descripción de los trabajos más importantes que se han desarrollado hasta la fecha. Todos ellos efectuaron sus estudios a lo largo de todo el rango de conversión $([0,1])$. Una revisión bibliográfica más profunda puede encontrarse en González (1988), Sánchez (1989) y Alvarez *et al.* (1990). Para explicar el efecto gel existen cuatro enfoques, los que se describen a continuación:

En el primer enfoque, los investigadores definen una concentración crítica a partir de la cual se desarrolla el efecto gel. A esta concentración la relacionaron con los cambios físicos que sufre la mezcla polimérica. Estos cambios fueron explicados como un resultado de las limitaciones difusionales de las cadenas poliméricas. Algunos de los trabajos desarrollados en esta línea son los de Turner (1977), O'Driscoll *et al.* (1977) y Abuin y Lissi (1977).

En el segundo enfoque, se establece que la constante de terminación es función del peso molecular y de la conversión. Sobresalen dos modelos: uno se basa en la idea de la obstrucción de las cadenas (limitaciones difusionales; Cárdenas y O'Driscoll, 1977) y el otro en la teoría del

volumen libre (Marten y Hamielec, 1982; Balke y Hamielec, 1973; Strickler *et al.*, 1984).

Cárdenas *et al.* (1977) se basan en la existencia de una longitud de cadena crítica. Por encima de ésta existen limitaciones difusionales, para el movimiento de los macro-radicales, mismas que son incorporadas en la constante de terminación.

Marten y Hamielec (1982), incorporaron las limitaciones difusionales en la constante de propagación. Esta y la constante de terminación son funciones de la conversión, de la temperatura y del peso molecular. Para obtenerlas se supone la existencia de un coeficiente de difusión crítico y se utiliza la expresión de Bueche (1962) para relacionar éste coeficiente con el volumen libre y el peso molecular. Al igual que los modelos descritos anteriormente, no es continuo. Cuenta con tres intervalos donde los parámetros deben de ser ajustados.

Strickler *et al.* (1984) retoma el modelo de Marten y con una mejor fundamentación fenomenológica elaboraron expresiones para las constantes cinéticas de propagación y terminación. Desarrollaron un modelo continuo que toma en cuenta las restricciones difusionales del proceso en la región del efecto gel.

El tercer enfoque, desarrollado principalmente por Tulig y Tirrel, se basa en la física de las soluciones poliméricas. La principal contribución de este modelo es incorporar las limitaciones difusionales de la constante de terminación desde el inicio de la reacción, y describir esta dependencia tomando como base la física de las soluciones poliméricas sin incluir expresiones empíricas (González, 1988). Los autores proponen varias funcionalidades para la constante de terminación, mismas que dependen del régimen del medio de polimerización (diluído, semidiluído y concentrado). El efecto vítreo es despreciado al suponerse que la constante de propagación no varía. Su capacidad de predicción es hasta el 70% en conversión ([0,0.7]).

El cuarto enfoque fué desarrollado por Chiu *et al.* (1983). Este modelo fué desarrollado en el marco de la teoría del volumen libre. Se utilizan las expresiones desarrolladas por Fujita-Dolittle para definir la constante de difusividad (Fujita *et al.*, 1960; 1961). Dentro del marco de esta teoría se supone que el movimiento de los macro-radicales en el medio de polimerización no sólo se lleva a cabo por las limitaciones difusionales, sino que también se deben al incremento de la longitud del macro-radical debido al paso de propagación. En este modelo, las limitaciones difusivas son parte integral del proceso desde el inicio de la reacción. Su efecto en la constante de terminación aumenta a medida que avanza la reacción. Las constantes cinéticas de propagación y de terminación son función del iniciador, de la conversión y de la temperatura. Como éstas fueron desarrolladas con la teoría del volumen libre, es posible utilizar las mismas funcionalidades para expresar una propiedad de transporte fundamental en los procesos de polimerización, la viscosidad. De esta manera se obtiene un modelo unificado (Sánchez, 1989).

1.3.- MECANISMO CINETICO

La polimerización por radicales libres es el método más utilizado para la polimerización de los monómeros no saturados. Este se caracteriza por el uso de una especie reactiva para iniciar la polimerización. Posee tres etapas fundamentales; iniciación, propagación y terminación. Se incluye una etapa adicional, que con la finalidad de simplificar el modelo usualmente se desprecia, la reacción de transferencia a monómero. Para inducir ésta en forma controlada se utiliza un agente de transferencia. Esta sustancia es capaz de terminar el crecimiento de las cadenas poliméricas sin desactivar los radicales (Claybaugh *et al.*, 1969), de esta manera, provoca el descenso del peso molecular y disminuye la generación de calor. El mecanismo cinético del sistema propuesto está definido por:

Iniciación



Propagación



Transferencia a monómero



Terminación por combinación y desproporción



donde I es el iniciador, W es el agente de transferencia, R y S son los radicales primarios del iniciador y del agente de transferencia respectivamente, M_j es el polímero inactivo con j unidades monoméricas, P_j es el radical polimérico activo con j unidades monoméricas y las k son las constantes cinéticas. En los pasos de iniciación y de transferencia, las reacciones limitantes son las 1.3.1a y 1.3.1d porque las reacciones 1.3.1b y 1.3.1e son mucho más rápidas. Este hecho permite simplificar el mecanismo de reacción, de esta manera obtenemos:

Iniciación



Transferencia a monómero



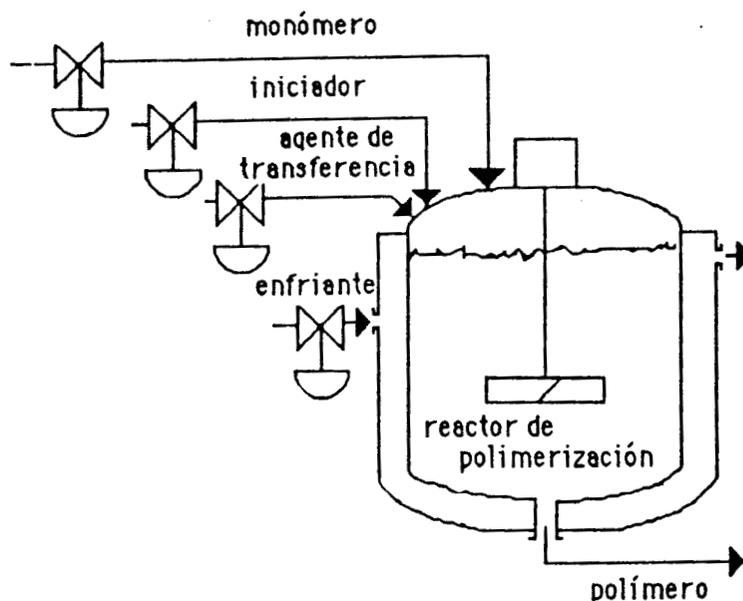


Fig. 1.1.- Esquema del reactor de polimerización (lazo abierto).

1.4.-MODELO DINAMICO

En esta sección se presenta el modelo dinámico del reactor continuo agitado que se ilustra en la figura 1.1. El modelo posee varias suposiciones implícitas, estas son: las constantes cinéticas de las velocidades de reacción son independientes del tamaño de las moléculas y una fracción del iniciador forma radicales activos. En el reactor, el monómero se alimenta continuamente y la generación de los radicales se induce suministrando iniciador en el flujo de alimentación. Como uno de los objetivos de este trabajo es controlar la distribución de los pesos moleculares, se suministra un agente de transferencia (dodecil-mercaptano). El flujo de salida, q , y la chaqueta de enfriamiento remueven el calor generado por la reacción. Los balances de materia y energía son:

Balance del iniciador, I;

$$\frac{d}{dt}(VI) = -Vk_d + q_e I - qI \quad (1.4.1a)$$

Balance de los radicales primarios, R;

$$\frac{d}{dt}(VR) = 2fk_d I - V k_1 R M + q_e R_e - qR \quad (1.4.1b)$$

Balance del monómero, M;

$$\frac{d}{dt}(VM) = -V k_1 R M - V k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - V k_a S M + q_e M_e - qM \quad (1.4.1c)$$

Balance del agente de transferencia, W;

$$\frac{d}{dt}(VW) = -V k_{fm} W \sum_{n=1}^{\infty} P_n + q_e W_e - qW \quad (1.4.1d)$$

Balance de los radicales primarios, S;

$$\frac{d}{dt}(VS) = V k_{fm} W \sum_{n=1}^{\infty} P_n - V k_a S M + q_e S_e - qS \quad (1.4.1e)$$

Balance de los radicales poliméricos activos de longitud n=1;

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(VP_1) = & V k_1 R M - V k_p M P_1 - V k_{fm} P_1 W + V k_a S M - V(k_{tc} + k_{td}) P_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \\ & + q_e P_{1e} - qP_1 \end{aligned} \quad (1.4.1f)$$

Balance de los radicales poliméricos activos de longitud n;

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(VP_n) = & V k_p M (P_{n-1} - P_n) - V k_{fm} P_n W - V(k_{tc} + k_{td}) P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \\ & + q_e P_{ne} - qP_n \quad n \geq 2 \end{aligned} \quad (1.4.1g)$$

Balance de las moléculas poliméricas de longitud n;

$$\frac{d}{dt}(VM_n) = V k_{fm} W P_n + V k_{td} P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \frac{V}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} + q_e M_{ne} - qM_n \quad (1.4.1h)$$

Balance de la energía en el reactor;

$$\frac{d}{dt}(V\rho C_p T) = V(-\Delta H) k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - hA(T - T_c) + q_e \rho_e C_p T_e - q\rho C_p T \quad (1.4.1i)$$

Balance de la masa;

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = q_e \rho_e - q \rho \quad (1.4.1j)$$

La relación densidad-conversión está definida como:

$$\rho = \frac{\rho^0}{1-\epsilon} \left(1 - \epsilon \frac{M}{M^0}\right) \quad (1.4.1k)$$

Como variables de control (entradas manipuladas) se seleccionaron: la temperatura de la chaqueta de enfriamiento, T_c ; la concentración de iniciador en la alimentación, I_e ; y la concentración del agente de transferencia en la alimentación, W_e . Puesto que la dinámica de la chaqueta de enfriamiento es muy rápida en comparación con la dinámica del reactor, puede ser elegida como variable de control. Esta simplificación se basa en los tiempos característicos del sistema y una justificación puede encontrarse en la teoría de las perturbaciones singulares (Kokotovic, 1976). El uso del iniciador en la corriente de entrada tiene antecedentes en los reactores de polimerización por lotes (Ponnuswany, *et al.*, 1986). Como variables de salida se seleccionaron; la conversión, χ , la temperatura del reactor, T , y el grado de polimerización promedio en peso, M_w . Es importante diferenciar éste último con respecto al peso molecular promedio en peso, $\overline{M_w}$, éste se define como:

$$\overline{M_w} = PM M_w \quad (1.4.2)$$

donde, PM es el peso molecular de la unidad monomérica. Con la finalidad de facilitar la deducción de la *ley de control*, obtenida en el capítulo siguiente, se decidió trabajar con el logaritmo de los momentos:

$$x_i = \log \mu_i \quad i=1,2,3 \quad (1.4.3)$$

esta transformación linealiza el grado de polimerización promedio en peso y la polidispersidad, es decir:

$$\log Mw = \log \frac{\mu_2}{\mu_1} = x_7 - x_6 \quad (1.4.4a)$$

$$\log Q = \log \frac{\mu_0 \mu_2}{\mu_1^2} = x_5 - 2x_6 + x_7 \quad (1.4.4b)$$

Si manipulamos las ecuaciones 1.4.1, las rearrreglamos, hacemos la suposición de estado casi-estacionario en los radicales primarios del iniciador y del agente de transferencia, hacemos la misma suposición en los momentos de las cadenas activas y utilizamos la transformación de los momentos, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento del reactor (las funcionalidades introducidas están definidas en el apéndice C; en el apéndice A se encuentran los parámetros de operación y las constantes cinéticas).

Iniciador

$$\frac{dI}{dt} = -[kd(T) - \epsilon \delta(m,W)\Omega(I,m,T,W)]I + \theta[Ie(t) - I] \quad (1.4.5a)$$

Agente de transferencia

$$\frac{dW}{dt} = -[kfmo - \epsilon \delta(m,W)]\Omega(I,m,T,W)W + \theta[We(t) - W] \quad (1.4.5b)$$

Monómero

$$\frac{dm}{dt} = -(1-\epsilon)\Omega(I,m,T,W)\delta(m,W) + \theta[me(t) - m] \quad (1.4.5c)$$

Temperatura

$$\frac{dT}{dt} = \beta(m)\Omega(I,m,T,W)m - \gamma(m,T)[T - Tc] + \theta \left[\frac{1 - \epsilon me}{1 - \epsilon m} \right] [Te(t) - T] \quad (1.4.5d)$$

Volumen

$$\frac{dV}{dt} = -\epsilon \Omega(I,m,T,W)\delta(m,W)V + \theta_e - \theta \quad (1.4.5e)$$

Primer momento inactivo

$$\frac{d}{dt}x_5 = \frac{1}{\mu_0 \ln 10} \left[kfm_0 kp(I, m, T, W) \lambda_0(I, m, T, W) + \epsilon \Omega(I, m, T, W) \delta(m, W) \mu_0 + \left[ktd(I, m, T, W) + \frac{1}{2} ktc \right] \lambda_0^2(I, m, T, W) + \theta(\mu_{0e} - \mu_0) \right] \quad (1.4.5f)$$

Segundo momento inactivo

$$\frac{d}{dt}x_6 = \frac{1}{\mu_1 \ln 10} \left[kfm_0 kp(I, m, T, W) \lambda_1(I, m, T, W) + \epsilon \Omega(I, m, T, W) \delta(m, W) \mu_1 + \left[kt \lambda_0(I, m, T, W) \lambda_1(I, m, T, W) + \theta(\mu_{1e} - \mu_1) \right] \right] \quad (1.4.5g)$$

Tercer momento inactivo

$$\frac{d}{dt}x_7 = \frac{1}{\mu_2 \ln 10} \left[kfm_0 kp(I, m, T, W) \lambda_2(I, m, T, W) + \epsilon \Omega(I, m, T, W) \delta(m, W) \mu_2 + \left[kt \lambda_0(I, m, T, W) \lambda_2(I, m, T, W) + ktc \lambda_1^2(I, m, T, W) + \theta(\mu_{2e} - \mu_2) \right] \right] \quad (1.4.5h)$$

Primer momento activo

$$\lambda_0 = fkdI\theta_t E + \sqrt{(fkdI\theta_t)^2 + 2fkdI/kt} \quad (1.4.5i)$$

Segundo momento activo

$$\lambda_1 = \frac{2fkdI + (M + kfm_0W)kp\lambda_0}{kfm_0kpW + kt\lambda_0} \quad (1.4.5j)$$

Tercer momento activo

$$\lambda_2 = \left(1 + \frac{2kpM}{kfm_0kpW + kt\lambda_0} \right) \lambda_1 \quad (1.4.5k)$$

donde, $\mu_0 = 10^{x5}$, $\mu_1 = 10^{x6}$, $\mu_2 = 10^{x7}$, la fracción de monómero consumido está expresado como $m = M/M^0$, $kt = ktc + ktd$ y;

$$\delta(m, W) = m + kfm_0 \frac{W}{M^0} \quad (1.4.6a)$$

$$\Omega(I, m, T, W) = kp \lambda_0 \quad (1.4.6b)$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H) M^0}{\rho C_p} \quad (1.4.6c)$$

$$\gamma = \frac{UA}{V\rho C_p} \quad (1.4.6d)$$

$$\theta = \frac{q_e}{V} \quad (1.4.6e)$$

Para una mejor comprensión de los resultados presentados en este trabajo, la fracción de monómero consumido se expresa en términos de la conversión. Estos se relacionan mediante:

$$m = \frac{(1 - \chi)}{(1 - \epsilon\chi)} \quad \text{ó} \quad \chi = \frac{1 - m}{1 - \epsilon m} \quad (1.4.7)$$

1.5.-ECUACIONES CONSTITUTIVAS

En esta sección se presentan las ecuaciones constitutivas del efecto gel y el efecto vítero desarrolladas por Chiu *et al.* (1983) con las modificaciones propuestas por González (1988) para incluir la reacción de transferencia monómero (inducida por un agente de transferencia). Se presentan también las expresiones para la viscosidad (Fujita *et al.* 1960; Fujita y Kishimoto, 1961; Kulkarni y Masherkar, 1961) adaptadas por Sánchez (1989) y se incluye un coeficiente de transferencia de calor variable (Bondy y Lippa, 1983).

1.5.1.-ECUACIONES CONSTITUTIVAS DEL EFECTO GEL Y DEL EFECTO VITREO

Cuando surge el efecto gel, la tasa de polimerización aumenta porque disminuye la de terminación. Esto es una consecuencia de las limitaciones difusionales ocasionadas por la disminución del volumen libre de la mezcla a medida que avanza la polimerización. De acuerdo al planteamiento de Chiu,

los radicales poliméricos pueden desplazarse por difusión, por el crecimiento de las terminales activas causadas por la reacción de propagación y por movimientos reptantes. La movilidad de estos radicales es afectada por la disminución del volumen libre. La reacción de terminación es la más afectada por este fenómeno porque se efectúa entre macro-radicales. Las reacciones de propagación y transferencia son modificadas en menor grado porque se realizan entre un macroradical y una molécula relativamente pequeña.

Para desarrollar la expresión de la cinética de terminación Chiu *et al.* (1983) suponen la existencia de una esfera de radio r_m , con una concentración de radicales activos C_m , dentro de la cual la cinética de terminación es del tipo de Arrhenius. Esta cinética es únicamente función de la temperatura. La velocidad de migración de un radical de una distancia $r_D \gg r_m$ a r_m es igual a la tasa global de terminación y se lleva a cabo mediante mecanismos de difusión y propagación. Este proceso puede considerarse aleatorio. Matemáticamente puede expresarse como:

$$4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} = k \tag{1.5.1}$$

$$c = C_m \quad r = r_m$$

$$c = C_D \quad r = r_D$$

donde D es el coeficiente de migración efectiva, C_D es la concentración del radical a la distancia r_D . Resolviendo la expresión anterior obtenemos la resistencia global del proceso de terminación, que toma en cuenta las limitaciones difusionales y las limitaciones debidas a la reacción

$$\frac{1}{kt} = \frac{1}{kt^0} + \frac{r_m^2 C_D}{3D} \tag{1.5.2}$$

donde $C_D = \lambda_0$. Esta expresión puede representarse como:

$$\frac{1}{kt} = \frac{1}{kt^0} + \theta \frac{\lambda_0}{tf(x)} \tag{1.5.3}$$

y $\theta_t = r_m^2/D_o$ es el tiempo característico de la migración de los radicales. De manera análoga se obtiene la constante de propagación.

$$\frac{1}{kp} = \frac{1}{kp^o} + \theta_p \frac{\lambda_o}{g(x)} \quad (1.5.4)$$

donde θ_p es el tiempo característico de la difusión de monómeros. Las funcionalidades, $g(x)$, $f(x)$ se deducen utilizando la expresión desarrollada por Fujita *et al.* (1960). Esta fué elaborada dentro del marco de la teoría del volumen libre y posee la siguiente funcionalidad:

$$\log\left(\frac{D_1}{D_o}\right) = Bd\left(\frac{1}{f(\phi_o, T)} - \frac{1}{f(\phi_1, T)}\right) \quad (1.5.5)$$

$f(\phi_1, T)$ es el volumen libre del medio, ϕ es la fracción volumétrica del medio diluyente, D_1 es el coeficiente de difusividad del medio y Bd es una medida del tamaño mínimo de los orificios intermoleculares. Rearreglando esta expresión en términos de ϕ y T se puede escribir como:

$$\log\left(\frac{D_1}{D_o}\right) = \left(\frac{\phi}{A(T) + B\phi}\right) = f(x) \quad (1.5.6)$$

Sustituyendo la ec. 1.5.6 en la 1.5.3 se obtiene la siguiente expresión para la tasa de terminación:

$$\frac{1}{kt} = \frac{1}{kt^o} + \theta_t \frac{\lambda_o}{\exp\left[\frac{2.3\phi}{A(T) + B\phi}\right]} \quad (1.5.7)$$

de manera análoga se desarrolla la relación para la tasa de propagación:

$$\frac{1}{kp} = \frac{1}{kp^o} + \theta_p \frac{\lambda_o}{\exp\left[\frac{2.3\phi}{A(T) + B\phi}\right]} \quad (1.5.8)$$

donde $\theta_t = \theta_t(I_o, T)$ y $\theta_p = \theta_p(T)$

1.5.1.1.- INCORPORACION DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA.

Como la tasa del agente de transferencia posee un comportamiento similar al de la reacción de propagación, se utiliza la siguiente funcionalidad:

$$k_{fm} = k_{fm_0} k_p \tag{1.5.9}$$

Además, es necesario incorporar los efectos de la reacción de transferencia en las otras constantes cinéticas. González (1988) propone incorporar este efecto en el tiempo característico de terminación, θ_t . θ_p no se modifica porque este término solamente afecta la velocidad de propagación durante el efecto vítreo. Supone que el agente de transferencia reduce el tamaño de las cadenas, de esta manera se modifica la movilidad de los macro-radicales y se disminuye el tiempo característico del radical propagante. El tiempo característico es función del agente de transferencia y decrece al incrementarse la concentración de éste. Las funcionalidades para θ_t y θ_p , utilizadas en este trabajo, son:

$$\theta_p = \exp(\theta_{p1} + \theta_{p2} \sqrt{T}) \tag{1.5.10a}$$

$$\theta_t = \exp(\theta_{t1} + \theta_{t2} I + \theta_{t3} W + \theta_{t4} \sqrt{T}) \tag{1.5.10b}$$

González (1988) propone estas funcionalidades pero utiliza las concentraciones iniciales del agente de transferencia, W_0 , y del iniciador I_0 . Para adaptar esta cinética a un reactor continuo utilizamos, en las funcionalidades 1.5.10, las concentraciones en el reactor, I y W (Sánchez, 1989; Vargas *et al.*, 1991). La longitud de la cadena polimérica es función de la concentración, en el reactor, de iniciador y del agente de transferencia y no de las concentraciones iniciales. Es necesario entonces ajustar los parámetros θ_p y θ_t . Para ello se utiliza un método no lineal para la estimación de parámetros en sistemas dinámicos, el cual está

descrito en la próxima sección. Para obtener estos parámetros se utilizan los datos experimentales obtenidos por Chiu et al. (1984) y Jacovic y Dvornic (1981). Estos últimos fueron obtenidos utilizando el dodecil mercaptano como agente de transferencia. Como los datos experimentales fueron obtenidos por medio de la polimerización en suspensión, se supone que la cinética de polimerización dentro de cada gota de la suspensión es igual la cinética de la polimerización en masa. Dicha suposición es sustentada por estos autores.

Es importante mencionar que los datos utilizados para calcular los parámetros θ fueron obtenidos empleando diferentes iniciadores. Utilizamos estas series de datos debido a la carencia de datos experimentales. Jacovic y Dvornic usaron BPO (Peróxido de Benzoilo) y Chiu, AIBN (Azo-bis-isobutironitrilo). Este artificio es válido porque la tasa de reacción de estos dos iniciadores es muy parecida y su magnitud, pequeña.

1.5.1.2.- METODO PARA LA ESTIMACION DE PARAMETROS EN MODELOS DINAMICOS.

A menudo los modelos son formulados en términos de ecuaciones diferenciales. Es decir, las ecuaciones del modelo contienen no solamente variables dependientes e independientes, sino también derivadas del primero con respecto al segundo:

$$g(t, x, \partial x / \partial t, \partial^2 x / \partial t^2, \dots, \theta) \quad (1.5.11)$$

Cuando se efectúa la experimentación, se miden los valores de x para un valor dado de t , pero no se miden sus derivadas, por esto las ecuaciones del modelo no pueden utilizarse directamente para estimar los parámetros, θ . Existen varios métodos para la estimación no lineal de parámetros, a saber, diferenciación de datos, integración de las ecuaciones e integración de los

datos. El primer método consiste en calcular las derivadas que aparecen en las ecuaciones, diferenciando los datos adyacentes. Este método requiere gran cantidad de puntos experimentales y no es posible estimar la magnitud del error. Para utilizar el segundo método es necesario integrar las ecuaciones, pero debido a la complejidad del modelo estudiado en este trabajo, esto no es posible. Por estos motivos se descartaron los dos primeros métodos (Bard, 1974).

El método de integración de datos consiste en transformar las ecuaciones diferenciales en ecuaciones integrales. De esta forma se evalúan las integrales que aparecen en las ecuaciones, que pueden considerarse ahora como ecuaciones algebraicas en θ . Este método posee las mismas desventajas que el método de diferenciación de datos pero tiene la ventaja de ser más exacto (Bard, 1974). A continuación se describirá de forma general la metodología empleada para estimar los parámetros de este modelo. Definimos el sistema 1.4.5 como:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x,d,\theta) + G(x,d)u & (1.5.12) \\ x(0) &= x_0 \end{aligned}$$

donde x es el vector de estados (o variables independientes); d , el vector de perturbaciones de entrada; u , es el vector de entradas manipuladas y θ son los parámetros. Como los datos experimentales fueron obtenidos en un reactor por lotes, $d = 0$ y $u = 0$, el sistema se reduce a:

$$\dot{x} = f(x,\theta) \quad (1.5.13)$$

Si integramos el sistema 1.5.13, obtenemos:

$$x_c = x_0 + \int_0^{t_c} f(x,\theta) dt \quad (1.5.14a)$$

y,

$$x'_c = x'_0 + \int_0^{t_c} f'(x,\theta) dt \quad (1.5.14b)$$

donde x_c es el vector de estados calculados a un tiempo t_c y x' es el estado sobre el que se efectúa el ajuste, es decir, del que se tienen datos experimentales a un tiempo $t_E = t_c$. Si definimos el error como la diferencia entre el valor experimental y el estimado, entonces;

$$E = \sum_{i=1}^N [x_{E_i} - x'_{C_i}] \quad (1.5.15)$$

Para estimar θ es necesario que el error entre los datos experimentales y los calculados sea mínimo, es decir $E \rightarrow 0$. Para lograr esto se define una función objetivo y se utiliza algún método de minimización. Una función objetivo comúnmente empleada es la suma de cuadrados:

$$f_{ob} = \sum_{i=1}^N [x_{E_i} - x'_{C_i}]^2 \quad (1.5.16a)$$

$\theta \ni f_{ob} \rightarrow 0$

es decir:

$$f_{ob} = \sum_{i=1}^N [x_{E_i} - x'_o + I_1(x, \theta)]^2 \quad (1.5.16b)$$

$\theta \ni f_{ob} \rightarrow 0$

donde, N es el número de datos experimentales, x_{E_i} y x_{C_i} son los estados experimentales y calculados respectivamente, a un tiempo t_i .

1.5.1.3.- ESTIMACION DE LOS PARAMETROS DEL TIEMPO CARACTERISTICO DEL EFECTO GEL, θ_t .

Los parámetros que se ajustaron son los de la ec. 1.5.10b, $\theta_t = \{\theta_{t1}, \theta_{t2}, \theta_{t3}, \theta_{t4}\}$. Como se mencionó en la sección 1.5.1.1., los datos experimentales disponibles son los de la conversión, los que se obtuvieron en un reactor por lotes (Chiu *et al.*, 1983; Jacovic y Dvornic, 1981). Para resolver este problema se definió la siguiente función objetivo:

$$f_{ob} = \sum_{i=1}^N [\chi_{E_i} - \chi_o + I_1(x, \theta_{t1}, \theta_{t2}, \theta_{t3}, \theta_{t4})]^2 \quad (1.5.17)$$

$$(\theta_{t1}, \theta_{t2}, \theta_{t3}, \theta_{t4}) \ni f_{ob} \rightarrow 0$$

Donde χ_E es la conversión del monómero obtenida experimentalmente, θ_{t1} , θ_{t2} , θ_{t3} y θ_{t4} son los parámetros que se están estimando, x son los estados del sistema, $\chi_o - I_1(x, \theta_{t1}, \theta_{t2}, \theta_{t3}, \theta_{t4})$ es la conversión calculada del monómero a un tiempo t_1 , obtenida con los parámetros estimados, χ_o es la conversión inicial del monómero, e I_1 es la integral de la ecuación diferencial que describe la dinámica de la conversión del monómero para cada tiempo t_1 , evaluada con los valores estimados de de los parámetros θ_{t1} , θ_{t2} , θ_{t3} y θ_{t4} .

El problema de minimizar la función objetivo 1.5.17 se resolvió utilizando dos métodos numéricos, los que se encuentran en el paquete de subrutinas IMSL (International Mathematical and Statistics Library). Estos son: la subrutina de minimización global ZXMW, que utiliza el método de cuasi-Newton, y la subrutina de minimización local ZXSSQ, que emplea el algoritmo de Levenberg-Marquard.

Como el ajuste de los cuatro parámetros requiere de mucho tiempo de cómputo, primero se obtuvo una solución aproximada. Esta se calculó utilizando los tres primeros parámetros, $\{\theta_{t1}, \theta_{t2}, \theta_{t3}\}$, los cuales fueron reportados por Chiu *et al.* (1983). El problema se reduce, entonces, al cálculo del parámetro θ_{t4} y la función objetivo se redefine como:

$$f_{ob} = \sum_{i=1}^N [\chi_{E_i} - \chi_o + I_1(x, \theta_{t4})]^2 \quad (1.5.18)$$

$$(\theta_{t4}) \ni f_{ob} \rightarrow 0$$

Una vez obtenida la aproximación del parámetro θ_{t4} , se resuelve el problema original minimizando la función objetivo definida por la ecuación 1.5.17. Para esto, con la finalidad de reducir el tiempo de cómputo, primero

se utilizó el método numérico de aproximación global, (subrutina ZXMWD) y cuando éste comenzó a converger, se sustituyó por el método de minimización local (subrutina ZXSSQ). Los resultados obtenidos son:

$$\begin{aligned} \theta_{t1} &= 47.03 \\ \theta_{t2} &= 48.85 \\ \theta_{t3} &= 637.196 \\ \theta_{t4} &= -17.956 \end{aligned}$$

1.5.2.- VISCOSIDAD DE LA MEZCLA

En esta sección se desarrolla la expresión para la viscosidad. Para esto, con la finalidad de mantener un punto de vista unificado se utiliza la teoría del volumen libre (Sánchez, 1989). Se obtiene una expresión para la viscosidad en función de la temperatura y de la composición del medio (González, 1988; Alvarez *et al.* 1990). Fujita *et al.* (1960; 1961) desarrollaron una expresión para la viscosidad que es función de la fracción volumétrica del diluyente y de la temperatura, ésta es:

$$\log\left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right) = B\eta\left(\frac{1}{f(\phi_0, T)} - \frac{1}{f(\phi_1, T)}\right) \quad (1.5.19)$$

donde $B\eta$ es el tamaño mínimo de los orificios para que se efectúe el flujo viscoso, μ_1 es la viscosidad del medio con una fracción volumétrica del diluyente ϕ_1 . Combinando la relación anterior con la 1.5.5 encontramos la siguiente expresión:

$$\log\left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right) = \frac{B_d}{B\eta} \log\left(\frac{D_1}{D_0}\right) \quad (1.5.20)$$

que nos relaciona los procesos difusivos con los reológicos. Esta ecuación puede combinarse con la 1.5.6 obteniéndose la siguiente expresión (Sánchez, 1989):

$$\mu = \mu_0 \exp\left[\frac{-2.3\phi D_a}{A(T) + B\phi}\right] \quad (1.5.21)$$

que está en términos de las relaciones propuestas por Chiu *et al* (1983). D_a es la relación entre los tamaños mínimos de los agujeros para los procesos difusivos y viscosos ($B_d/B\eta$) y μ_0 es la viscosidad en las condiciones de referencia. Esta se define como:

$$\mu_0 = M_1(T - 273)^{M_2} \quad (1.5.22)$$

Sánchez obtuvo los parámetros D_a , M_1 y M_2 ajustando los datos experimentales de Baillagou y Soong (1985).

1.5.3.- COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

El coeficiente global de transferencia de calor depende del tipo de agitador, de la geometría del reactor, del diseño de la chaqueta, de las condiciones de operación y de las propiedades físicas de la mezcla. Este coeficiente está definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_o} \quad (1.5.23)$$

donde h_i y h_o son los coeficientes de transferencia de calor interno y externo, respectivamente. En este trabajo despreciamos el coeficiente externo. Esta suposición es válida si el diseño de la chaqueta de enfriamiento es el adecuado. Kern (1950) define el coeficiente interno como:

que nos relaciona los procesos difusivos con los reológicos. Esta ecuación puede combinarse con la 1.5.6 obteniéndose la siguiente expresión (Sánchez, 1989):

$$\mu = \mu_0 \exp \left[\frac{-2.3\phi D_a}{A(T) + B\phi} \right] \quad (1.5.21)$$

que está en términos de las relaciones propuestas por Chiu *et al* (1983). D_a es la relación entre los tamaños mínimos de los agujeros para los procesos difusivos y viscosos ($Bd/B\eta$) y μ_0 es la viscosidad en las condiciones de referencia. Esta se define como:

$$\mu_0 = M_1(T - 273)^{M_2} \quad (1.5.22)$$

Sánchez obtuvo los parámetros D_a , M_1 y M_2 ajustando los datos experimentales de Baillagou y Soong (1985).

1.5.3.- COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

El coeficiente global de transferencia de calor depende del tipo de agitador, de la geometría del reactor, del diseño de la chaqueta, de las condiciones de operación y de las propiedades físicas de la mezcla. Este coeficiente está definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_0} \quad (1.5.23)$$

donde h_1 y h_0 son los coeficientes de transferencia de calor interno y externo, respectivamente. En este trabajo despreciamos el coeficiente externo. Esta suposición es válida si el diseño de la chaqueta de enfriamiento es el adecuado. Kern (1950) define el coeficiente interno como:

$$h_1 = \frac{k}{D_t} A_{g1} Re^{A_{g2}} Pr^{A_{g3}} \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{A_{g4}} \quad (1.5.24)$$

Tomando el diseño efectuado por Sánchez (1989) utilizamos un agitador de turbina de seis aspas (Oldshue). Esta selección la efectuó tomando en cuenta el intervalo de operación. Bondy y Lippa (1983) proporcionan los parámetros de la relación 1.5.24. Estos dependen del régimen de flujo y permanecen constantes dentro del intervalo de operación. Si utilizamos las definiciones del número de Reynolds y el número de Prandlt la expresión 1.5.24 se transforma en (Sánchez, 1989):

$$h_1 = C_2 \left((1-\varepsilon\phi)^{A_{g2}} \mu^{(A_{g3}+A_{g4}+A_{g2})} \mu_w^{-A_{g4}} \right) \quad (1.5.25)$$

donde:

$$C_2 = \frac{A_{g1} k^{(1-A_{g3})}}{D_t} \left(\frac{\rho^0 L^2 N}{1-\varepsilon} \right)^{A_{g2}} C_p^{A_{g3}}$$

A esta expresión, que es función de las viscosidades en la pared y en el reactor, se le puede sustituir la relación 1.5.22, de esta manera se obtiene la siguiente ecuación para el coeficiente global de transferencia del calor:

$$U = h_1 = C_3 (T - 273)^{C_4} (1 - \varepsilon\phi)^{A_{g2}} G_\mu G_w \quad (1.5.26)$$

donde:

$$A_{g5} = A_{g4} + A_{g3} - A_{g2}$$

$$C_3 = C_2 M_1^{(A_{g5} - A_{g4})}$$

$$G_\mu = \exp \left[\frac{-2.3 Da \phi A_{g5}}{A(T) + B\phi} \right]$$

$$G_w = \exp \left[\frac{-2.3 Da \phi A_{g5}}{A(T_c_r + B\phi)} \right]$$

T_c_r es la temperatura de referencia del enfriante.

1.6.- DINAMICA DEL REACTOR

En esta sección se hace un breve análisis dinámico y de estabilidad del reactor descrito en este capítulo. En la literatura se pueden encontrar numerosos estudios exhaustivos de la dinámica de los reactores de polimerización en masa. Sánchez (1989) efectuó un análisis dinámico y de estabilidad para un reactor con las mismas características del descrito en este capítulo. Este modelo, que es una versión más completa de los desarrollados por Chiu *et al.* (1983) Hernández (1987) y Sánchez, (1989) que no incluyeron la reacción del agente de transferencia, incluye ésta y los tres primeros momentos inactivos. Como éste conserva cualitativamente las mismas características de los modelos descritos con anterioridad, sólo se analiza la influencia del agente de transferencia. Los resultados son presentados en forma de diagramas de fase y de bifurcación.

La representación de cualquier propiedad característica de las soluciones de una ecuación, o sistema de ecuaciones, como una función de un parámetro constituye un diagrama de bifurcación estática. Bifurcación es cuando la solución cambia cualitativamente en un valor fijo (llamado valor crítico) del parámetro. El punto en el espacio de los parámetros donde este evento ocurre se llama punto de bifurcación. De estos surgen dos o más ramificaciones de las soluciones, las que pueden ser estables o inestables. Al parámetro se le llama parámetro de bifurcación. En los reactores químicos continuos agitados es posible encontrar la bifurcación llamada normal o subcrítica. Esta se caracteriza por presentar el fenómeno de histéresis y porque la solución cambia gradualmente en el punto de bifurcación (Bergé *et al.*, 1984). En este estudio se seleccionaron dos parámetros de bifurcación, la concentración del agente de transferencia en la alimentación y el tiempo de residencia promedio.

A continuación se escribe, en la notación *standard* de control, el sistema dinámico que describe el comportamiento del reactor. Se supone por conveniencia que el volumen del reactor permanece constante:

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2, x_3, x_4) + \theta u_1 \\
 \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2, x_3, x_4, d_1) \\
 \dot{x}_3 &= f_3(x_1, x_2, x_3, x_4, d_1, d_2) + \gamma_2(x_2, x_3)u_2 \\
 \dot{x}_4 &= f_4(x_1, x_2, x_3, x_4) + \theta u_3 \\
 \dot{x}_5 &= f_5(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, d_3) \\
 \dot{x}_6 &= f_6(x_1, x_2, x_3, x_4, x_6, d_4) \\
 \dot{x}_7 &= f_7(x_1, x_2, x_3, x_4, x_7, d_5)
 \end{aligned}
 \tag{1.6.1}$$

donde:

$$\mathbf{x} = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7\} \quad \mathbf{u} = \{u_1, u_2, u_3\} \quad \mathbf{d} = \{d_1, d_2, d_3, d_4, d_5\}$$

$$\begin{array}{lllll}
 x_1 = I & x_5 = \mu_o & u_1 = Ie & d_1 = me & d_4 = \mu_{1e} \\
 x_2 = m = M/M^o & x_6 = \mu_1 & u_2 = Tc & d_2 = Te & d_5 = \mu_{2e} \\
 x_3 = T & x_7 = \mu_2 & u_3 = We & d_3 = \mu_{oe} & \\
 x_4 = W & & & &
 \end{array}$$

En las figuras 1.2 y 1.3 se observan los diagramas de bifurcación del sistema 1.6.1. Este diagrama se obtuvo resolviendo el sistema 1.6.1 en estado estacionario, es decir:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{d}) + \mathbf{G}\mathbf{u} = 0
 \tag{1.6.2}$$

Para resolver este sistema de ecuaciones algebraicas no lineales se utilizó la subrutina ZSPOW del IMSL. Las gráficas obtenidas corroboran los resultados de los trabajos anteriores, donde se constató la existencia de tres estados estacionarios tanto para el caso no isotérmico como para el isotérmico (Jaisinghani y Ray, 1977; Hernández, 1987, Sánchez, 1989).

Los parámetros de operación fueron seleccionados para que el sistema sea muy sensible. La concentración del agente de transferencia en la alimentación se eligió de tal forma que la región de operación es similar a la escogida por Sánchez. Estos parámetros son:

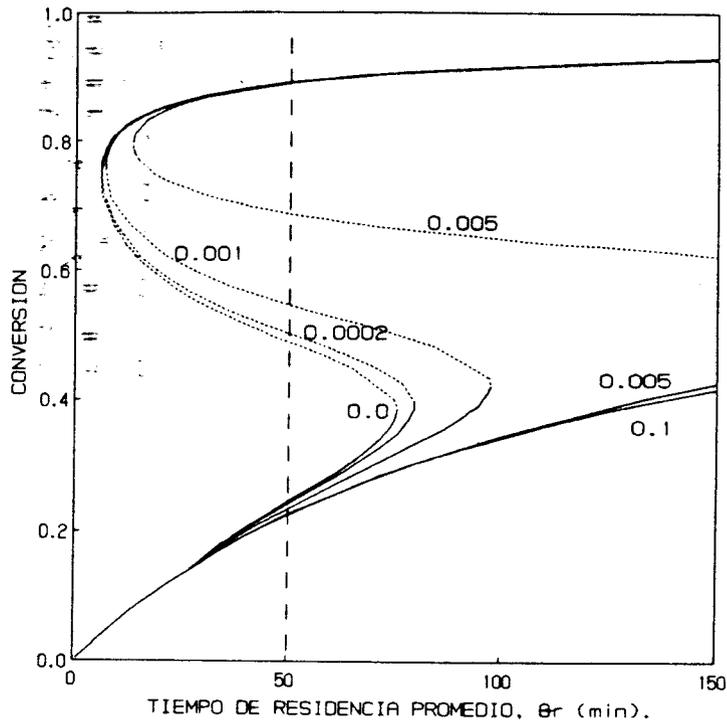


Fig. 1.3.- Diagrama de bifurcación. Influencia del agente de transferencia, en el flujo de alimentación, y del tiempo de residencia promedio en la conversión, para el caso isotérmico. ($We = 0.0, 0.0002, 0.001, 0.005, 0.1 \text{ mol/l}$)

Los estados estacionarios obtenidos para el sistema no isotérmico son:

	E.E. ESTABLE IGNICION	E.E. INESTABLE OPERACION	E.E. ESTABLE EXTINCION
I	0.0005722	0.001453	0.002
m	0.49331 ($\chi=0.58$)	0.570 ($\chi=0.50344$)	0.99 ($\chi=0.01$)
T	370.699	356.53	315.95
W	0.0001238	0.0001385	0.000199
μ_0	0.002174	0.00107	$5.8784e-06$
μ_1	6.0822	5.1565	0.0914
μ_2	34012.46	49660.77	2847.77
Q	1.9989	1.9993	1.999807
Mw	5592.07	9630.76	31125.45

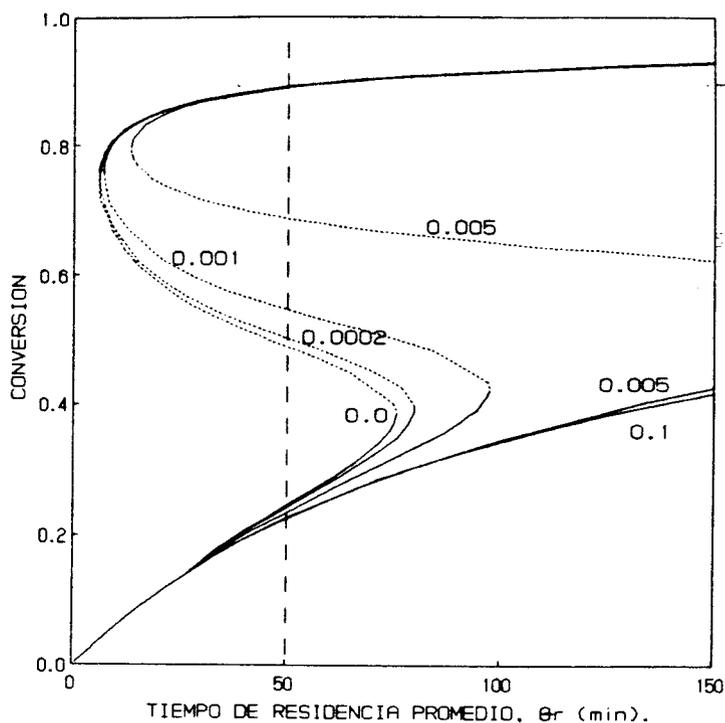


Fig. 1.3.- Diagrama de bifurcación. Influencia del agente de transferencia, en el flujo de alimentación, y del tiempo de residencia promedio en la conversión, para el caso isotérmico. ($We = 0.0, 0.0002, 0.001, 0.005, 0.1 \text{ mol/lit}$)

Los estados estacionarios obtenidos para el sistema no isotérmico son:

	E.E. ESTABLE IGNICION	E.E. INESTABLE OPERACION	E.E. ESTABLE EXTINCION
I	0.0005722	0.001453	0.002
m	0.49331 ($\chi=0.58$)	0.570 ($\chi=0.50344$)	0.99 ($\chi=0.01$)
T	370.699	356.53	315.95
W	0.0001238	0.0001385	0.000199
μ_0	0.002174	0.00107	$5.8784e-06$
μ_1	6.0822	5.1565	0.0914
μ_2	34012.46	49660.77	2847.77
Q	1.9989	1.9993	1.999807
Mw	5592.07	9630.76	31125.45

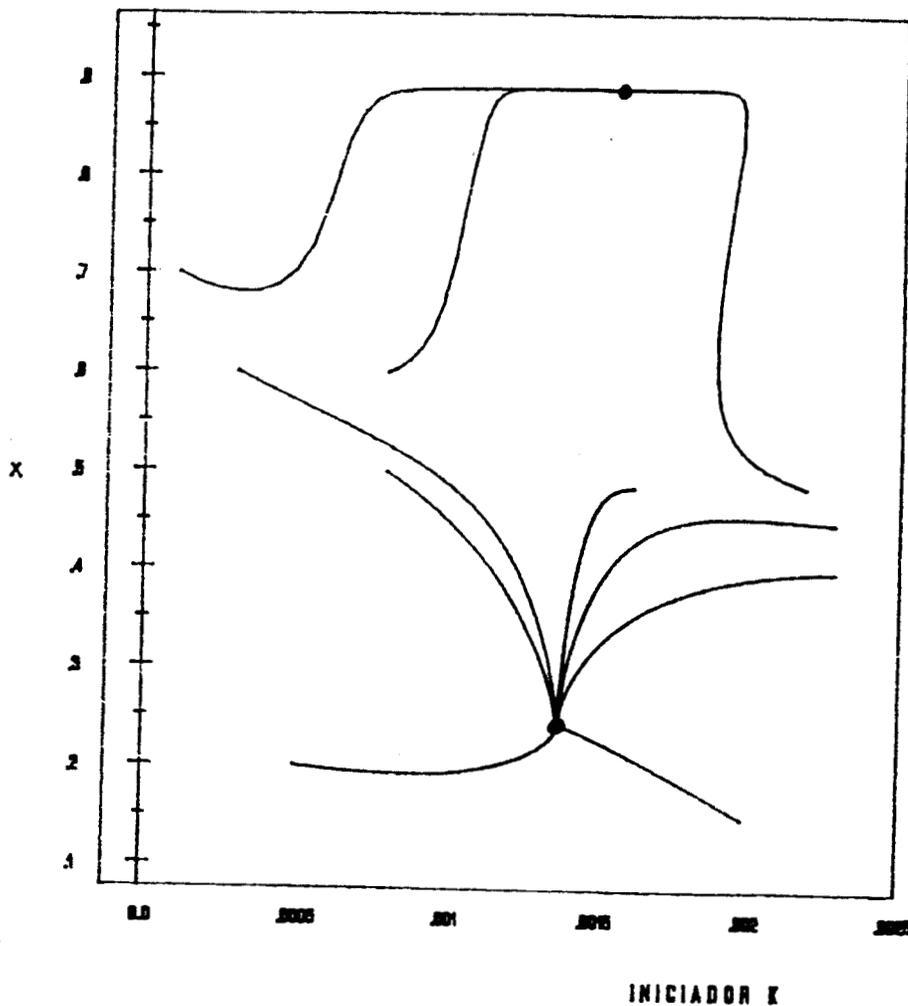


Fig. 1.4.- Retrato fase de la conversión y la concentración del iniciador. Caso isotérmico.

Desde el punto de vista del ingeniero de procesos es necesario operar en el estado estacionario inestable. Aunque el estado estacionario estable definido como ignición (para el caso no isotérmico; fig. 1.3) está dentro del rango de operación utilizado en la industria para la polimerización en masa [0.55,0.65] (Friis y Hamielec, 1975), es evidente que para el caso isotérmico este punto está fuera del rango de operación (fig. 1.3). Este estado estacionario corresponde a la ignición y al manejo de un flujo viscoso. El otro estado estacionario es un punto de extinción. Con el fin de corroborar estos resultados desde un punto de vista dinámico se grafica el retrato fase de la conversión contra el iniciador. Este retrato fase corrobora la existencia de dos estados estacionarios estables. Si estos existen, desde un punto de vista matemático debe existir un estado estacionario inestable (Fig. 1.4). Este sistema de ecuaciones se resolvió con la subrutina DVERK del IMSL que utiliza el método de Runge-Kutta-Verner. Es posible utilizar este método numérico porque el sistema no es rígido. La rigidez del sistema fué eliminada al utilizar la suposición del estado casi-estacionario en los radicales activos (sección 1.3; Apéndice B).

El análisis descrito por las gráficas 1.5-8 se desarrolló con respecto al agente de transferencia en la alimentación y con respecto al tiempo de residencia (1.2-3). En éstas se observa que:

- El suministro de agente de transferencia puede colapsar los tres estados estacionarios formándose un único estado estacionario que es un atractor. Este corresponde a la extinción de la reacción y es un punto que debe ser evitado. A nivel industrial se utilizan los agentes de transferencia para controlar o detener la reacción (figs. 1.5-7).
- Como la conversión de monómero no se modifica significativamente en el rango donde existen los tres estados estacionarios, la viscosidad no es afectada visiblemente (Fig. 1.6). Es evidente que la magnitud del coeficiente global de transferencia de calor no se modifica de una manera importante ya que depende fuertemente de la viscosidad (y ésta de la conversión; ecs. 1.5.21, 25).

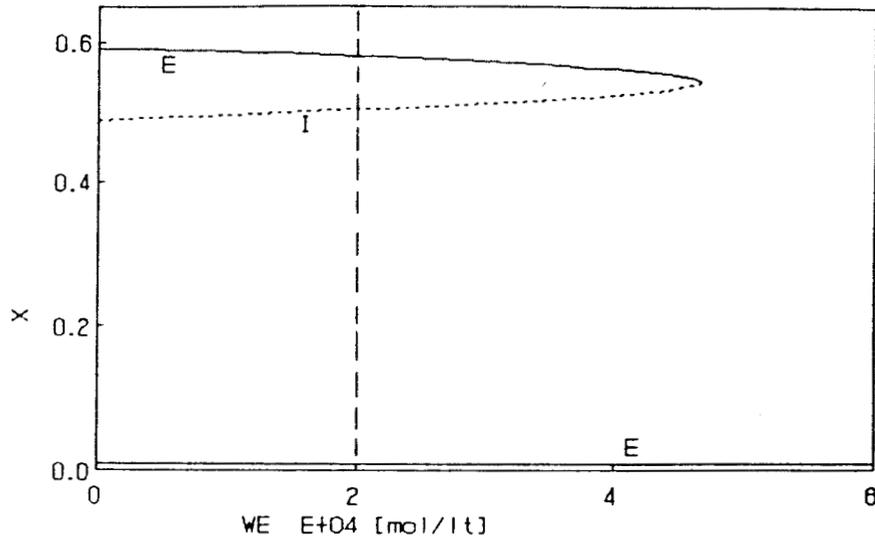


Fig. 1.5.- Diagrama de bifurcación. Influencia de la concentración del agente de transferencia, en el flujo de alimentación, en la conversión. Caso no-isotérmico.

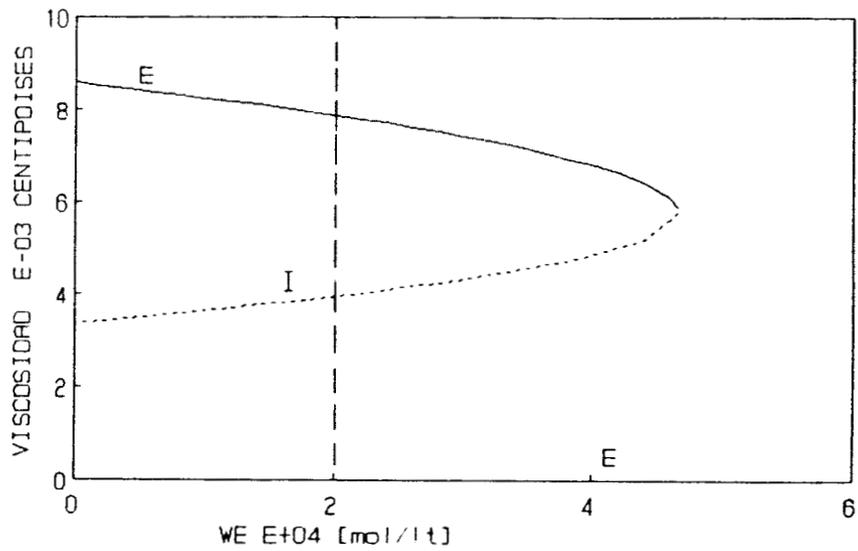


Fig. 1.6.- Diagrama de bifurcación. Influencia de la concentración del agente de transferencia, en el flujo de alimentación, en la viscosidad de la mezcla polimérica. Caso no-isotérmico.

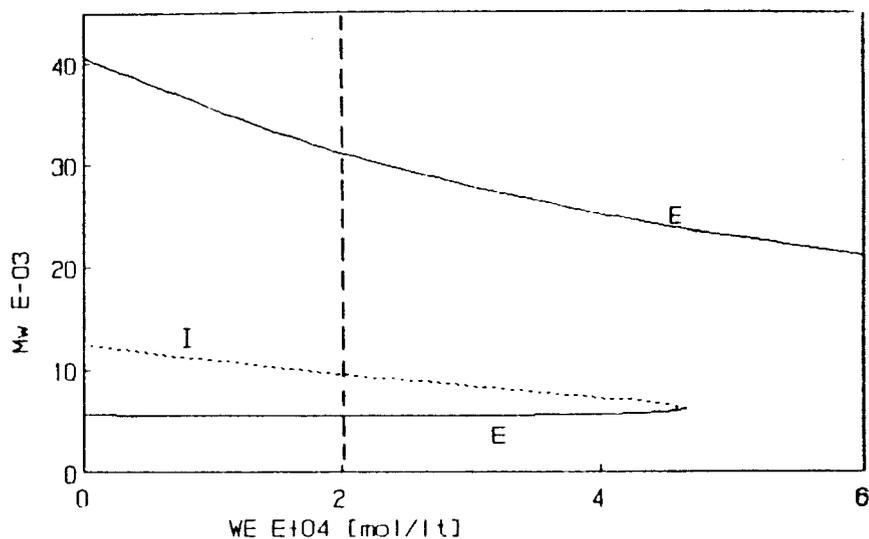


Fig. 1.7.- Diagrama de bifurcación. Influencia de la concentración del agente de transferencia, en el flujo de la alimentación, en el grado de polimerización promedio en peso, M_w . Caso no-isotérmico.

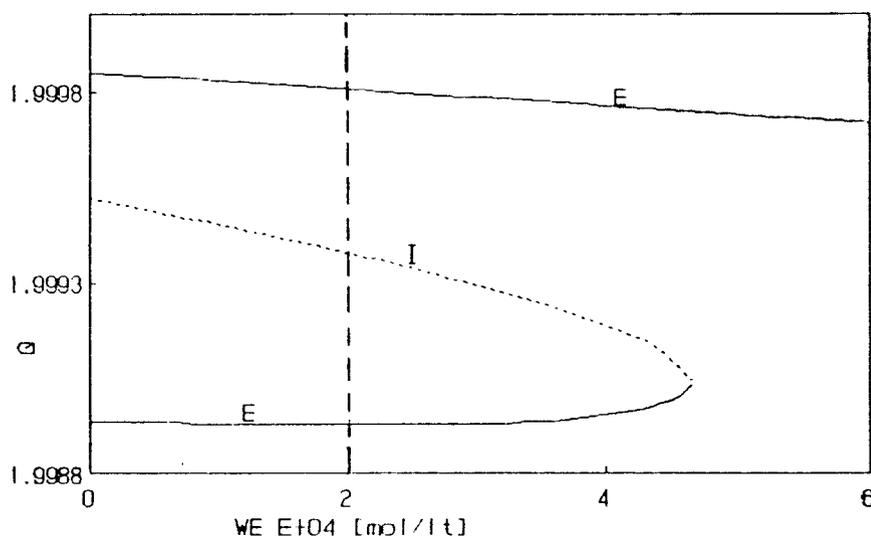


Fig. 1.8.- Diagrama de bifurcación. Influencia de la concentración del agente de transferencia, en el flujo de la alimentación, en la polidispersidad, Q . Caso no-isotérmico.

-Las variaciones en la polidispersidad no son grandes, sin embargo, el peso molecular es altamente sensible a las modificaciones del agente de transferencia. Esto es consistente con la práctica industrial, en ésta se emplea el agente de transferencia para controlar el peso molecular o para regular la velocidad de reacción (figs. 1.7 y 1.8).

CAPITULO II

CONTROL MEDIANTE LA LINEALIZACION PARCIAL O COMPLETA

En este capítulo se describe la técnica del control no lineal, basada en la geometría diferencial, utilizada en los capítulos siguientes. El control no lineal descrito permite regular y efectuar seguimientos sobre las salidas del sistema y rechazar las perturbaciones medidas. Esta técnica es aplicable a una clase razonablemente grande de sistemas no lineales, dentro de los que se encuentran los reactores de polimerización continuos agitados y muchos otros procesos de la Ing. Química.

2.1.- INTRODUCCION

A escala industrial los reactores químicos y en especial los de polimerización son controlados mediante técnicas convencionales (Hopkins, 1979), las que comunmente utilizan de manera muy superficial los conocimientos estructurales (no lineales) del proceso (mapas de bifurcación, multiplicidad y estabilidad) y su sintonización demanda grandes esfuerzos (prueba y error). En general, el control de los procesos no lineales es logrado con controladores lineales, los que en algunos casos adaptan sus

ganancias de acuerdo al tamaño del error. Esta es la idea fundamental de los controladores de modo dual, los de tres zonas y los controladores PID de ganancia variable. Las técnicas anteriores están restringidas a sistemas de una entrada y una salida (Shinsky, 1979; Alvarez *et al.*, 1988). El conocimiento de las características no lineales del proceso crea la necesidad de diseñar sistemas de control más poderosos. Para controlar estos sistemas, que presentan no linealidades fuertes, es necesario utilizar las técnicas del control no lineal, éstas son más eficientes y pueden operar en condiciones menos conservadoras que las convencionales. Independientemente del tipo de control que se implemente, las técnicas no lineales ayudan a entender la naturaleza no lineal de los procesos y de su problema de control asociado.

En este capítulo se presenta la metodología utilizada en el *capítulo 3* para diseñar un control multivariable pre/retro-alimentado con rechazo a perturbaciones.

2.2.- REVISION BIBLIOGRAFICA

En las dos últimas décadas se han desarrollado numerosos estudios sobre el control de los sistemas no lineales. Muchos de estos estudios utilizan los métodos de la geometría diferencial, la que ha probado ser una herramienta muy útil para el estudio de los sistemas no lineales. Hasta la fecha, la linealización total o parcial de éstos sistemas es el elemento común en todos los métodos de control no lineal que se basan en la geometría diferencial. Para linealizar el sistema desarrollan una transformación no lineal de los estados y/o las entradas de control. Esta transformación lleva al sistema a un equivalente lineal controlable. Es importante mencionar que el sistema equivalente linealizado es exacto y no es una aproximación, como es el caso de la linealización local utilizada en el diseño de sistemas de

control con técnicas lineales. Una característica distintiva de estos métodos es que permiten desarrollar analogías de muchos resultados de los sistemas lineales. A continuación se hará una breve descripción de los principales trabajos desarrollados sobre este tema.

Hirschorn (1979) encontró las condiciones suficientes para que un sistema no lineal sea invertible y adaptó, a los sistemas no lineales, el algoritmo desarrollado por Silverman (1969) para encontrar la inversa dinámica de un sistema lineal. La invertibilidad dinámica es importante porque está relacionada con la factibilidad de una estructura de control.

Su (1982) determinó las condiciones necesarias y suficientes para transformar un sistema, de una entrada y una salida, a su equivalente lineal. Hunt *et al.* (1983) extendieron el trabajo de Su y establecieron las condiciones de globalidad para los sistemas de múltiples entradas y múltiples salidas. Calvet y Arkun (1988) estudiaron los efectos de las perturbaciones medidas, obtuvieron un sistema casi-lineal controlable e implementaron un sistema de control utilizando la estructura del *Control de Modelo Interno (Internal Model Control)*. Hoo y Kantor (1985) aplicaron el planteamiento de Su (1982) para controlar un reactor continuo agitado donde se lleva a cabo una reacción exotérmica de primer orden, posteriormente (1986), aplicaron esta metodología a un reactor biológico y conjeturando que la transformación era global. Además, utilizaron un filtro Kalman para estimar los estados no medibles y efectuaron pruebas de robustez, sus resultados fueron satisfactorios.

Alvarez y González (1987) estudiaron un sistema de dos estados con una entrada y una salida. Determinaron una región bien definida del espacio de estados donde la controlabilidad, la transformabilidad y la estabilidad son globales. Utilizan un esquema de control PI (control proporcional e integral) y PID (control proporcional, integral y derivativo). Alvarez *et al.* (1988) aplicaron esta técnica a un modelo riguroso de un reactor

continuo agitado de polimerización. Sánchez, (1989) estudió con un modelo riguroso, de tres estados con dos entradas y dos salidas, la polimerización en masa del PMMA (metil metacrilato), desarrolló un control deslizante y efectuó pruebas de desempeño y robustez.

2.3.- PRELIMINARES

Aunque el objetivo de este trabajo no es presentar una revisión extensa de la teoría del control no lineal, porque esta puede encontrarse en la literatura citada en la sección 2.2, es necesario sin embargo, para una mejor comprensión de este texto, introducir algunas definiciones y conceptos que serán útiles para que este trabajo sea autocontenido.

Sean $f(x)$ y $g(x)$ dos campos vectoriales suaves (infinitamente diferenciables) en X , entonces, la derivada direccional se define por:

$$L_f g(x) = \langle dg, f \rangle = \frac{\partial g(x)}{\partial x} f(x) \quad (2.3.1)$$

la derivada direccional recursiva por:

$$L_f^k g(x) = L_f (L_f^{k-1} g(x)) \quad (2.3.2a)$$

$$L_f^0 g(x) = g(x) \quad (2.3.2b)$$

y el producto vectorial de Lie por:

$$D_f g(x) = [f, g] = \frac{\partial g(x)}{\partial x} f(x) - \frac{\partial f(x)}{\partial x} g(x) \quad (2.3.3)$$

Para tratar sistemas con entradas exógenas variantes en tiempo, $d(t)$, es conveniente introducir la siguiente derivada de Lie:

$$D_f g = D_f g + \frac{\partial g}{\partial d} d \quad (2.3.4)$$

la derivada de un campo escalar $\alpha(x,d)$, (Alvarez *et al.*, 1990, 1991):

$$\mathcal{L}_f^0 \alpha = \alpha \quad (2.3.5a)$$

$$\mathcal{L}_f \alpha = L_f \alpha + \alpha_d \dot{d} \quad (2.3.5b)$$

$$\mathcal{L}_f^k \alpha = L_f (\mathcal{L}_f^{k-1} \alpha), \quad k \geq 1 \quad (2.3.5c)$$

$$\alpha_d = \left[\frac{\partial \alpha}{\partial d_1}, \dots, \frac{\partial \alpha}{\partial d_p} \right] \quad (2.3.5d)$$

INVOLUTIVIDAD.- Sea $\{g_1(x,t), \dots, g_m(x,t)\}$ ($m \leq n$) un conjunto de campos vectoriales que, para cada tiempo t y para todo $x \in X \subset \mathbb{R}^n$, son linealmente independientes. Este conjunto es involutivo si para cada tiempo t , existen campos escalares suaves, $\alpha_{ijk}(x,t)$, donde $1 \leq i, j, k \leq m$ tales que todos los productos de Lie entre pares de campos pueden expresarse como una combinación lineal de los campos $\{g_1(x,t), \dots, g_m(x,t)\}$. Es decir:

$$\mathcal{D}_{g_i} g_j = \sum_{k=1}^m \alpha_{ijk}(x,t) g_k(x,t) \quad (2.3.6)$$

DEFINICION.- Sea $F(X,d)$ un transformación suave en $X \times D$. Para cada $d \in D$, $F: X \rightarrow F(X,d)$ es una transformación de X en $F(X,d)$ (para un d fijo, la imagen de X en F). En $X \times D$, $F(X,d)$ es semiglobalmente invertible si para todo $d \in D$ y para cualquier $w \in F(X,d)$, la ecuación $w = F(X,d)$ tiene una solución única en X .

En los problemas físicos las propiedades están restringidas dentro del espacio de estados y una propiedad global está determinada sobre un conjunto bien definido del espacio de estados (Alvarez y González, 1988). La invertibilidad local en X (la no singularidad de la matriz jacobiana en X) de una transformación no garantiza la invertibilidad semiglobal en todo punto x en X (Fujisawa y Kuh, 1971) y significa que el sistema es invertible en la vecindad de un punto. En el siguiente teorema se establece una condición suficiente para la inversión semiglobal.

TEOREMA 1.- La transformación F , es semiglobalmente invertible en X si existe una constante $\epsilon > 0$, tal que los menores principales $\Delta_1, \dots, \Delta_n$ de la matriz jacobiana $F_x(X,d)$ satisfacen la prueba de la razón (Kou et al., 1973; Hunt et al., 1983):

$$\forall d \in D, \quad |\Delta_1| \geq \epsilon, \quad \frac{|\Delta_2|}{|\Delta_1|} \geq \epsilon, \dots, \quad \frac{|\Delta_n|}{|\Delta_{n-1}|} \geq \epsilon \quad \text{en } X \quad \epsilon \quad \text{en} \quad (2.3.7)$$

ESTABILIDAD DE SISTEMAS EN CASCADA.- El problema de la estabilidad de los sistemas en cascada se reduce al problema de la estabilidad de los sistemas triangulares:

$$\dot{x} = F(x) \quad (2.3.8a)$$

$$\dot{y} = G(x,y) \quad (2.3.8b)$$

donde $x \in \mathbb{R}^k$, y $y \in \mathbb{R}^m$. Localmente, la estabilidad asintótica de los subsistemas 2.3.8a y b implica la estabilidad asintótica del sistema 2.3.8. Por otro lado, ¿la estabilidad global y el comportamiento asintótico de los subsistemas implica que el sistema 2.3.8 sea globalmente asintóticamente estable? Esto se establece en el siguiente teorema:

TEOREMA 2.- Si el subsistema 2.3.8a y $\dot{y} = G(\bar{x}, y)$ son globalmente asintóticamente estables (GAS), y toda órbita del sistema 2.3.8 esta acotada en el futuro, entonces, el sistema 2.3.8 es globalmente asintóticamente estable (Seibert y Suárez, 1990)

INVERSA DINAMICA (ALGORITMO DE HIRSCHORN; 1979).- Se dice que un sistema es invertible si dado un $y(t)$, existe una entrada única, $u(t)$, que, aplicada al sistema da como salida $y(t)$.

El algoritmo de Hirschorn es una extensión, a cierta clase de sistemas no lineales invariantes en el tiempo, del algoritmo desarrollado por

Silverman (1969) para invertir sistemas lineales multivariados. Consiste en construir una secuencia de sistemas, los que cambian el mapa de las salidas hasta que el sistema pueda ser resuelto en términos de x , u , y y sus derivadas. Básicamente, esta secuencia de sistemas se obtiene derivando las salidas con respecto al tiempo, t . Las derivaciones se efectúan hasta que el vector de entradas, u , aparezca explícitamente. A continuación se describe este algoritmo, al que se le incluye una extensión para los sistemas con perturbaciones exógenas propuesta por Alvarez *et al.* (1990; 1991):

Consideremos un sistema no lineal de la forma siguiente:

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= f(x, d) + G(x, d)u \\ y &= h(x, d)\end{aligned}\tag{2.3.9}$$

$$\begin{aligned}x &\in X, \quad y \in Y, \quad u \in U \\ G &= [g_1, \dots, g_m]\end{aligned}$$

donde X , U y Y son subconjuntos de \mathbb{R}^n , \mathbb{R} y \mathbb{R}^m , respectivamente, f y g_i son campos vectoriales suaves en $X \times D$, x son los estados del sistema, y son las salidas, u son las entradas manipuladas o de control y d son las entradas exógenas conocidas que son, por tramos, continuas en el tiempo.

a) Derivar la salida y_1 con respecto al tiempo, de esta forma se obtiene la siguiente transformación de las salidas:

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \vdots \\ \dot{y}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{h}_1(x, d) \\ \vdots \\ \dot{h}_m(x, d) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{L}_f h_1(x, d) \\ \vdots \\ \mathcal{L}_f h_m(x, d) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} L_{g^1} h_1(x, d) \dots L_{g^m} h_1(x, d) \\ \vdots \\ L_{g^1} h_m(x, d) \dots L_{g^m} h_m(x, d) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_m \end{bmatrix}\tag{2.3.10}$$

Es decir, $\dot{y} = h_0(x, d) + D_0(x, d)u$.

b) Encontrar un punto $x \in X$ donde el número máximo de ecuaciones para el vector de salidas, u , sea:

$$r_1 = \text{Max}\{\text{Rango } D_o(x, \delta)\}_{x \in X} \tag{2.3.11}$$

c) Reordenar el conjunto de ecuaciones 2.3.9 de tal forma que las primeras r_1 ecuaciones sean independientes en $x \in X$, es decir:

$$E_o D_o = \begin{bmatrix} D_{o1} & \dots & \dots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{o2} & \dots & \dots \end{bmatrix}_{(m \times m)} \tag{2.3.12}$$

d) Si $r_1 < m$, el sistema 2.3.9 no es invertible. Entonces, es necesario derivar las $m - r_1$ ecuaciones restantes:

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_o \\ \ddot{y}_{r_1+1} \\ \vdots \\ \dot{y}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_o \\ \mathcal{L}_f^2 h_{r_1+1}(x, d) \\ \vdots \\ \mathcal{L}_f^2 h_m(x, d) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} D_{o1} \\ L_{g1} L_f h_{r_1+1}(x, d) \dots L_{gm} L_f h_{r_1+1}(x, d) \\ \vdots \\ L_{g1} L_f h_m(x, d) \dots L_{gm} L_f h_m(x, d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_m \end{bmatrix} \tag{2.3.13a}$$

$$\tag{2.3.13b}$$

Es decir:

$$\begin{bmatrix} \dot{y} \\ \ddot{y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_o(x, \delta) \\ \dots \\ h_1(x, \delta) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} D_o(x, \delta) \\ \dots \\ D_1(x, \delta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_o \\ \dots \\ u_1 \end{bmatrix} \tag{2.3.14a}$$

$$\tag{2.3.14b}$$

e) Encontrar un punto $x \in X$ donde el número máximo de ecuaciones para el vector de salidas, u_1 , del subsistema 2.3.13b, sea:

$$r_2 = \text{Max}\{\text{rango } D_1(x, \delta)\}_{x \in X} \tag{2.3.15}$$

f) Reordenar el conjunto de ecuaciones 2.3.12 de tal forma que las primeras r_2 ecuaciones sean independientes en $x \in X$, es decir:

$$E_1 D_1 = \begin{bmatrix} D_{11} & \dots & \dots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{22} & \dots & \dots \end{bmatrix}_{(r_2 \times m) \times (m-r_1 \times m)} \quad (2.3.16)$$

d) Si $r_1 + r_2 < m$, derivar las $m - (r_1 + r_2)$ ecuaciones restantes, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, hasta que $r_1 + r_2 + \dots = m$, de esta manera se obtiene la siguiente relación entre las entradas y las salidas:

$$\begin{bmatrix} y^{(r_1)} \\ \vdots \\ y^{(r_m)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{L}^{r_1} h_1(x, d) \\ \vdots \\ \mathcal{L}^{r_m} h_m(x, d) \end{bmatrix}_{(x, \delta)} + \begin{bmatrix} L_{g_1} L_f^{r_1-1} h_1(x, d) \dots L_{g_m} L_f^{r_1-1} h_1(x, d) \\ \vdots \\ L_{g_1} L_f^{r_m-1} h_m(x, d) \dots L_{g_m} L_f^{r_m-1} h_m(x, d) \end{bmatrix}_{(x, \delta)} \begin{bmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_m \end{bmatrix} \quad (2.3.17)$$

tal que la matriz de coeficientes del vector de entradas, u , es no singular en X . $\delta(t)$ denota dependencia con respecto a $d(t)$ y sus derivadas en el tiempo. Es decir:

$$(x, \delta) = [x; d(t), \dot{d}(t), \dots] \quad (2.3.18)$$

La ec. 2.3.16 puede representarse en forma compacta de la manera siguiente:

$$v(t) = w(x, \delta) + F(x, \delta)u \quad (2.3.19)$$

A r_i se le denomina: grado relativo de la salida i con respecto a la entrada manipulada i (Isidori, 1987). Si el grado relativo o índice de invertibilidad

$$r = \sum_{i=1}^m r_i \leq n \quad (2.3.20)$$

existe (es decir, tiene un valor finito), se dice que el sistema 2.3.8 es invertible. El procedimiento para la obtención de una relación 2.3.16 admisible ($|F| \neq 0$) se denomina algoritmo estructural. El detalle y la fundamentación de este algoritmo se encuentra en Hirschorn (1979). Aquí basta decir que si existe la inversa dinámica, el algoritmo tiene un número finito de pasos.

GRADO RELATIVO.- El grado relativo, r_i , es el número de veces que se tiene que diferenciar la salida i -ésima, y_i , en un tiempo t , para que al menos un componente del vector de entradas, $u(t)$, aparezca de manera explícita (Hirschorn, 1979; Isidori, 1987) y para que la matriz de desacoplamiento $F(x, \delta)$ sea no singular. Puede interpretarse también como una medida de las interacciones dinámicas y de la respuesta dinámica del sistema.

MATRIZ DE DESACOPLAMIENTO.- La matriz de desacoplamiento, $F(x, \delta)$, está definida para todo tiempo, t , por:

$$F(x, \delta) = \begin{bmatrix} L_{g^1} L_f^{r_1-1} h_1(x, d) & \dots & L_{g^m} L_f^{r_1-1} h_1(x, d) \\ \vdots & & \vdots \\ L_{g^1} L_f^{r_m-1} h_m(x, d) & \dots & L_{g^m} L_f^{r_m-1} h_m(x, d) \end{bmatrix} \quad (2.3.21)$$

donde, $x \in X$. Si la matriz de desacoplamiento es invertible, el sistema es invertible.

2.4.- TRANSFORMACION NO LINEAL

Si suponemos que el sistema es invertible, con un grado relativo r en X , para todo tiempo, t , entonces, la relación 2.3.16 existe, es decir, $|F(x, \delta)| \neq 0$ en X y $t \geq 0$. Dicha relación sugiere el siguiente cambio de coordenadas:

$$\begin{aligned} \phi_1(x, \delta) &= h_1(x, d) \\ \phi_2(x, \delta) &= \mathcal{L}_f h_1(x, d) \\ &\vdots \\ \phi_{r_1}(x, \delta) &= \mathcal{L}_f^{r_1-1} h_1(x, d) \end{aligned}$$

$$\psi_1(x, u, d) = \mathcal{L}_f^{r_1} h_1 + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \mathcal{L}_f^{r_1-1} h_1 u_j$$

$$\begin{aligned} \phi_{r_1+1}(x, \delta) &= h_2(x, d) \\ \phi_{r_1+2}(x, \delta) &= \mathcal{L}_f h_2(x, d) \\ &\vdots \\ \phi_{r_2+r_1}(x, \delta) &= \mathcal{L}_f^{r_2-1} h_2(x, d) \end{aligned}$$

(2.4.1)

$$\psi_2(x, u, d) = \mathcal{L}_f^{r_2} h_2 + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \mathcal{L}_f^{r_2-1} h_2 u_j$$

$$\begin{aligned} &\vdots \\ \phi_{r-r_m+1}(x, \delta) &= h_m(x, d) \\ \phi_{r-r_m+2}(x, \delta) &= \mathcal{L}_f h_m(x, d) \\ &\vdots \\ \phi_r(x, \delta) &= \mathcal{L}_f^{r_m-1} h_m(x, d) \end{aligned}$$

$$\psi_m(x, u, d) = \mathcal{L}_f^{r_m} h_m + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \mathcal{L}_f^{r_m-1} h_m u_j$$

Note que las transformaciones $\Psi = [\psi_1(x, u, d), \dots, \psi_m(x, u, d)]'$ están sugeridas por el lado derecho de la ec. 2.3.17. Es decir:

$$\Psi(x, u, d) = w(x, \delta) + F(x, \delta) \tag{2.4.2}$$

y que las transformaciones $\Phi = [\phi_1(x,\delta), \dots, \phi_r(x,\delta)]'$ satisfacen:

$$\begin{aligned}
 \phi_1 &= \mathcal{L}_f \phi_1 = \mathcal{L}_f h_1 = \phi_2 \\
 \phi_2 &= \mathcal{L}_f \phi_2 = \mathcal{L}_f^2 h_1 = \phi_3 \\
 &\vdots \\
 \phi_{\sigma_1-1} &= \mathcal{L}_f \phi_{\sigma_1-1} = \mathcal{L}_f^{r_1-1} h_1 = \phi_{\sigma_1} \\
 \phi_{\sigma_1} &= \mathcal{L}_f \phi_{\sigma_1} = \mathcal{L}_f^{r_1} h_1 + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \mathcal{L}_f^{r_1-1} h_1 u_j = \psi_1 \\
 \phi_{\sigma_1+1} &= \mathcal{L}_f \phi_{\sigma_1+1} = \mathcal{L}_f h_2 = \phi_{\sigma_1+2} \\
 &\vdots \\
 \phi_{\sigma_2-1} &= \mathcal{L}_f \phi_{\sigma_2-1} = \mathcal{L}_f^{r_2-1} h_2 = \phi_{\sigma_2} \\
 \phi_{\sigma_2} &= \mathcal{L}_f \phi_{\sigma_2} = \mathcal{L}_f^{r_2} h_2 + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \mathcal{L}_f^{r_2-1} h_2 u_j = \psi_2 \\
 &\vdots \\
 \phi_{r-rm+1} &= \mathcal{L}_f \phi_{r-rm+1} = \mathcal{L}_f h_m = \phi_{r-rm+2} \\
 &\vdots \\
 \phi_{r-1} &= \mathcal{L}_f \phi_{r-1} = \mathcal{L}_f^{r_m-1} h_m = \phi_r \\
 \phi_r &= \mathcal{L}_f \phi_r = \mathcal{L}_f^{r_m} h_m + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \mathcal{L}_f^{r_m-1} h_m u_j = \psi_m
 \end{aligned} \tag{2.4.3}$$

donde, $\sigma_1 = r_1$, $\sigma_k = \sigma_{k-1} + r_k$, $k = 2, \dots, m$. Suponiendo que ϕ_1, \dots, ϕ_r sean transformaciones válidas (globalmente independientes), la relación 2.3.16 sugiere el siguiente cambio de coordenadas del mapa de salidas (dependencia en x) con retroalimentación (dependencia en u):

$$\psi_i = \varphi_f^{r_i} h_{i1} + \sum_{j=1}^m L_{g_j}^{r_i-1} h_{ij} u_j \quad (i=1, \dots, m) \quad (2.4.4)$$

en forma vectorial esta expresión está representado por:

$$\Psi(x, \delta) = w(x, \delta) + F(x, \delta)u \quad (2.4.5)$$

como $|F| \neq 0$ en X , sabemos que dado un x y un δ , para cada Ψ , la ecuación anterior tiene solución única para u . Tomando como base lo anterior, podemos definir el sistema equivalente transformado en términos de los nuevos estados, z , y entradas, v , transformadas, este es:

$$z_i = \phi_i(x, \delta) \quad (i = 1, \dots, r) \quad (2.4.6a)$$

$$v_j = \psi_j(x, \delta) \quad (j = 1, \dots, m) \quad (2.4.6b)$$

en la notación vectorial este sistema se expresa como:

$$z_i = \phi_i(x, \delta) \quad x \in X \quad (2.4.7a)$$

$$v = \Psi(x, u, \delta) \quad u \in U \quad (2.4.7b)$$

entonces, las relaciones 2.4.3 y 4 se pueden representar como:

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= z_2 \\ \dot{z}_2 &= z_3 \\ &\vdots \\ \dot{z}_{r1-1} &= z_{r1} \\ \dot{z}_{r1} &= v_1, & y_1 &= z_1 \\ \dot{z}_{r1+1} &= z_{r1+2} \\ &\vdots \\ \dot{z}_{r1+r2} &= v_2, & y_2 &= z_{r1+1} \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

$$\begin{array}{l}
 \vdots \\
 \hline
 \dot{z}_{r-rm+1} = z_{r-rm+2} \\
 \vdots \\
 \dot{z}_r = v_m, \quad y_m = z_{r-rm+1}
 \end{array} \quad (2.4.8)$$

en forma vectorial las ecuaciones 2.4.8 están representadas por:

$$\begin{array}{l}
 \dot{z}_I = \Gamma z_I + \Pi v, \\
 y = \Delta z_I
 \end{array} \quad \dim z_I = r \quad (2.4.9)$$

donde: $z_I \in Z_I \subset \mathbb{R}^r$; $v \in V \subset \mathbb{R}^m$; $y \in Y \subset \mathbb{R}^m$; $\forall t \geq 0$. Los pares (Γ, Π) y (Γ, Δ) están en la forma de controlabilidad de Brunovsky (1970) y en la forma dual de observabilidad, respectivamente. (Γ, Π) es controlable (cada estado inicial $x(0)$ a un tiempo t_0 puede ser llevado a cualquier estado final $x(t_f)$ en un tiempo finito, $t_f > t_0$, por medio de un control de entradas no acotado v).

$\Gamma =$ bloques diagonales $[\Gamma_1, \dots, \Gamma_m]$, $\dim \Gamma_i = r_i \times r_i$
 $\Pi =$ bloques diagonales $[\Pi_1, \dots, \Pi_m]$, $\dim \Pi_i = r_i \times 1$
 $\Delta =$ bloques diagonales $[\Delta_1, \dots, \Delta_m]$, $\dim \Delta_i = 1 \times r_i$

$$\Gamma_i = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{bmatrix} \quad (2.4.10a)$$

$$\Pi_i = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}, \quad \Delta_i = [1, \dots, 0] \quad (2.4.10b)$$

Hasta aquí se han definido r transformaciones estado a estado (ec. 2.4.7a) y m transformaciones de las salidas (2.4.7b). Para obtener la

transformación del sistema completo requerimos $n-r \geq 0$ transformaciones adicionales estado a estado, $\Phi_{II} = (x, \delta)$:

$$\begin{aligned} z_{r+1} &= \phi_{r+1} \\ &\vdots \\ z_n &= \phi_{n-r} \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

tales que la transformación estado a estado,

$$\Phi = \begin{bmatrix} \Phi_I \\ \Phi_{II} \end{bmatrix} \quad (2.4.12)$$

sea globalmente invertible para cada t , en X . Como la elección de las $n-r$ transformaciones adicionales, $\phi_{r+1}, \dots, \phi_n$, es arbitraria, en principio siempre es posible encontrarlas.

Si suponemos que se han encontrado las $n-r \geq 0$ funciones adicionales, $\phi_{II}(x, \delta) = [\phi_{r+1}(x, \delta), \dots, \phi_n(x, \delta)]'$, es necesario examinar la forma del subsistema dinámico adicional para completar el subsistema equivalente 2.4.9 Definiendo los estados equivalentes adicionales como:

$$z_{r+1} = \phi_{r+1}(x, \delta), \quad (i=1, \dots, n-r) \quad (2.4.13)$$

y derivando con respecto al tiempo, obtenemos el subsistema dinámico, $\dot{\phi}_{II}$:

$$\dot{z}_{r+1} = \mathcal{L}_f \phi_{r+1} + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \phi_{r+1} u_j, \quad (i=1, \dots, n-r) \quad (2.4.14)$$

si definimos, $\eta_i(x, \delta) = \mathcal{L}_f \phi_{r+1}$, entonces;

$$\dot{z}_{r+1} = \eta_i(x, \delta) + \sum_{j=1}^m L_{g_j} \phi_{r+1} u_j, \quad (i=1, \dots, n-r) \quad (2.4.15)$$

como $\Phi(x, \delta)$ es globalmente invertible para cada t , podemos reescribir η^* en términos de los estados equivalentes:

$$\eta_I(z, \delta) = \eta_I^*[\Phi^{-1}(x, \delta), \delta] \quad (2.4.16)$$

Denotemos los $n-r$ estados equivalentes como $z_{II} = [z_{r+1}, \dots, z_n]'$. Entonces la dinámica que forma el subsistema 2.4.7 de coordenadas equivalente está dado por la ec. 2.4.15.

$$\dot{z}_{II} = \eta(z_I, z_{II}, \delta) + \Sigma(z_I, z_{II}, \delta)u \quad (2.4.17)$$

donde:

$$\Sigma(z_I, z_{II}, \delta) = \begin{bmatrix} L_{g1}\phi_{\sigma 1} \dots L_{gm}\phi_{\sigma 1} \\ \vdots \\ L_{g1}\phi_{\sigma m} \dots L_{gm}\phi_{\sigma m} \end{bmatrix} \quad (2.4.18)$$

Entonces, el sistema lineal equivalente esta dado por:

$$\dot{z}_I = \Gamma z_I + \Pi v \quad (2.4.19a)$$

$$\dot{z}_{II} = \eta(z_I, z_{II}, \delta) + \Sigma(z_I, z_{II}, \delta)u \quad (2.4.19b)$$

$$y = \Delta z_I \quad (2.4.19c)$$

y

$$u = F^{-1}(\phi^{-1}(z_I, z_{II}, \delta), \delta) [v - b(\phi^{-1}(z_I, z_{II}, \delta), \delta)] \quad (2.4.20)$$

Para obtener un subsistema independiente de u (ec. 2.4.19b), es necesario elegir $\phi_{II}(x, \delta)$ tal que $\Sigma = 0$. Es decir:

$$\exists \text{ existe un } \phi_{r+1} \ni L_{g_j}\phi_{r+1} = 0, j=1, \dots, m? \quad (2.4.21)$$

Para contestar esta pregunta es necesario conocer el teorema de Frobenius (Su, 1982; Alvarez, 1991), éste es:

TEOREMA DE FROBENIUS.- Dados g_1, \dots, g_m en $X \in \mathbb{R}^n$, existen $n - k$ escalares independientes $\alpha_1(x, t), \dots, \alpha_{n-k}(x, t)$ que satisfacen $L_{g_j} \alpha_k = 0$ en X para todo t , si y solo si $\{g_1, \dots, g_k\}$ es un conjunto independiente e involutivo en X , para todo t .

Por tanto, el teorema aplicado a la ec. 2.4.21 nos dice que siempre es posible encontrar $n - r$ campos escalares $\{\phi(x, \delta)_{r+1}, \dots, \phi_r(x, \delta)\}$, si y solo si, el conjunto $\{g_1, \dots, g_m\}$ es independiente e involutivo en X para todo t , si este es el caso tenemos la siguiente dinámica equivalente:

$$\dot{z}_I = \Gamma z_I + \Pi v \quad (2.4.22a)$$

$$\dot{z}_{II} = \eta(z_I, z_{II}, \delta) \quad (2.4.22b)$$

$$y = \Delta z_I \quad (2.4.22c)$$

2.4.1.- DINAMICA CERO

El subsistema 2.4.19b y 22b se denomina dinámica cero. Esta es muy importante para determinar la factibilidad de una estructura de control porque representa la evolución del sistema cuando es forzado a que $y(t) = \bar{y}(\bar{v})$. Esta dinámica es susceptible a una interpretación física cuando se le puede representar en el espacio de estados original. Si se define $\Phi' = [\Phi'_I, \Phi'_{II}]$, donde, $\Phi'_I = [\Phi_1, \dots, \Phi_r]$; y se desarrolla $\Phi_{II}(x, \bar{d})$, obtenemos:

$$\dot{z}_{II} = \frac{\partial \Phi_{II}}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial \Phi_{II}}{\partial d} \bar{d} = (\Phi_{II}^x) \dot{x} \quad (2.4.23)$$

si se iguala la ec. anterior a la 2.5.6, la dinámica cero en las coordenadas originales se expresa como:

$$(\Phi_{II}^x) \dot{x} = \eta(\bar{z}_I, \Phi_{II}^{-1} \bar{d}) \quad (2.4.24)$$

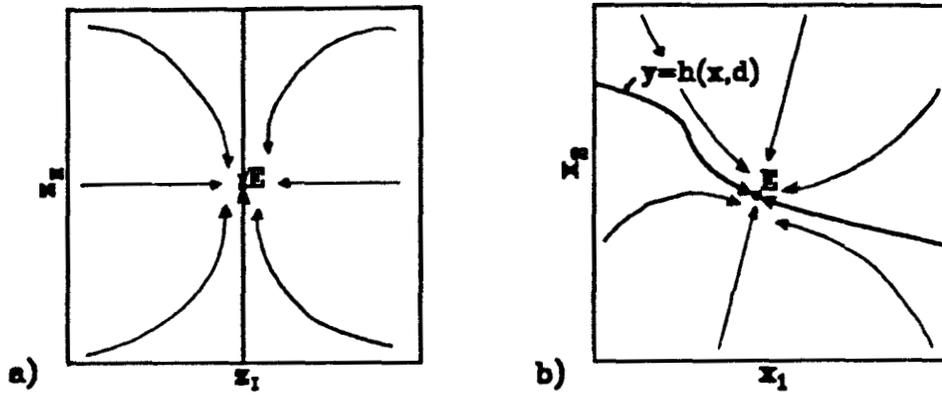


Fig. 2.1.- Retrato fase de un sistema con una dinámica cero, z_{II} , globalmente estable, en el espacio transformado de estados a) y en el espacio de estados original b) (E, estado estacionario estable; I, estado estacionario inestable).

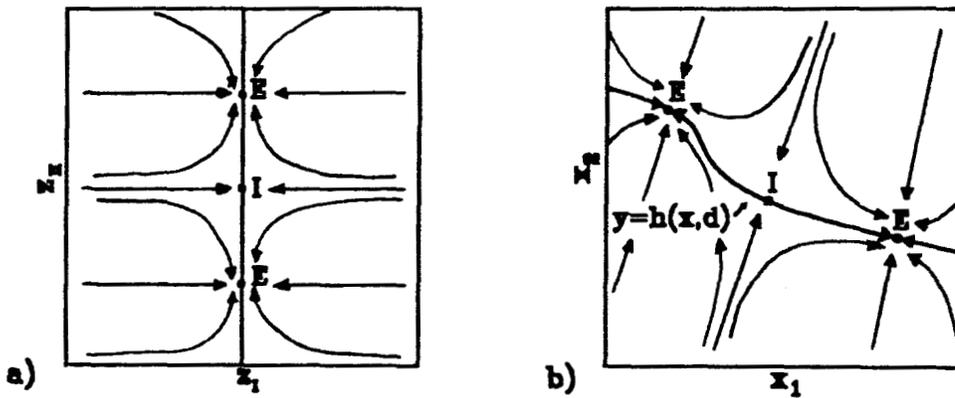


Fig. 2.2.- Retrato fase de un sistema con una dinámica cero, z_{II} , que posee varios puntos de equilibrio, en el espacio transformado de estados a) y en el espacio de estados original b) (E, estado estacionario estable; I, estado estacionario inestable).

Para que una estructura de control sea factible, es necesario que, en el punto nominal de operación, la dinámica cero tenga un único estado estacionario estable. El hecho de que la aproximación lineal, de la dinámica cero, sea localmente estable, no garantiza la factibilidad de la estructura de control, porque la región de estabilidad puede ser muy pequeña. Es posible regular sistemas cuya dinámica cero posea varios puntos de equilibrio. En estos casos es necesario que el punto de operación corresponda a un punto de equilibrio, fig. 2.1, y que éste sea estable. Sin embargo, para el diseño de los sistemas de control es deseable que la dinámica cero sea globalmente estable, es decir, tenga un único atractor, fig. 2.2. Como la región de operación no está restringida por una región de estabilidad, existe una mayor flexibilidad en la selección de las condiciones de operación.

2.5.- SOLUCION DEL PROBLEMA DE CONTROL EN LA FORMA CANONICA EQUIVALENTE

La aplicación de las técnicas de la geometría diferencial permiten transformar los sistemas no lineales del tipo 2.3.8 en su equivalente lineal (en la forma normal simplificada). En éste, el diseño del control no lineal multivariable se puede efectuar utilizando las técnicas convencionales del control lineal. A continuación se describe el procedimiento para el diseño del control.

Como el subsistema 2.4.9 se encuentra en la forma canónica, es controlable y observable (D'Azzo, 1988). Entonces, existe un control lineal equivalente:

$$\mathbf{v} = \bar{\mathbf{v}} + \mathbf{K}(\mathbf{z}_I - \bar{\mathbf{z}}_I) \quad (2.5.1a)$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}}, \delta) + \mathbf{G}(\bar{\mathbf{x}}, \delta)\bar{\mathbf{u}} \quad (2.5.1b)$$

donde,

$$\bar{z}_I = \bar{\phi}_I(\mathbf{x}, \delta) \quad (2.5.2a)$$

$$\bar{v} = \Psi(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{u}}, \bar{\delta}) \quad (2.5.2b)$$

tal que el subsistema 2.4.9 es estable a lazo cerrado, es decir:

$$\dot{\bar{z}}_I = (\Gamma + \Pi K)\bar{z}_I + \Pi \bar{v} - K\bar{z}_I \quad (2.5.3a)$$

$$\mathbf{y} = \Delta \bar{z}_I \quad (2.5.3b)$$

si definimos el error, \mathbf{e} , como:

$$\mathbf{e}_I = \mathbf{z}_I - \bar{\mathbf{z}}_I \quad (2.5.4a)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}} \quad (2.5.4b)$$

entonces:

$$\dot{\mathbf{e}}_I = (\Gamma + \Pi K)\mathbf{e}_I \quad (2.5.5a)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \Delta \mathbf{e} \quad (2.5.5b)$$

como $(\Gamma + \Pi K)$ tiene todos sus valores propios en la con parte real < 0 , entonces $\mathbf{e}_I(t) \rightarrow 0$ y $\boldsymbol{\varepsilon}(t) \rightarrow 0$ cuando $t \rightarrow \infty$. Por lo tanto, cuando $t \rightarrow \infty$ $\mathbf{z}_I(t) \rightarrow \bar{\mathbf{z}}_I$ y $\mathbf{y}(t) \rightarrow \bar{\mathbf{y}}(t)$.

Para garantizar la estabilidad global del sistema debemos requerir que (Seibert y Suárez, 1990; Alvarez *et al.* 1991) el sistema:

$$\dot{\mathbf{z}}_{II} = \eta(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\delta}) \quad (2.5.6)$$

tenga un único punto crítico, $\bar{\mathbf{z}}_{II}$ que sea un atractor global y además que bajo perturbaciones acotadas alrededor de $\bar{\mathbf{d}}$, $\|\mathbf{d}(t) - \bar{\mathbf{d}}\| < \delta$, dado un δ , exista una vecindad

$$\|z_{II}(t) - \bar{z}_{II}\| < \epsilon \quad (2.5.7)$$

aceptable que sea un conjunto atractor para el sistema 2.5.6 con d variable.

2.5.1.- CONTROL NO INTERACTIVO

Para facilitar el mantenimiento y la sintonización, se seleccionó un control no interactivo, es decir, desacoplado. De esta forma, la dinámica del error no es interactiva y las dinámicas de las salidas conservan un comportamiento lineal. Entonces, seleccionamos:

$$K = \begin{bmatrix} 0 & & & 0 & & 0 \\ k_{11} & \dots & k_{1r1} & & & \\ \hline 0 & & & 0 & & 0 \\ & & & k_{21} & \dots & k_{2r2} \\ \hline 0 & & & 0 & & 0 \\ & & & & & k_{m1} \dots k_{mrm} \end{bmatrix} \quad (2.5.8)$$

es decir:

$$v_1 = \bar{v}_1 + \sum_{j=1}^m k_{1j} (z_{r1+j} - \bar{z}_{r1+j}) \quad (2.5.9)$$

Para considerar los errores de modelado se introduce la acción integral:

$$v_1 = \bar{v}_1 + \sum_{j=1}^m k_{1j} (z_{r1+j} - \bar{z}_{r1+j}) + k_I \int_0^t (z_{r1+1} - \bar{z}_{r1+1}) dt \quad (2.5.10)$$

CAPITULO III

CONTROL NO LINEAL DEL PESO MOLECULAR

Se diseña un sistema de control no lineal para un reactor de homopolimerización (Cap. 1). Este reactor posee tres estados estacionarios, dos estables (extinción e ignición) y uno inestable. Como en nuestro caso los estados estacionarios estables no son adecuados para efectuar la polimerización, es necesario llevarla a cabo en la vecindad de un estado estacionario inestable. Tomando en cuenta lo anterior y haciendo consideraciones económicas (la necesidad de desarrollar procesos continuos para disminuir los costos de producción) definimos los objetivos de control, estos son: asegurar la estabilidad, mantener la calidad del producto y regular la velocidad de producción. Este problema de control se analiza de una manera global y se resuelve combinando las herramientas del control no lineal (linearización parcial con pre/retro-alimentación) con las herramientas y conceptos de la ingeniería de reactores de polimerización (conservación de la masa y la energía, cinética de reacción e intercambio de calor). El esquema de control propuesto rechaza las perturbaciones y regula las salidas induciéndoles un comportamiento asintóticamente estable.

3.1.- INTRODUCCION

Muchos polímeros de importancia industrial son obtenidos mediante la homopolimerización por radicales libres en reactores agitados continuos tipo tanque. La falta de estrategias de control adecuadas para mantener una velocidad de producción constante y asegurar el control de calidad del

producto es una consecuencia de las características no lineales del proceso, causadas por la autoaceleración cinética y la alta exotermicidad la reacción. En las polimerizaciones por radicales libres, en masa y en solución, la transferencia de calor es pobre como consecuencia de las altas viscosidades (Hopkins, 1979; Henderson, 1987; 1989).

La cinética de autoaceleración (efecto gel), la exotermicidad de la reacción, las limitaciones en la transferencia de calor y los objetivos económicos, crean la necesidad de diseñar procesos que operen en condiciones de alta sensibilidad paramétrica, con reducidos márgenes de estabilidad o bien en regiones de inestabilidad (Henderson 1987; Alvarez *et al.*, 1990). Es necesario pues, estabilizar el reactor así como garantizar la seguridad en la operación. Este es el primer objetivo control. Además, es necesario controlar la calidad del producto polimérico. Se sabe que aún cuando la conversión de monómero a polímero sea la misma, estos materiales poseen diferentes propiedades mecánicas dependiendo de la distribución de los pesos moleculares. Consecuentemente, el control de la distribución de los pesos moleculares es el segundo objetivo de control.

El propósito de este capítulo es encontrar una configuración que satisfaga adecuadamente los objetivos de control. Para ello se realiza un análisis de todas las posibles configuraciones de control entre las salidas y las entradas del proceso. Básicamente, este análisis consiste en: la construcción de una transformación admisible que lleve al sistema no lineal a uno lineal controlable (sec. 2.4); el análisis de la estabilidad local de las dinámicas ceros (sec. 2.4.1; la linealización de las dinámicas ceros alrededor del punto nominal de operación y la obtención de sus valores característicos); la demostración de la estabilidad global (sec. 2.3) de las dinámicas ceros que son localmente estables. Por último se selecciona una configuración, se analiza la estabilidad estructural de su dinámica cero asociada, se diseña la *ley de control*, y se efectúan pruebas de desempeño y robustez (Capítulo 4).

3.2.- REVISION BIBLIOGRAFICA

La mayor parte de las investigaciones sobre el control de los reactores de polimerización, que se encuentran en la literatura, atacan este problema utilizando técnicas lineales de control. Existen pocos trabajos que utilizan el control no lineal, basados en la geometría diferencial, para controlar los reactores de polimerización. A continuación se hará una breve descripción de estos trabajos:

Alvarez y González (1987) estudiaron un sistema de dos estados con una entrada y una salida. Utilizaron la teoría del control no lineal para determinar una región bien definida del espacio de estados donde la controlabilidad, la transformabilidad y la estabilidad son globales. Para un sistema equivalente lineal, emplearon un esquema de control PI (control proporcional e integral) y PID (control proporcional, integral y derivativo). Alvarez *et al.* (1988) aplicaron esta técnica a un modelo riguroso de un reactor continuo agitado de polimerización. Sánchez, (1989) estudió con un modelo riguroso, de tres estados con dos entradas y dos salidas la polimerización en masa del PMMA (metil metacrilato). Los estados son: el iniciador, la concentración adimensional del monómero y la temperatura del reactor; las entradas manipuladas, la concentración del iniciador del flujo de alimentación y la temperatura de la chaqueta; y las salidas, la conversión y la temperatura. Desarrolló un control deslizante y efectuó pruebas de desempeño y robustez. Daoutidis *et al.* (1990) estudiaron la reacción de polimerización del PMMA con AIBN en un reactor continuo agitado, para esto, utilizaron un modelo matemático que no incluye el efecto gel. Obtienen un control no lineal de dos entradas y dos salidas. Las entradas son: la velocidad del flujo volumétrico del iniciador en el flujo de alimentación y la velocidad del flujo volumétrico del agua de enfriamiento. Y las salidas, la Temperatura del reactor y el peso molecular promedio en número \overline{M}_n . Es importante mencionar que el punto de operación del reactor es un estado estacionario estable. El esquema de control propuesto

en este trabajo anterior posee dos desventajas, a saber: la velocidad de producción (conversión, χ) no es una salida de control, de esta manera, la conversión está determinada por las condiciones de operación; y el punto de operación es un estado estacionario estable (el sistema es localmente estable; sec. 2.4.1), entonces, existe una región de estabilidad donde la dinámica cero es localmente estable (sec. 3.4.3), ante perturbaciones grandes, el sistema puede ser conducido a condiciones de ignición o de extinción (tabla 3.6).

3.3.- DISEÑO DEL SISTEMA DE CONTROL

El diseño de un sistema de control involucra tres etapas:

- i) Definición de los objetivos de control.
- ii) Selección de la estructura de control
- iii) Diseño de la ley de control

En la práctica estas tres etapas se llevan a cabo en forma simultánea, y su desarrollo incluye los conocimientos heurísticos de tanto los ingenieros de instrumentación y control como de los operadores (Stephanopoulos *et al.*, 1980). En este capítulo se diseña, de manera sistemática, un sistema de control para el proceso descrito en el capítulo 1. Para ésto, se utiliza la teoría del control no lineal descrito en el capítulo 2.

Este proceso está formado por siete estados, a saber, la concentración del iniciador (x_1), la concentración del monómero (x_2), la temperatura (x_3), la concentración del agente de transferencia (x_4) y el logaritmo de los tres primeros momentos de las cadenas poliméricas inactivas (x_5 ; x_6 ; x_7). Las salidas susceptibles a ser controladas son: la concentración del monómero

(y_1), la temperatura del reactor (y_2), el logaritmo del grado de polimerización promedio en peso ($y_3 = x_7 - x_6$) ó el logaritmo de la polidispersidad ($y_4 = x_5 - 2x_6 + x_7$). Las variables que pueden utilizarse para controlar el reactor son: la concentración del iniciador en el flujo de alimentación (u_1), la temperatura de la chaqueta de enfriamiento (u_2) y la concentración del agente de transferencia en el flujo de alimentación (u_3). Y las perturbaciones medibles del sistema son: la concentración del monómero en la alimentación (d_1), la temperatura del flujo de alimentación (d_2) y los momentos, cero, uno y dos, en el flujo de alimentación ($d_3; d_4; d_5$). Este sistema dinámico entrada-salida, en la nomenclatura estandar de control, se escribe como:

$$\dot{x} = f(x, d) + \sum_{i=1}^m g_i(x, d) u_i \quad (3.3.1)$$

$$y_i = h_i(x, d) \quad (i=1, \dots, m)$$

$$x \in X$$

donde el espacio de estados $X \subset \mathbb{R}^n$; f y g son campos vectoriales suaves (infinitamente diferenciables), $y \longrightarrow h(x, d)$ es un transformación suave en \mathbb{R}^m y $u_i(t)$ es, por tramos, suave en el tiempo.

3.3.1.- DEFINICION DE LOS OBJETIVOS DE CONTROL

El objetivo de control es regular la distribución de pesos moleculares manteniendo la velocidad de producción y garantizando la estabilidad del reactor. Como se observa en las figuras 1.1 y 1.2 para mantener la velocidad de producción se debe operar en la vecindad de un punto de operación que es inestable a lazo abierto, éste es:

i) $x_1 = 0.001453$ mol/lt,
 $x_2 = 0.5703$ ($\chi=0.50344$),
 $x_3 = 356.53^\circ\text{K}$,
 $x_4 = 0.0001384$ mol/lt,
 $x_5 = -2.97$ (1.0705×10^{-3} mol/lt),
 $x_6 = 0.7123$ (5.1564 mol/lt), y
 $x_7 = 4.696$ (49660.77 mol/lt).

ii) Las entradas nominales de control son:

$$u_1 = 0.002 \text{ mol/lt},$$
$$u_2 = 315^\circ\text{K}, \text{ y}$$
$$u_3 = 0.0002 \text{ mol/lt}.$$

iii) Las entradas exógenas son:

$$d_1 = 1 (\chi=0),$$
$$d_2 = 343^\circ\text{K},$$
$$d_3 = 0,$$
$$d_4 = 0 \text{ y}$$
$$d_5 = 0.$$

3.3.2. SELECCION DE LA ESTRUCTURA DE CONTROL

La segunda etapa para el diseño de un sistema de control está subdividida en tres partes;

- i) Selección de las mediciones
- ii) Selección de los actuadores
- iii) Selección de la configuración de control

La selección inicial de las variables de medición y variables manipuladas o actuadores dependen de manera directa de los objetivos de control y de las restricciones técnicas propias del proceso. Por selección de la configuración de control entendemos la interconexión entre las variables medidas y las entradas manipuladas (Stephanopoulos *et al.* 1980). En particular la elección estructural es muy importante en el diseño del sistema de control. En este trabajo se estudia la primera y la tercera etapa. En la sección 3.4 se efectúan todas las combinaciones entrada-salida posibles y se selecciona la configuración que mejor satisface los objetivos de control (sec. 3.4). Este análisis se hace empleando las técnicas de control no lineal, basadas en la geometría diferencial, que se describen en el capítulo 2.

3.3.3.- DISEÑO DE LA LEY DE CONTROL

Una vez seleccionada la estructura de control se diseña la ley de control. Para esto es necesario:

i) Derivar las condiciones de invertibilidad (capítulo 2), en el conjunto $[f(x,d), g(x,d), u(x,d)]$, de tal forma que exista una transformación global que lleve al sistema 3.3.1 en $X \times D \times U$, a la forma normal simplificada. Estas condiciones son: que exista un vector grado relativo, r , finito; que tanto la matriz de desacoplamiento, $F(x,d)$, (ec. 2.3.20) como la matriz Jacobiana de la transformación $\Phi(x,d)$ satisfagan la prueba de la razón (ec. 2.3.7) ; y que la parte no controlable del sistema (dinámica cero)transformado sea globalmente estable (sec. 2.3). Si este subsistema es localmente estable, la región de estabilidad debe ser lo suficientemente grande como para asegurar la operación de una manera segura.

ii) Construir un control no lineal prealimentado-retroalimentado

$$u(x,d,\bar{y}) \in X \times D \times Y, \quad y = h(x,d)$$

donde el error de las salidas tiendan asintóticamente a cero

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e(t) = (y(t) - \overline{y(t)}) = 0$$

3.4.- SELECCION DE LA CONFIGURACION DE CONTROL

En esta sección se efectúa la selección de una configuración de control, la cual debe satisfacer adecuadamente los objetivos de control (sec. 3.3.1). Para ello se hace un análisis estructural de los sistemas formados por el modelo del reactor de polimerización, descrito en el capítulo 1, y todas las combinaciones posibles entre las salidas que nos son de interés y las entradas manipuladas. Utilizando la teoría del control no lineal, se analiza la estabilidad local (en el punto de operación nominal) de las dinámicas ceros de todas las posibles configuraciones de control y se prueba la estabilidad global de las configuraciones de control que localmente son estables.

Para simplificar el análisis es conveniente que las las entradas manipuladas, u , no aparezcan explícitamente en la dinámica cero (2.4.19b y 22b),

$$\dot{z}_{II} = \eta^{\circ}(z_I, z_{II}, \delta) + \Sigma(z_I, z_{II}, \delta)u, \quad (2.4.19b)$$

es decir que $\Sigma(z_I, z_{II}, \delta)u = 0$. Para que ésto se cumpla, es necesario que el conjunto de campos vectoriales g_1 sea involutivo (sec. 2.4). Antes de comenzar el análisis se prueba la involutividad de este conjunto de campos vectoriales para todas las posibles combinaciones de g_1 .

3.4.1.- INVOLUTIBILIDAD DEL CONJUNTO DE CAMPOS VECTORIALES g_1 .

Para que los sistemas transformados, (1-entrada/1-salida, 2-entradas/2-salidas y 3-entradas/3-salidas) que se analizan en las

secciones siguientes, se encuentren en la forma normal simplificada (ecs. 2.4.22) es necesario que los conjuntos de campos vectoriales g_i , $i = 1, i = 1,2$ y $i = 1,2,3$ sean involutivos (sec. 2.3). A continuación se demuestra la involutibilidad de estos:

Sea g_i un conjunto de campos vectoriales, donde $i = 1,2,3$;

$$g_1 = \begin{bmatrix} \theta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad g_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \gamma \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad g_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \theta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (3.4.1)$$

$$\gamma = \gamma(x_2, x_3) \text{ y } \theta = \text{cte.}$$

Si efectuamos el producto vectorial;

$$[g_i, g_j] \quad \forall i=j, j=1,2,3 \quad (3.4.2)$$

es decir;

$$[g_1, g_1] = [g_2, g_2] = [g_3, g_3] = 0 \quad (3.4.3a)$$

$$[g_1, g_2] = \frac{\partial g_2}{\partial x} g_1 - \frac{\partial g_1}{\partial x} g_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} & g_{23} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.4.3b)$$

$$[g_1, g_2] = [g_2, g_1] = 0 \quad (3.4.3c)$$

$$[g_1, g_3] = \frac{\partial g_3}{\partial x} g_1 - \frac{\partial g_1}{\partial x} g_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.4.3d)$$

$$[g_1, g_3] = [g_3, g_1] = 0 \quad (3.4.3e)$$

$$[g_2, g_3] = \frac{\partial g_3}{\partial x} g_1 - \frac{\partial g_1}{\partial x} g_3, \quad (3.4.3f)$$

como $g_3 = g_1$, entonces,

$$[g_2, g_3] = [g_2, g_1] = [g_1, g_2] = [g_3, g_2] = 0 \quad (3.4.4)$$

Tomado como base los resultados anteriores se concluye que:

- Como existe un $\alpha_{ijk} = 0$ para todo $i, j = 1; i, j = 2; e i, j = 3$, tal que:

$$[g(x)_i, g(x)_j] = \sum_{k=1}^1 \alpha_{ijk} g(x)_k = 0 \quad (3.4.5)$$

estos conjuntos de campos vectoriales son trivialmente involutivos para las configuraciones de control de 1-entrada/1-salida.

- Como existe un $\alpha_{ijk} = 0$ para todo $i, j = 1,2; i, j = 2,3; e i, j = 1,3$, tal que:

$$[g(x)_i, g(x)_j] = \sum_{k=1}^2 \alpha_{ijk} g(x)_k = 0 \quad (3.4.6)$$

estos conjuntos de campos vectoriales son trivialmente involutivos para las configuraciones de control de 2-entradas/2-salidas.

- Como existe un $\alpha_{ijk} = 0$ para todo $i, j = 1,2,3$, tal que:

$$[g(x)_i, g(x)_j] = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ijk} g(x)_k = 0 \quad (3.4.7)$$

este conjunto de campos vectoriales es trivialmente involutivo para las configuraciones de control de 3-entrada/3-salida.

3.4.2.- CASO DE 1-ENTRADA/1-SALIDA

Para seleccionar una configuración de control admisible, en esta sección se analizan las doce estructuras de 1-entrada/1-salida. Este análisis consiste en obtener la dinámica cero asociada a una configuración de control y estudiar su estabilidad tanto desde el punto de vista local como del global. Es necesario, para obtener esta dinámica, encontrar el

grado relativo de cada sistema (algoritmo de Hirschorn; sec. 2.3) y su transformación no lineal (sec. 2.4). Para una mejor comprensión de la metodología empleada se presenta un ejemplo:

EJEMPLO: Se analiza el sistema que tiene como salida de control, la concentración adimensional del monómero ($x_2 = m$) y, como entrada manipulada, la concentración del iniciador en el flujo de alimentación ($u_1 = I_e$). El modelo correspondiente:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, d) + g_1 u_1 \\ y &= x_2 \\ x(0) &= x \in X \\ \forall, \quad x &\in \mathbb{R}^7, \quad d \in D \subset \mathbb{R}^5, \quad u \in U \subset \mathbb{R} \end{aligned} \tag{3.4.8}$$

siguiendo el algoritmo de la inversa dinámica (sec. 2.3), se deriva la salida con respecto al tiempo y se obtiene:

$$\dot{y} = \mathcal{L}_{f_2}^2 x_2 + L_{g_1} \mathcal{L}_{f_2} x_2 u_1 = f_2 \tag{3.4.9}$$

como la variable de control, u_1 , no aparece explícitamente en la ec. 3.4.9, la salida se deriva de nuevo, es decir:

$$y = \mathcal{L}_{f_2}^2 x_2 + L_{g_1} \mathcal{L}_{f_2} x_2 u_1 = \langle df_2, f \rangle + \theta d_1 + g_1 f_{21} u_1 \tag{3.4.10}$$

sabemos que $g_1 = \theta \neq 0$ y que:

$$f_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \neq 0 \tag{3.4.11}$$

en X (Alvarez et al. 1990), por tanto, podemos resolver para u , y en consecuencia el sistema es invertible con un grado relativo $r = 2$. La

transformación, ϕ_1 , está definido por:

$$\begin{aligned}\phi_1(x,d) &= x_2 \\ \phi_2(x,d) &= \mathcal{L}_f x_2 = f_2\end{aligned}\quad (3.4.12)$$

En la sección 3.4.1 se demostró que un sistema con 1-entrada/1-salida cumple con la condición de involutividad. Como este sistema cumple con esta condición, es posible encontrar $n - r = 5$ funciones adicionales, η_i ($i = 1, \dots, 5$) (sec. 2.4), tales que:

$$L_{g_1} \eta_i(x,d) = 0 \quad (i=1, \dots, 5) \quad (3.4.13)$$

estas condiciones se pueden representar como:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \eta_i(x,d) = 0 \quad i = 1, \dots, 5 \quad (3.4.14)$$

x_2 , x_3 , x_4 , x_5 , x_6 y x_7 satisfacen las ecuaciones diferenciales parciales anteriores. Si seleccionamos x_2 y otros cuatro estados, la transformación $\phi(x,d)$ es singular. Una solución admisible para la transformación está dada por:

$$\begin{aligned}\eta_1(x,d) &= x_3 \\ \eta_2(x,d) &= x_4 \\ \eta_3(x,d) &= x_5 \\ \eta_4(x,d) &= x_6 \\ \eta_5(x,d) &= x_7\end{aligned}\quad (3.4.15)$$

esta solución es admisible porque satisfacen las ecs. 3.4.13 y la transformación no lineal de este sistema se expresa como:

$$z = \begin{bmatrix} \phi \\ \eta \end{bmatrix} \quad (3.4.16)$$

La dinámica cero está representada por:

$$\dot{z}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_3(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_4(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_5(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_6(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_7(\bar{z}_I, z_{II}, d) \end{bmatrix} \quad (3.4.17)$$

Una vez que se ha obtenido la dinámica cero asociada a la configuración de control 3.4.8, investigamos si es admisible. Es necesario, para esto, estudiar su estabilidad, la que se investiga haciendo un análisis local y uno global. Básicamente, el análisis de la estabilidad local consiste en obtener los valores característicos de la aproximación lineal de la dinámica cero, alrededor del punto nominal de operación. Los valores característicos, que indican que el subsistema 3.4.17 es localmente asintóticamente estable, se muestran en la tabla 3.3. Este resultado no es suficiente para garantizar la factibilidad de una estructura de control, es necesario, entonces, investigar la estabilidad global. En la sección 3.4.2.1 se supone la estabilidad asintótica global de la dinámica cero asociada a esta estructura de control. Se conjetura, por tanto, que la estructura de control 3.4.8 es admisible, es decir posee una dinámica cero globalmente asintóticamente estable.

TABLA 3.1.- GRADO RELATIVO DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR 1-ENTRADA/1-SALIDA

u_1/y_1	$m(x_2)$	$T(x_3)$	$\log Mw$	$\log Q$
Ie	2	2	2	2
Tc	2	1	2	2
We	2	2	2	2

TABLA 3.2.- TRANSFORMACIONES NO LINEALES DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR 1-ENTRADA/1-SALIDA

u_1/y_1		$m(x_2)$	$T(x_3)$	$\log Mw$	$\log Q$
Ie	z_I	x2	x3	x7-x6	x5-2x6+x7
		f2	f3	f7-f6	f5-2f6+f7
	z_{II}	x3	x2	x2	x2
		x4	x4	x3	x3
		x5	x5	x4	x4
		x6	x6	x5	x5
Tc	z_I	x2	x3	x7-x6	x5-2x6+x7
		f2		f7-f6	f5-2f6+f7
	z_{II}	x1	x1	x1	x1
		x4	x2	x2	x2
		x5	x4	x4	x4
		x6	x5	x5	x5
We	z_I	x2	x3	x7-x6	x5-2x6+x7
		f2	f3	f7-f6	f5-2f6+f7
	z_{II}	x1	x1	x1	x1
		x3	x2	x2	x2
		x5	x5	x3	x3
		x6	x6	x5	x5
	x7	x7	x6	x6	

El procedimiento descrito anteriormente, se utilizó para analizar todas las estructuras de control restantes, que se presentan en las tablas 3.1-3. En la tabla 3.1 se presenta el grado relativo de todas las configuraciones de control; en la 3.2, las transformaciones no lineales; y en la 3.3, los valores característicos de la aproximación lineal de la dinámica cero, alrededor del punto nominal de operación. En la sección 3.4.2.1. se conjetura la estabilidad global de las estructuras de control que son localmente estables (tabla 3.3; Ie/m, Tc/T y We/T).

Un resultado importante de este análisis es la necesidad de controlar la conversión del monómero para asegurar la estabilidad de las dinámicas ceros. Aunque los resultados de la estabilidad local, tabla 3.3, son suficientes para rechazar una estructura de control (dinámicas ceros con valores característicos con parte real positiva), sin embargo, no son

suficientes para aceptarla. Para admitir una estructura de control, es necesario que la dinámica cero sea globalmente asintóticamente estable (sec. 2.3; sec. 3.4.2.1).

TABLA 3.3.- VALORES CARACTERISTICOS DE LA DINAMICA CERO DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR 1-ENTRADA/1-SALIDA. (E, ESTABLE; I, INESTABLE)

u_1/y_1	m (x_2)	T (x_3)	log Mw	log Q
Ie	E	I	I	I
	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02
	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02
	-1.741E-02	-1.741E-02	-2.896E-02	-2.896E-02
	-2.744E-02	-2.895E-02	0.1185	0.1185
-0.744	5.037E-02	-0.8118	-0.8118	
Tc	E	I	I	I
	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02
	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02
	-1.741E-02	-1.741E-02	-2.894E-02	-2.894E-02
	-2.867E-02	5.223E-02	5.223E-02	5.223E-02
-2.490E-02	-2.726E-02	-2.726E-02	-2.726E-02	
-2.894E-02	-2.894E-02	-2.894E-02	-2.894E-02	
We	E	I	I	I
	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02
	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02	-1.741E-02
	-1.741E-02	-1.741E-02	-0.8105	-0.8105
	-0.740	5.158E-02	0.1	0.1
-2.947E-02	-2.724E-02	-8.977E-03	-8.977E-03	

3.4.2.1.- ESTABILIDAD GLOBAL DE LA DINAMICA CERO

A continuación se estudia la estabilidad global de las dinámicas cero que son localmente asintóticamente estables. La estabilidad global se investiga suponiendo que las entradas exógenas son constantes. Los resultados de la tabla 3.3 muestran que tres estructuras de control poseen una dinámica cero localmente asintóticamente estable. Las dinámicas cero de estas configuraciones entrada/salida están definidas por:

i) Ie/m

ii) Tc/m

iii) We/m

$$\dot{\mathbf{z}}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_3(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_4(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_5(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_6(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_7(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \end{bmatrix} \quad \dot{\mathbf{z}}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_1(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_4(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_5(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_6(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_7(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \end{bmatrix} \quad \dot{\mathbf{z}}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_1(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_3(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_5(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_6(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \hat{f}_7(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \end{bmatrix} \quad (3.4.18)$$

donde $\mathbf{z}_I = \{z_1, z_2\}$ y $\mathbf{z}_{II} = \{z_3, z_4, z_5, z_6, z_7\}$. De acuerdo a la expresión 2.5.12 las dinámicas internas anteriores pueden ser representadas en las coordenadas originales, obteniéndose los siguientes subsistemas:

i) Ie/m (entrada/salida)

$$\begin{aligned} \dot{x}_3 &= f_3(x_1(\bar{\mathbf{z}}_I), \bar{x}_2, x_3, x_4, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_4 &= f_4(x_1(\bar{\mathbf{z}}_I), \bar{x}_2, x_3, x_4, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_5 &= f_5(x_1(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}), \bar{x}_2, x_3, x_4, x_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_6 &= f_6(x_1(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}), \bar{x}_2, x_3, x_4, x_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_7 &= f_7(x_1(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}), \bar{x}_2, x_3, x_4, x_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \end{aligned} \quad (3.4.19a)$$

ii) Tc/m

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= f_1(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{\mathbf{z}}_I, x_4, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_4 &= f_4(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{\mathbf{z}}_I), x_4, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_5 &= f_5(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}), x_4, x_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_6 &= f_6(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}), x_4, x_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \\ \dot{x}_7 &= f_7(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{\mathbf{z}}_I, \mathbf{z}_{II}), x_4, x_{II}, \bar{\mathbf{d}}) \end{aligned} \quad (3.4.19b)$$

iii) We/m

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= f_1(x_1, \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_1), \bar{d}) \\
 \dot{x}_3 &= f_3(x_1, \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_1), \bar{d}) \\
 \dot{x}_5 &= f_5(x_1, \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_1, z_{II}), x_{II}, \bar{d}) \\
 \dot{x}_6 &= f_6(x_1, \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_1, z_{II}), x_{II}, \bar{d}) \\
 \dot{x}_7 &= f_7(x_1, \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_1, z_{II}), x_{II}, \bar{d})
 \end{aligned} \tag{3.4.19c}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 f_1 &= f_1 + \theta Ie, \\
 f_3 &= f_3 + \gamma Tc, \\
 f_4 &= f_4 + \theta We \quad y \\
 x_{II} &= (x_5, x_6, x_7).
 \end{aligned} \tag{3.4.20}$$

De la ecuación 1.6.1 resulta evidente que este es un sistema en cascada, porque los estados x_1 , x_2 , x_3 y x_4 están desacoplados de x_5 , x_6 y x_7 y éstos, a su vez, están desacoplados entre si. Como de acuerdo a las leyes de la conservación de la masa y de la energía, todas las trayectorias de los subsistemas 3.4.19 están acotados en el futuro y son subsistemas en cascada, es posible aplicar el teorema de Seibert y Suárez (1990; teorema 2; sec 2.3). Entonces, el problema de demostrar que los subsistemas 3.4.19 son globalmente asintóticamente estables se transforma en la demostración de la estabilidad asintótica global de los siguientes subsistemas:

i) Ie/m

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_3 \\ \dot{x}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_3(x_1(\bar{z}_1), \bar{x}_2, x_3, x_4, \bar{d}) \\ f_4(x_1(\bar{z}_1), \bar{x}_2, x_3, x_4, \bar{d}) \end{bmatrix} \tag{3.4.21a}$$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \\ \dot{x}_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(\bar{x}_1, x_{II}, \bar{d}) \\ f_6(\bar{x}_1, x_{II}, \bar{d}) \\ f_7(\bar{x}_1, x_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix} \tag{3.4.21b}$$

ii) Tc/m

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1(x_1, \bar{x}_2, x_3, \bar{z}_1, x_4, \bar{d}) \\ f_4(x_1, \bar{x}_2, x_3, \bar{z}_1, x_4, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.21c)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \\ \dot{x}_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ f_6(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ f_7(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.21d)$$

iii) We/m

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1(x_1, \bar{x}_2, x_3, x_4, \bar{z}_1, \bar{d}) \\ f_3(x_1, \bar{x}_2, x_3, x_4, \bar{z}_1, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.21e)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \\ \dot{x}_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(x_I, x_{II}, \bar{d}) \\ f_6(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ f_7(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.21f)$$

Para que las dinámicas cercos estudiadas, ecs. 3.4.19a-c sean globalmente estables, es necesario que los pares de subsistemas i, ii y iii sean, a su vez, globalmente estables.

2.4.2.1.1.- DISCUSION

Para que los subsistemas 3.4.21 sean globalmente asintóticamente estables es necesario que: los subsistemas 3.4.21 posean un solo punto de equilibrio; que este punto de equilibrio sea un atractor (tabla 3.3); y que no existan ciclos límites. Es posible demostrar, numéricamente, que estos subsistemas poseen un solo punto de equilibrio utilizando diagramas de

bifurcación, fig. 3.1. Como ya se demostró que éste es un atractor (tabla 3.3), solo resta probar que no existen ciclos límites. Esto se puede demostrar utilizando el teorema de Bendixon o criterio de la no existencia de ciclos límites. Este establece que si la divergencia de un sistema autónomo bidimensional posee un mismo signo en su dominio, entonces, no existen ciclos límites (Ross, 1984). Como el análisis riguroso de la dinámica de los subsistemas 3.4.21 no es el objetivo de este trabajo, no se efectúa el análisis que propone el teorema de Bendixon, sin embargo, basándose en las simulaciones efectuadas en este trabajo y en trabajos anteriores (Hernández, 1987; Sánchez, 1989) es posible asegurar que estos sistemas no poseen ciclos límites.

i) **Estructura de control: Ie/m.**- Se conjetura que la estructura de control Ie/m es globalmente asintóticamente estable, para una entrada exógena, \bar{d} , invariante en el tiempo. Para llegar a esta conclusión, se demostró que los subsistemas 3.4.21a y b poseen un solo punto de equilibrio. El subsistema 3.4.21a se analiza, numéricamente, construyendo un diagrama de bifurcación. Se grafican, en la figura 3.1, los estados x_3 y x_4 contra el parámetro de entrada, W_e , no encontrándose puntos de bifurcación. Esto, sumado a la presunción de que no existen ciclos límites, permite conjeturar que el sistema 3.4.21a es globalmente asintóticamente estable. Es fácil demostrar, analíticamente, que el subsistema 3.4.21b es, también, globalmente asintóticamente estable. Si se resuelve este subsistema en el estado estacionario:

$$\begin{aligned} 0 &= f_5(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ 0 &= f_6(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ 0 &= f_7(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \end{aligned} \quad (3.4.22)$$

y se utilizan las funcionalidades descritas en el capítulo 1, estas ecuaciones pueden reescribirse como:

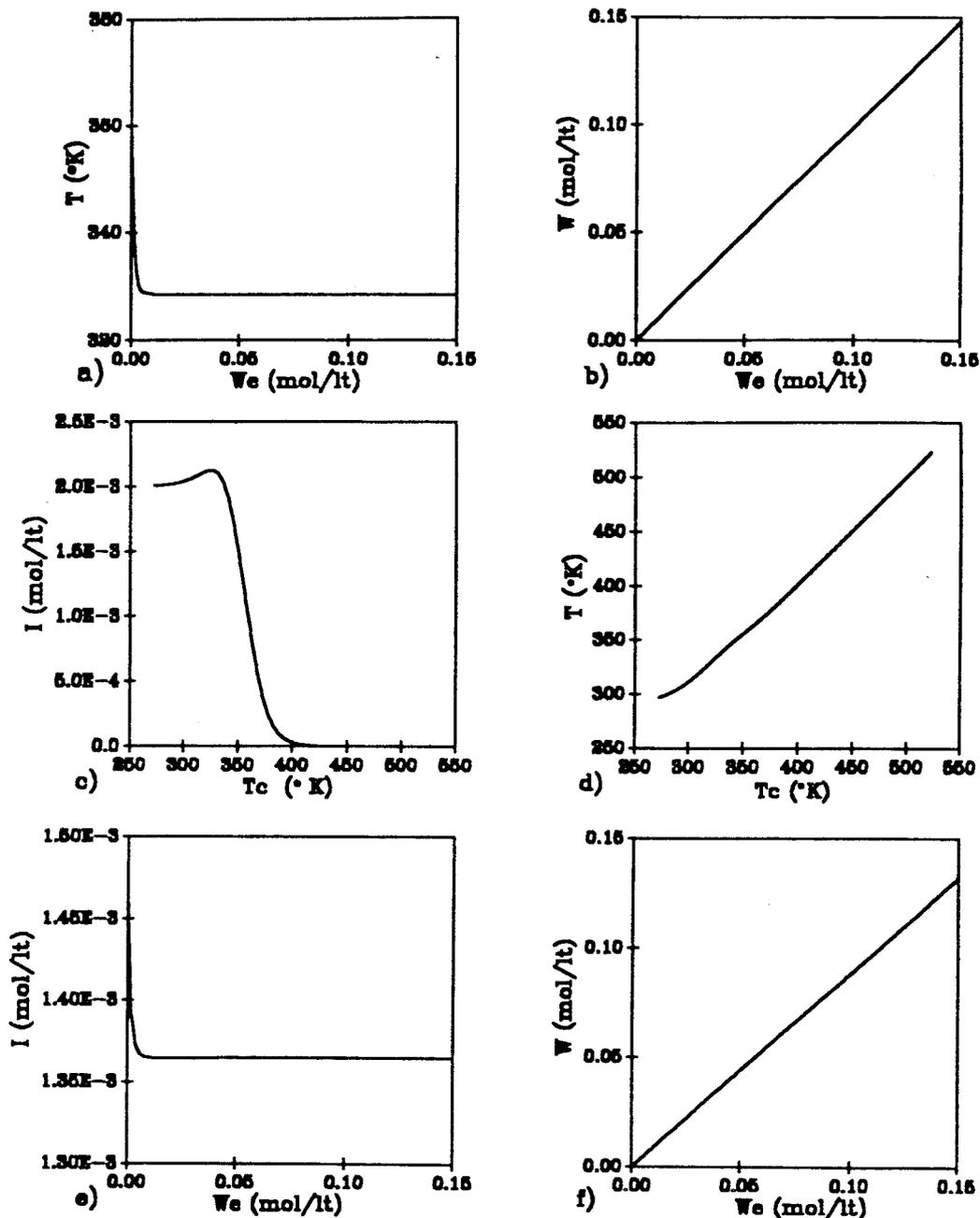


Fig. 3.1.- Diagrama de bifurcación de los subsistemas estudiados en la sección 3.4.2.1. a-b) Subsistema 3.4.2.1a. La configuración de control es I_e/m y el parámetro de bifurcación, W_e . c-d) Subsistema 3.4.2.1e. La configuración de control es W_e/m y el parámetro de bifurcación, W_e . e-f) Subsistema 3.4.2.1c. La configuración de control es T_c/m y el parámetro de bifurcación, T_c .

$$\begin{aligned}
0 &= \varepsilon\delta(\bar{m}, \bar{w})\Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\mu_0 + k_{fm0} kp(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\bar{w}\lambda_0(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \\
&+ kt(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_0^2(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \theta(\mu_{0e} - \mu_0) \\
0 &= \varepsilon\delta(\bar{m}, \bar{w})\Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\mu_1 + k_{fm0} kp(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\bar{w}\lambda_1(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \\
&+ kt(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_0(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_1(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \theta(\mu_{1e} - \mu_1) \\
0 &= \varepsilon\delta(\bar{m}, \bar{w})\Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\mu_2 + k_{fm0} kp(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\bar{w}\lambda_2(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \\
&+ kt(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_0(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_2(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \theta(\mu_{2e} - \mu_2)
\end{aligned} \tag{3.4.23}$$

es posible despejar μ_0 , μ_1 y μ_2 , así:

$$\begin{aligned}
\mu_0 &= \frac{k_{fm0} kp(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\bar{w}\lambda_0(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + kt(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_0^2(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \theta\mu_{0e}}{\theta - \varepsilon\delta(\bar{m}, \bar{w})\Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})} \\
\mu_1 &= \frac{k_{fm0} kp(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\bar{w}\lambda_1(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + kt(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_0(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_1(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \theta\mu_{1e}}{\theta - \varepsilon\delta(\bar{m}, \bar{w})\Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})} \\
\mu_2 &= \frac{k_{fm0} kp(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\bar{w}\lambda_2(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + kt(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_0(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})\lambda_2(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) + \theta\mu_{2e}}{\theta - \varepsilon\delta(\bar{m}, \bar{w})\Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})}
\end{aligned} \tag{3.4.24}$$

es evidente que las relaciones anteriores son independientes entre sí y la solución para μ_0 , μ_1 y μ_2 es finita siempre que:

$$\theta - \varepsilon\delta(\bar{m}, \bar{w})\Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) \neq 0 \tag{3.4.25}$$

Físicamente los momentos inactivos μ_0 , μ_1 y μ_2 son positivos y están acotados, lo anterior puede probarse de una manera rápida analizando los ordenes de magnitud de las funcionalidades involucradas:

$$\theta > \varepsilon \delta(\bar{m}, \bar{w}) \Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w})$$

$$10^{-2} \quad 10^{-1} \quad 10^{-1} \quad 10^{-2}$$

$$\therefore \theta > \varepsilon \delta(\bar{m}, \bar{w}) \Omega(\bar{I}, \bar{m}, \bar{T}, \bar{w}) \quad (3.4.26)$$

Esto se comprueba calculando las magnitudes de los términos de la ec. 3.4.26, es decir, $0.02 > 0.00258$, lo que significa que la dinámica de este subsistema es globalmente asintóticamente estable.

ii) **Estructura de control: Tc/m.**- Para conjeturar que la dinámica cero de la estructura de control Tc/m es globalmente asintóticamente estable, para una entrada exógena, \bar{d} , invariante en el tiempo, solo resta demostrar que el subsistema 3.4.21c es globalmente asintóticamente estable. En las figs. 3.1e y f se grafican los estados x_1 y x_4 contra el parámetro de entrada We. Como no se encontraron puntos de bifurcación, concluimos que este sistema tiene una dinámica cero globalmente asintóticamente estable.

iii) **Estructura de control: We/m.**- Concluimos que la dinámica cero asociada a esta estructura de control es globalmente asintóticamente estable para una entrada exógena, \bar{d} , invariante en el tiempo. Para esto se presume que el subsistema 3.4.21e es globalmente asintóticamente estable porque en la figura 3.1a y 3.1b, donde se grafican los estados x_1 y x_3 contra el parámetro de entrada, Tc, no se encontraron puntos de bifurcación.

TABLA 3.4.- VECTOR GRADO RELATIVO $\{r_1/r_2\}$ PARA LOS SISTEMAS FORMADOS POR 2-ENTRADAS/2SALIDAS

u_1/y_1	$x/\log Q$	$x/\log Mw$	x/T	$\log Q/T$	$\log Mw/T$	$\log Q/\log Mw$
Ie/We	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2
Ie/Tc	2/2	2/2	2/1	2/1	2/1	2/2
We/Tc	2/2	2/2	2/1	2/1	2/1	2/2

3.4.3.- CASO 2-ENTRADAS/2-SALIDAS

En esta sección se analizan los sistemas multivariables de 2-entradas/2-salidas. Se encontraron 18 configuraciones de control (tablas 3.4-6), de ellas, 9 aseguran la estabilidad global de la dinámica cero (tabla 3.6; sec. 3.4.3.1). En la tabla 3.4 se presenta el vector grado relativo de todas las combinaciones posibles entre las entradas manipuladas y las salidas de control. Los valores propios de las aproximaciones lineales de las dinámicas ceros resultantes de las combinaciones mostradas en la tabla 3.4 se presentan en la tabla 3.6. En la sección 3.4.3.1 se demuestra que las dinámicas ceros, que son localmente asintóticamente estables (tabla 3.6), también son globalmente asintóticamente estables. Al igual que en el análisis de la sección anterior, solamente son estabilizables aquellas configuraciones que incluyen a la conversión como salida de control. Para controlar el promedio del peso molecular y la polidispersidad, existen tres configuraciones admisibles, por cada par de salida ($x/\log Q$; $x/\log Mw$; tabla 3.6; sec. 3.4.3.1), ninguna de ellas incluye a la temperatura como salida de control. Desde un punto de vista práctico (seguridad y operabilidad), un ingeniero de procesos puede rechazar una estructura de control donde la temperatura del reactor no está regulada. Existen tres configuraciones globalmente estables, con el par de salidas x/T , donde aparece la temperatura como salida de control, pero no permiten controlar la distribución de los pesos moleculares. Es necesario, por tanto, buscar una estructura que contemple a la temperatura como salida de control.

Para comprender la metodología para el caso multivariable, a continuación se presenta un ejemplo representativo cuya dinámica interna es localmente inestable (tabla 3.6). Esto se analiza en la sec. 3.4.3.2.

TABLA 3.5.- TRANSFORMACIONES NO LINEALES DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR 2-ENTRADAS/2-SALIDAS

u_1/y_1		$m/\log Q$	$m/\log Mw$	m/T	$\log Q/T$	$\log Mw/T$	$\log Q/\log Mw$
Ie /We	z_I	x2	x2	x2	$x5-2x6+x7$	$x7-x6$	$x5-2x6+x7$
		f2	f2	f2	$f5-2f6+f7$	$f7-f6$	$f5-2f6+f7$
		$x5-2x6+x7$	$x7-x6$	x3	x3	x3	$x7-x6$
	z_{II}	$f5-2f6+f7$	$f7-f6$	f3	f3	f3	$f7-f6$
		x3	x3	x5	x2	x2	x2
		x5	x5	x6	x5	x5	x3
Ie /Tc	z_I	x2	x2	x2	$x5-2x6+x7$	$x7-x6$	$x5-2x6+x7$
		f2	f2	f2	$f5+2f6+f7$	$f7-f6$	$f5-2f6+f7$
		$x5-2x6+x7$	$x7-x6$	x3	x3	x3	$x7-x6$
	z_{II}	$f5+2f6+f7$	$f7-f6$				$f7-f6$
		x4	x4	x4	x2	x2	x2
		x5	x5	x5	x4	x4	x4
We /Tc	z_I	x2	x2	x2	$x5-2x6+x7$	$x7-x6$	$x5-2x6+x7$
		f2	f2	f2	$f5-2f6+f7$	$f7-f6$	$f5-2f6+f7$
		$x5-2x6+x7$	$x7-x6$	x3	x3	x3	$x7-x6$
	z_{II}	$f5-2f6+f7$	$f7-f6$				$f7-f6$
		x1	x1	x1	x1	x1	x2
		x5	x5	x5	x2	x2	x1
			x6	x5	x5	x5	
			x7	x6	x6		

TABLA 3.6.- VALORES CARACTERISTICOS DE LAS DINAMICAS CEROS PARA LOS SISTEMAS FORMADOS POR 2-ENTRADAS/2-SALIDAS. (E, ESTABLE; I, INESTABLE)

u_1/y_1	$m/\log Q$	$m/\log Mw$	m/T	$\log Q/T$	$\log Mw/T$	$\log Q/\log Mw$
Ie /We	[E]	[E]	[E]	[I]	[I]	[I]
	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02
	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-0.811
	-0.744	-0.744	-1.74E-02	4.97E-02	4.97E-02	0.117
Ie /Tc	[E]	[E]	[E]	[I]	[I]	[I]
	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02
	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-2.89E-02
	-2.82E-02	-2.82E-02	-1.74E-02	5.04E-02	5.04E-02	5.04E-02
			-2.82E-02	-2.89E-02		
We /Tc	[E]	[E]	[E]	[I]	[I]	[I]
	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02
	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	-1.74E-02	5.16E-02
	-2.53E-02	-2.53E-02	-1.74E-02	-2.72E-02	-2.72E-02	-2.72E-02
			-2.53E-02	5.16E-02	5.16E-02	

EJEMPLO: Se estudia el sistema que tiene como salidas de control: la temperatura del reactor (x_3) y el logaritmo del grado de polimerización promedio en peso ($\log Mw = x_7 - x_6$); y como entradas manipuladas, la temperatura de la chaqueta ($u_1 = Tc$) y la concentración del agente de transferencia en el flujo de alimentación ($u_2 = We$). Este sistema está definido por:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x, d) + \sum_{i=1}^2 g_i(x, d)u_i \\ y_1 &= T \\ y_2 &= Mw \\ x(0) &= x \in X \\ \forall x &\in \mathbb{R}^7, d \in D \subset \mathbb{R}^5, u \in U \subset \mathbb{R} \end{aligned} \quad (3.4.27)$$

donde $u_1 = Tc$ y $u_2 = We$. Al igual que en el ejemplo presentado en la sección 3.4.2 se sigue el algoritmo de la inversa dinámica (sec. 2.3), es decir:

a) Se deriva con respecto al tiempo el vector de salidas, $y = \{y_1, y_2\}$, obteniéndose:

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{f^1} h_1(x, d) \\ L_{f^2} h_2(x, d) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} L_{g^1} h_1(x, d) & L_{g^2} h_1(x, d) \\ L_{g^1} h_2(x, d) & L_{g^2} h_2(x, d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \quad (3.4.28a)$$

$$\begin{bmatrix} f_3 \\ f_7 - f_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \gamma & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} \quad (3.4.28b)$$

$$(3.4.28c)$$

es decir, $\dot{y} = h_0(x, \delta) + D_0(x, \delta)u$. Es evidente que:

$$r_1 = \text{Max}_{x \in X} \{\text{Rango } D_0(x, \delta)\} = 1 \quad (3.4.29)$$

b) Como $\nu_1 < m = 2$, el sistema 3.4.28 no es invertible. Entonces, es necesario derivar las $m - \nu_1 = 1$ ecuaciones restantes (3.4.27c), obteniéndose:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \dot{y}_0 \\ \dot{y}_2 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -\frac{h_0}{L_f^2 h_2(x,d)} \\ L_{g1} L_f h_2(x,d) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{D_0 \mathbf{1}}{L_{g2} L_f h_2(x,d)} \\ L_{g2} L_f h_2(x,d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \\ \begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} f_3 \\ \langle d(f_7 - f_6), f \rangle + \frac{\theta}{\ln 10} (10^{-x_7} d_5 - 10^{-x_6} d_4) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \gamma & 0 \\ (f_{73} - f_{63})\theta & (f_{74} - f_{64})\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{3.4.30}$$

como $\nu_2 = m$, es decir,

$$\nu_2 = \text{Max}\{\text{Rango } D_0(x,\delta)\} = 2 \quad \text{con } x \in X \tag{3.4.31}$$

entonces, el vector grado relativo del sistema es $r = \{1, 2\}$ y la transformación no lineal, Φ_1 , está definida por:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= x_3 \\ \phi_2 &= x_7 - x_6 \\ \phi_3 &= L_f(x_7 - x_6) = f_7 - f_6 \end{aligned} \tag{3.4.32}$$

Como sabemos que este sistema cumple con la condición de involutividad (sec. 3.4.1), es posible encontrar $n - r = 4$ funciones adicionales, η_i ($i = 1, \dots, 4$), tales que:

$$\begin{aligned} L_{g2} \eta_i &= 0 \\ L_{g3} \eta_i &= 0 \quad i = 1, \dots, 4 \end{aligned} \tag{3.4.33}$$

es decir:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial x_3} = \frac{\partial \eta_i}{\partial x_4} = 0 \quad i = 1, \dots, 4 \tag{3.4.34}$$

x_1, x_2, x_5, x_6 y x_7 satisfacen las ecuaciones anteriores. Para obtener una transformación admisible, es decir, para que la matriz jacobiana de la transformación, Φ , sea no-singular, seleccionamos la siguiente solución:

$$z_I = \begin{bmatrix} x_3 \\ x_7 - x_6 \\ f_7 - f_6 \end{bmatrix} \quad (3.4.35a)$$

$$z_{II} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} \quad (3.4.35b)$$

y la dinámica cero está definida por:

$$\dot{z}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_1(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_2(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_5(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_6(\bar{z}_I, z_{II}, d) \end{bmatrix} \quad (3.4.36)$$

3.4.3.1.- ESTABILIDAD GLOBAL DE LA DINAMICA CERO

En esta sección se prueba que las dinámicas ceros localmente estables, estudiadas en la sección anterior, son también globalmente asintóticamente estables. Los resultados de la tabla 3.6 prueban que 9 configuraciones de control poseen una dinámica cero localmente estable, estas son:

i) $Ie/We-m/\log Q$ y $Ie/We-m/\log Mw$

$$\dot{z}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_3(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_5(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_6(\bar{z}_I, z_{II}, d) \end{bmatrix} \quad (3.4.37a)$$

ii) $We/Tc-m/T$ y $We/Tc-m/T$

$$\dot{z}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_5(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_6(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_7(\bar{z}_I, z_{II}, d) \end{bmatrix} \quad (3.4.37b)$$

iii) $Ie/Tc-m/\log Q$ y $Ie/Tc-m/\log Mw$

$$\dot{z}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_4(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_5(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_6(\bar{z}_I, z_{II}, d) \end{bmatrix} \quad (3.4.37c)$$

iv) $Ie/Tc-m/T$

$$\dot{z}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_4(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_5(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_6(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_7(\bar{z}_I, z_{II}, d) \end{bmatrix} \quad (3.4.37d)$$

v) $We/Tc-m/\log Q$ y $We/Tc-m/\log Mw$

$$\dot{z}_{II} = \begin{bmatrix} \hat{f}_1(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_5(\bar{z}_I, z_{II}, d) \\ \hat{f}_6(\bar{z}_I, z_{II}, d) \end{bmatrix} \quad (3.4.37e)$$

De acuerdo a la expresión 2.4.24 las dinámicas internas anteriores pueden ser representadas en el espacio de estados original, obteniéndose los siguientes subsistemas:

i) $Ie/We-m/\log Q$ y $Ie/We-m/\log Mw$

$$\begin{aligned} \dot{x}_3 &= f_3(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{d}) \\ \dot{x}_5 &= f_5(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_I, z_{II}), x_{II}, \bar{d}) \\ \dot{x}_6 &= f_6(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_I, z_{II}), x_{II}, \bar{d}) \end{aligned} \quad (3.4.38a)$$

ii) $I_e/We-m/T$ y $I_e/We-m/T$

$$\begin{aligned}\dot{x}_5 &= f_5(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ \dot{x}_6 &= f_6(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ \dot{x}_7 &= f_7(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d})\end{aligned}\quad (3.4.38b)$$

iii) $I_e/Tc-m/\log Q$ y $I_e/Tc-m/\log Mw$

$$\begin{aligned}\dot{x}_4 &= f_4(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, x_3(\bar{z}_I, z_{II}), x_4, \bar{d}) \\ \dot{x}_5 &= f_5(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, x_3(\bar{z}_I, z_{II}), x_4, x_{II}, \bar{d}) \\ \dot{x}_6 &= f_6(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, x_3(\bar{z}_I, z_{II}), x_4, x_{II}, \bar{d})\end{aligned}\quad (3.4.38c)$$

iv) $I_e/Tc-m/T$

$$\begin{aligned}\dot{x}_4 &= f_4(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \bar{d}) \\ \dot{x}_5 &= f_5(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, x_{II}, \bar{d}) \\ \dot{x}_6 &= f_6(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, x_{II}, \bar{d}) \\ \dot{x}_7 &= f_7(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, x_{II}, \bar{d})\end{aligned}\quad (3.4.38d)$$

v) $We/Tc-m/\log Q$ y $We/Tc-m/\log Mw$

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= f_1(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{z}_I, z_{II}), x_4(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{d}) \\ \dot{x}_5 &= f_5(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{z}_I, z_{II}), x_4(\bar{z}_I, z_{II}), x_{II}, \bar{d}) \\ \dot{x}_6 &= f_6(x_1, \bar{x}_2, x_3(\bar{z}_I, z_{II}), x_4(\bar{z}_I, z_{II}), x_{II}, \bar{d})\end{aligned}\quad (3.4.38e)$$

Como x_1 , x_2 , x_3 y x_4 están desacoplados de x_5 , x_6 y x_7 , entonces el problema se reduce a demostrar, independientemente, que los siguientes subsistemas son globalmente estables

i) $I_e/We-m/\log Q$ y $I_e/We-m/\log Mw$ (entradas/salidas)

$$\dot{x}_3 = f_3(x_1(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{x}_2, x_3, x_4(\bar{z}_I, z_{II}), \bar{d})\quad (3.4.39a)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \\ f_6(\bar{x}_I, x_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix}\quad (3.4.39b)$$

ii) $I_e/We-m/T$ y $I_e/We-m/T$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \\ \dot{x}_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(\bar{x}_I, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \\ f_6(\bar{x}_I, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \\ f_7(\bar{x}_I, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.39c)$$

iii) $I_e/Tc-m/\log Q$ y $I_e/Tc-m/\log Mw$

$$\dot{x}_4 = f_4(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \mathbf{x}_{II}, d) \quad (3.4.39d)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \\ f_6(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.39e)$$

iv) $I_e/Tc-m/T$

$$\dot{x}_4 = f_4(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \mathbf{x}_{II}, d) \quad (3.4.39f)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \\ \dot{x}_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \\ f_6(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \\ f_7(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.39g)$$

v) $We/Tc-m/\log Q$ y $We/Tc-m/\log Mw$

$$\dot{x}_1 = f_1(x_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{x}_4, \mathbf{x}_{II}, d) \quad (3.4.39h)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_5 \\ \dot{x}_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_5(x_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{x}_4, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \\ f_6(x_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{x}_4, \mathbf{x}_{II}, \bar{d}) \end{bmatrix} \quad (3.4.39i)$$

3.4.3.1.1.- DISCUSION

i) Estructuras de control: $m/\log Q-I_e/We$ y $m/\log Mw-I_e/We$.- Para probar que la dinámica cero de las estructuras de control $m/\log Q-I_e/We$ y $m/\log Mw-I_e/We$ son globalmente estables, es necesario que los subsistemas 3.4.39a

y b sean globalmente estables. En la sección 2.4.2.1 se probó que el subsistema 3.4.39b es globalmente estable. En la figura 3.2c y d se utiliza el diagrama de Van-Heerden para demostrar que esta dinámica tiene un único atractor. Concluimos que esta dinámica posee un único atractor y, por tanto, es globalmente asintóticamente estable.

ii) **Estructuras de control: $m/T-Ie/We$ y $m/T-We/Tc$.**- En la sección 2.4.2.1 se demostró que el subsistema 3.4.39c es globalmente estable, entonces, las configuraciones de control $m/T-Ie/We$ y $m/T-We/Tc$ poseen una dinámica cero globalmente asintóticamente estable.

iii) **Estructuras de control: $m/\log Q-Ie/Tc$ y $m/\log Mw-Ie/Tc$.**- Las configuraciones de control $m/\log Q-Ie/Tc$ y $m/\log Mw-Ie/Tc$ poseen una dinámica cero globalmente asintóticamente estable. Ya se demostró (sec. 2.4.2.1) que el subsistema 3.4.39e es globalmente asintóticamente estable y en la gráfica 3.2b se demuestra, mediante un diagrama de Van-Heerden, que el subsistema 3.4.39d posee un único atractor.

iv) **Estructura de Control: $m/T-Ie/Tc$.**- Resulta evidente que la configuración $m/T-Ie/Tc$, es globalmente estable. En la sección 2.4.2.1, se demostró que el subsistema 3.4.39g es globalmente asintóticamente estable y en la gráfica 3.2b se demuestra que el subsistema 3.4.39f posee un único atractor.

v) **Estructuras de control: $m/\log Q-We/Tc$ y $m/\log Mw-We/Tc$.**- En la gráfica 3.2a se demuestra que el subsistema 3.4.39h posee un único atractor y se demostró (sec. 2.4.2.1) que el subsistema 3.4.39i es globalmente estable, por tanto, la configuración de control $m/\log Q-We/Tc$ y $m/\log Mw-We/Tc$ es globalmente estable.

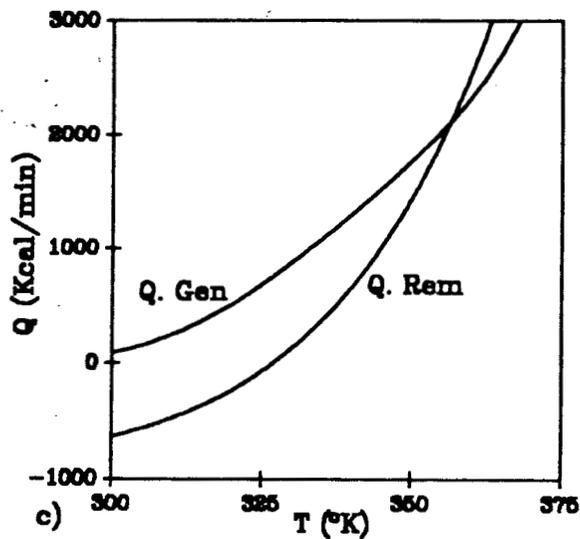
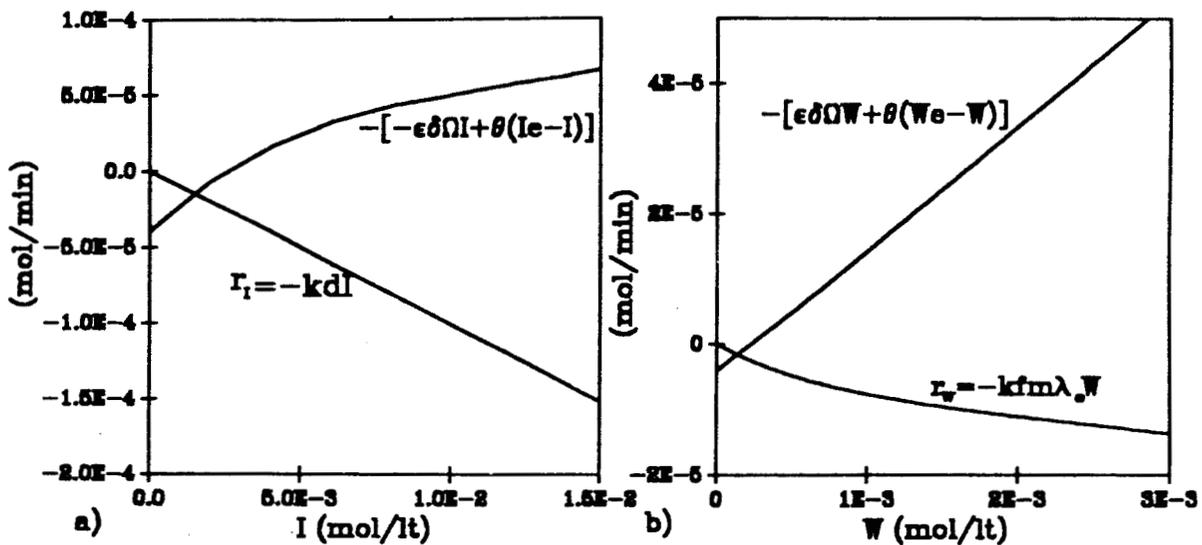


Fig. 3.2.- Diagramas de Van Heerden: a) Iniciador, b) Agente de transferencia y c) Temperatura

3.4.3.2.- ESTRUCTURA DE CONTROL CON DINAMICA CERO INESTABLE

En esta sección se estudia el desempeño de una dinámica cero inestable asociada al sistema de control multivariable presentado en el ejemplo de la sección anterior. De acuerdo a la expresión 2.4.24, la dinámica cero de este sistema puede ser representada en las coordenadas originales, ésta es:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2, \bar{x}_3, x_4(\bar{z}_I, \bar{z}_{II}), d) + \theta I e \\ \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2, \bar{x}_3, x_4(\bar{z}_I, \bar{z}_{II}), d) \\ \dot{x}_5 &= f_5(x_1, x_2, \bar{x}_3, x_4(\bar{z}_I, \bar{z}_{II}), x_{II}, d) \\ \dot{x}_6 &= f_6(x_1, x_2, \bar{x}_3, x_4(\bar{z}_I, \bar{z}_{II}), x_{II}, d)\end{aligned}\quad (3.4.40)$$

Sabemos, por la tabla 3.6, que esta dinámica cero es inestable, esto resulta evidente, desde un punto de vista global, en los retratos fase presentados en la figura 3.3. Este subsistema tiene tres estados

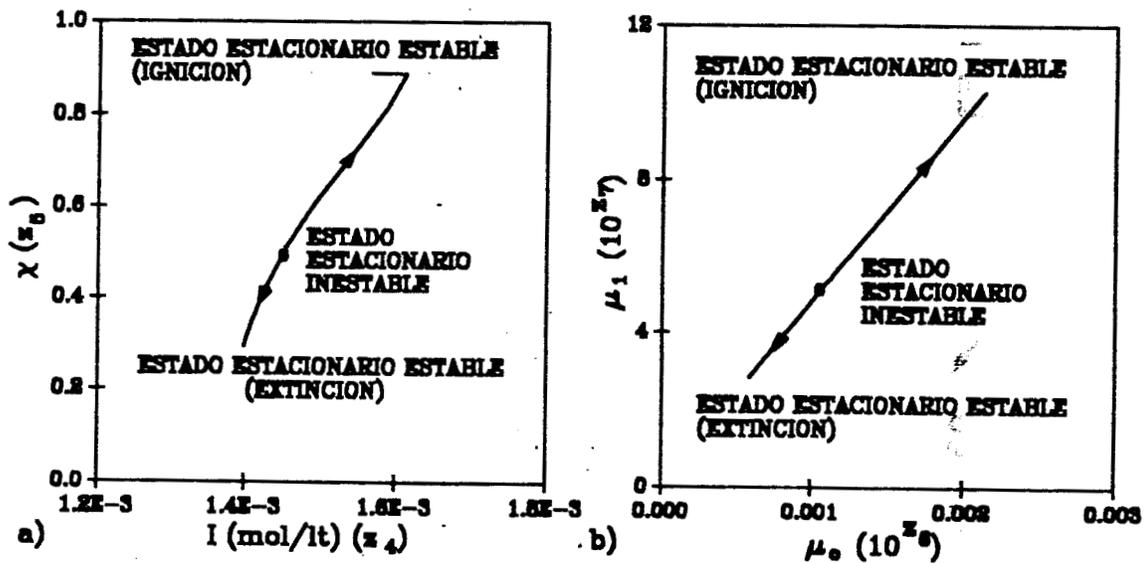


Fig. 3.3. Retrato fase de la dinámica cero del sistema cuyas salidas son: $\log Mw$, T ; y cuyas entradas son: W_e y T_c .

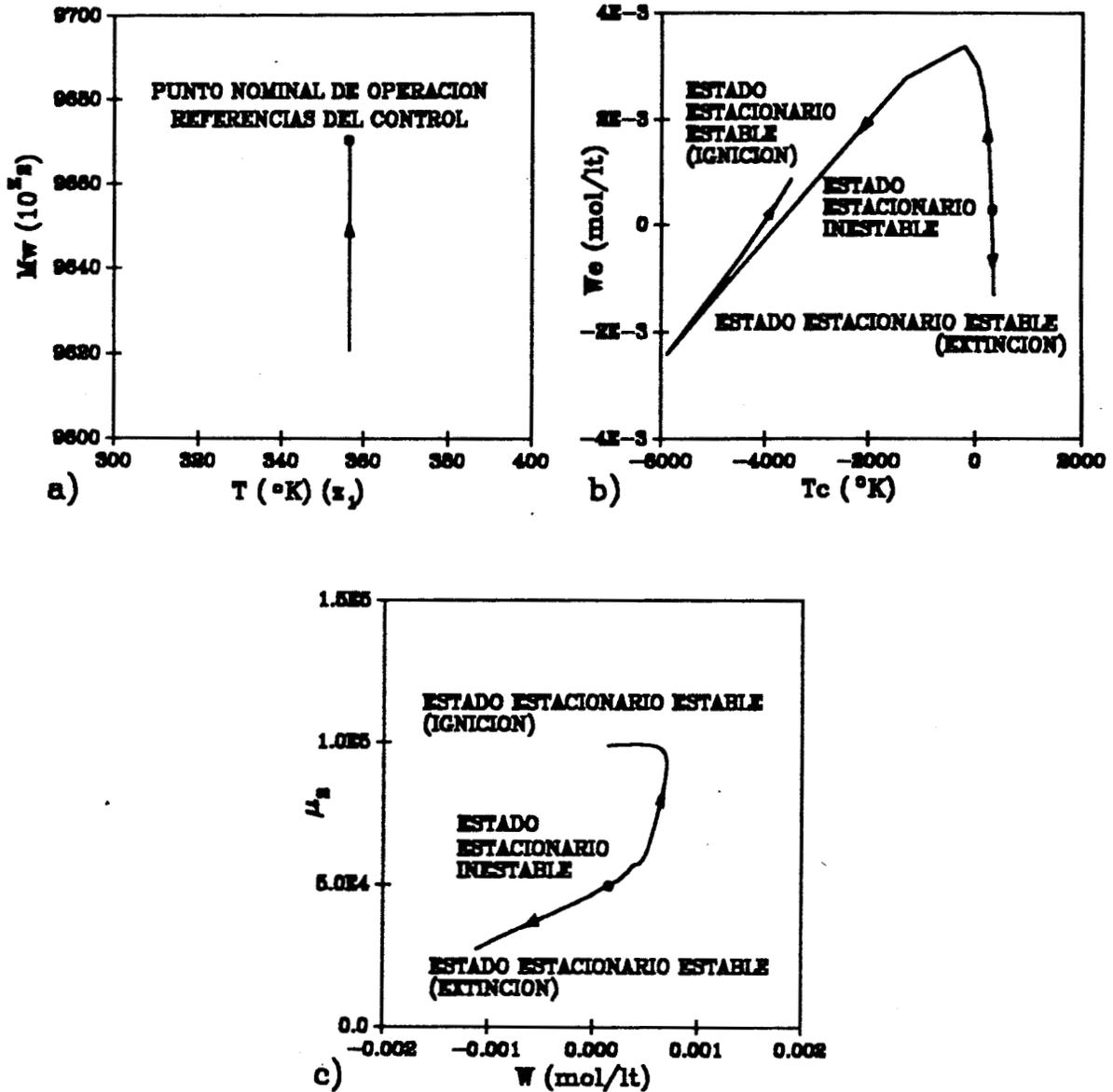


Fig. 3.4.- Retratos fase: a) Salidas de control (M_w , T); b) Entradas manipuladas (W_e , T_c); y c) Estados μ_2 y W .

estacionarios, dos estables y uno inestable. Los estados estacionarios estables corresponden a la extinción y a la ignición. Una estructura de control con tales características no es útil, aún cuando pueda regular las salidas (Fig. 3.4). En la figura 3.4 se ilustra el comportamiento de las salidas del sistema (M_w ; T); de las entradas manipuladas (W_e ; T_c); y de los otros estados del sistema (W ; μ_2). Es significativo que los estados estacionarios estables correspondan a puntos que no tienen un significado físico. Un sistema de control con tales características trabajaría en condiciones de saturación produciendo condiciones de operación indeseables (disparo térmico, extinción de la reacción o productos con características no deseadas).

3.4.4.- CASO 3-ENTRADAS/3-SALIDAS

Existen dos configuraciones que garantizan la estabilidad, el control de calidad del producto, y una velocidad constante de producción del polímero. Esto resuelve el conflicto entre la calidad del producto y viabilidad detectado en el caso de estudio de 2-entradas/2-salidas. El uso de este esquema de control, 3-entradas/3-salidas, permite más flexibilidad en la operación a lazo cerrado que la de los sistemas de 2-entradas/2-salidas y de 1-entrada/1-salida. Esto se debe a que los esfuerzos de control son distribuidos entre tres controles.

TABLA 3.7.- VECTOR GRADO RELATIVO $\{r_1/r_2/r_3\}$ PARA LOS SISTEMAS FORMADOS POR 3-ENTRADAS/3-SALIDAS

u_1/y_1	$x/T/\log M_w$	$x/T/\log Q$
Ie/Tc/We	2/1/2	2/1/2

En la tabla 3.7 se reporta el vector grado relativo de los dos sistemas estudiados; en la tabla 3.8 se presentan las transformaciones no lineales; y en la 3.9, los valores característicos de las aproximaciones lineales de la dinámica cero, evaluadas alrededor del punto nominal de operación. Ambos esquemas de control poseen el mismo grado relativo ($r = 5$) y la misma dinámica cero, que es estable. Se podría suponer que ambos esquemas actúan de manera satisfactoria, sin embargo, no es posible utilizar el esquema de control que incluye la polidispersidad por su baja sensibilidad ante las variaciones de las entradas manipuladas. Grandes modificaciones en las variables de control producen alteraciones pequeñas en la polidispersidad. Lo anterior resulta evidente en la figura 3.5.

TABLA 3.8.- TRANSFORMACIONES NO LINEALES DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR 3-ENTRADAS/3-SALIDAS

u_i/y_i		$x/T/\log Mw$	$x/T/\log Q$
Ie/Tc/We	z_I	x2	x2
		f2	f2
		x3	x3
		$x7 - x6$	$x5 - 2x6 + x7$
		$f7 - f6$	$f5 - 2f6 + f7$
z_{II}	x5	x5	
	x6	x6	

TABLA 3.9.- VALORES CARACTERISTICOS DE LA DINAMICA CERO PARA LOS SISTEMAS FORMADOS POR 3-ENTRADAS/3-SALIDAS. (E, ESTABLE; I, INESTABLE)

u_i/y_i	$x/T/\log Mw$	$x/T/\log Q$
Ie/Tc/We	-1.74E-02	-1.74E-02
	-1.74E-02	-1.74E-02

Como resultado del análisis efectuado en esta sección, se propone la estructura de control descrita en la fig. 3.6. En ésta las entradas

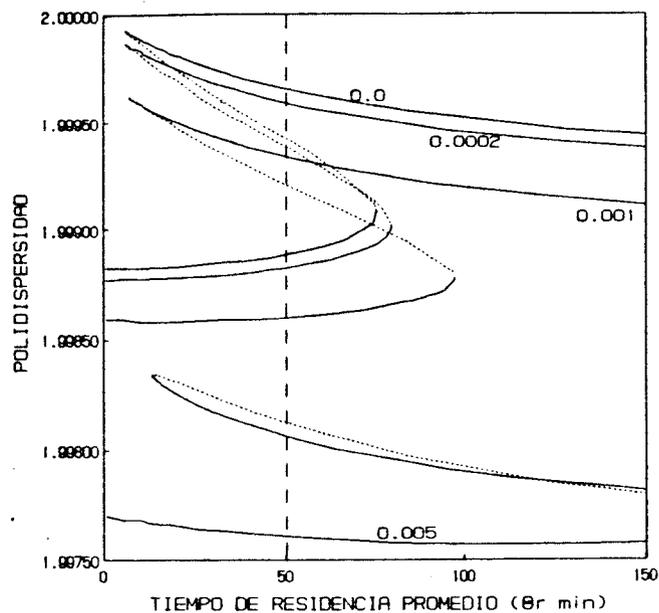


Fig. 3.5.- Diagramas de bifurcación, para diferentes concentraciones del agente de transferencia en el flujo de la alimentación ($We = 0.0; 0.0002; 0.001; 0.005$ mol/lit), de la polidispersidad. Caso isotérmico.

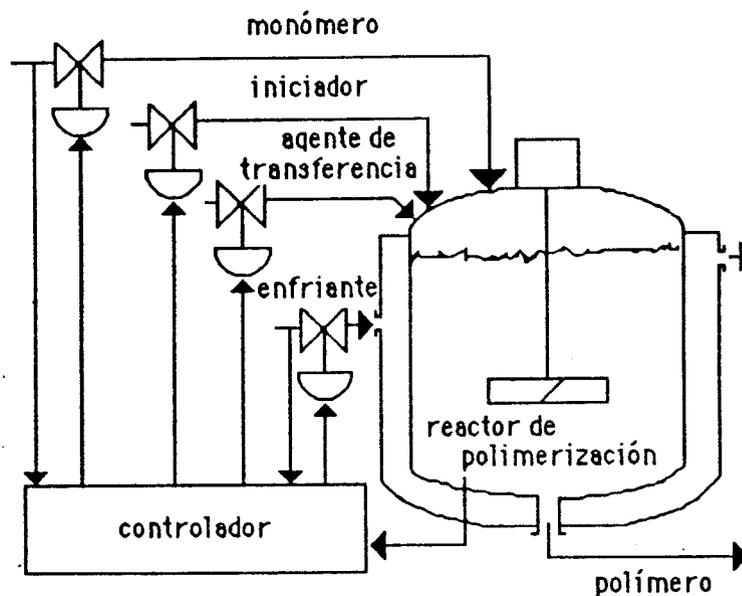


Fig. 3.6.- Estructura de control seleccionada para el reactor de polimerización. Entradas; la concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, I_e ; la temperatura de la chaqueta de enfriamiento, T_c ; y la concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación, We . Salidas: la temperatura, T ; la concentración adimensional del monómero, m ; y el logaritmo del grado de polimerización promedio en peso, $\log Mw$.

manipuladas son la concentración del iniciador en la alimentación (I_e), la temperatura de la chaqueta de enfriamiento (T_c) y la concentración del agente de transferencia en la alimentación (We); y las salidas, la concentración adimensional del monómero ($m = M/M^0$), la temperatura del reactor (T) y el logaritmo del grado de polimerización promedio en peso ($\log Mw$). El sistema dinámico entrada-salida está definido por:

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2, x_3, x_4) + \theta_1 u_1 \\
 \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2, x_3, x_4, d_1) \\
 \dot{x}_3 &= f_3(x_1, x_2, x_3, x_4, d_1, d_2) + \gamma_2(x_2, x_3)u_2 \\
 \dot{x}_4 &= f_4(x_1, x_2, x_3, x_4) + \theta_3 u_3 \\
 \dot{x}_5 &= f_5(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, d_3) \\
 \dot{x}_6 &= f_6(x_1, x_2, x_3, x_4, x_6, d_4) \\
 \dot{x}_7 &= f_7(x_1, x_2, x_3, x_4, x_7, d_5)
 \end{aligned} \tag{3.4.41}$$

$$x(0) = x^0 \in X$$

$$\forall x \in \mathbb{R}^7, d \in D \subset \mathbb{R}^5, u \in U \subset \mathbb{R}$$

$$y_1 = x_2$$

$$y_2 = x_3$$

$$y_3 = x_7 - x_6$$

3.4.4.1.- ESTRUCTURA DE CONTROL CON DINAMICA CERO ESTABLE

En la sección anterior se analizó localmente la dinámica cero de la estructura de control multivariable 3.4.41. Se concluyó que es localmente estable. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, aunque este criterio es suficiente para rechazar una estructura de control, no lo es para aceptarla. En esta sección se estudia la estabilidad global de la dinámica cero, la que de acuerdo a la expresión 2.5.12 puede representarse en las coordenadas originales como:

$$\begin{aligned} x_5 &= f_5(x_1(\bar{z}_1, z_{11}), \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4(\bar{z}_1, z_{11}), x_{11}, d) \\ x_6 &= f_6(x_1(\bar{z}_1, z_{11}), \bar{x}_2, \bar{x}_3, x_4(\bar{z}_1, z_{11}), x_{11}, d) \end{aligned} \quad (3.4.42)$$

En la sección 3.4.2.1 se probó que esta dinámica es globalmente estable para entradas exógenas invariantes en el tiempo, \bar{d} . En esta sección se prueba numéricamente que es globalmente estable para entradas exógenas variantes en el tiempo. Para esto, el subsistema 3.4.42 es sometido a una perturbación senoidal del 5% sobre los valores nominales de operación de las entradas μ_{oe} y μ_{le} . Estas son:

$$\mu_{oe} = 5.8784 \times 10^{-6} + 2.9392 \times 10^{-7} \text{sen} \left[\frac{2\pi t}{\theta_r/3} \right] \quad (3.4.43a)$$

$$\mu_{le} = 9.1493 \times 10^{-2} + 4.5746 \times 10^{-3} \text{sen} \left[\frac{2\pi t}{\theta_r/3} \right] \quad (3.4.43b)$$

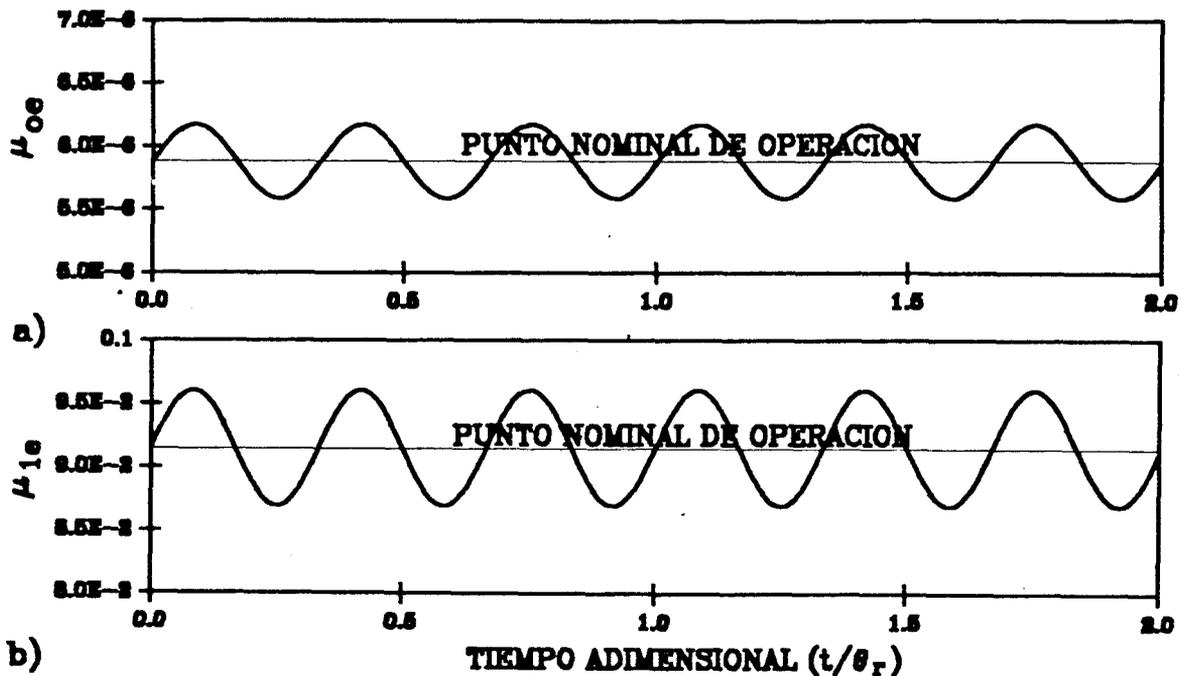


Fig. 3.7.- Perturbaciones senoidales de las entradas exógenas, μ_{oe} y μ_{le} .

las que se ilustran en la figura 3.7. En la figura 3.8 se muestra el comportamiento de la dinámica cero sometido a las perturbaciones 3.4.43. En esta figura se observa que la dinámica cero es estable ante variaciones en las entradas exógenas, μ_{0e} y μ_{1e} .

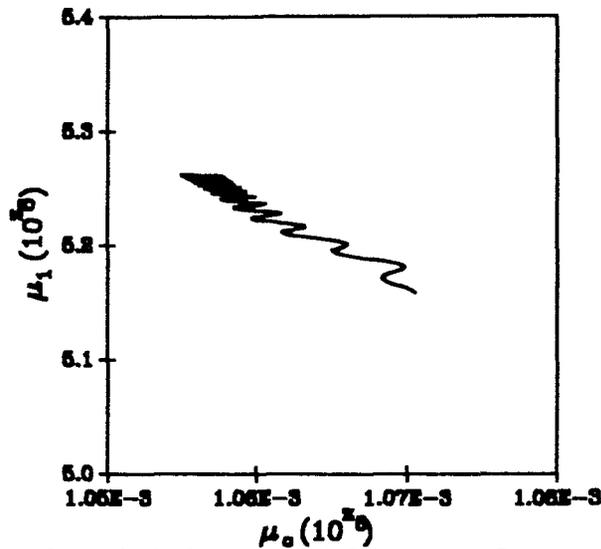


Fig. 3.8.- Dinámica cero del sistema 3.4.41, μ_0 vs μ_1 .

Lo anterior se confirma si se analiza las ec 3.4.24. Existe una relación lineal entre las perturbaciones exógenas, μ_{0e} y μ_{1e} , si éstos son finitos, μ_0 y μ_1 son finitos. En la figura 3.9 se ilustra el desempeño de los estados del sistema, I , W , y μ_2 ; de las entradas manipuladas, I_e , T_c y W_e ; y de las salidas de control, m , T y $\log Mw$. En ellas se observa el establecimiento de un régimen periódico en los estados no controlados (fig 3.9b,c) y en las entradas de control (fig. 3.9d,e), las salidas de control permanecen constantes (fig. 3.9a,b). Es importante mencionar que, para que las salidas de control conserven el valor de referencia, las entradas necesitan adquirir valores sin significado físico (fig. 3.9d). En estas condiciones de operación (perturbaciones periódicas simultáneas en las entradas exógenas, μ_{0e} y μ_{1e}) el control trabajaría en condiciones de saturación.

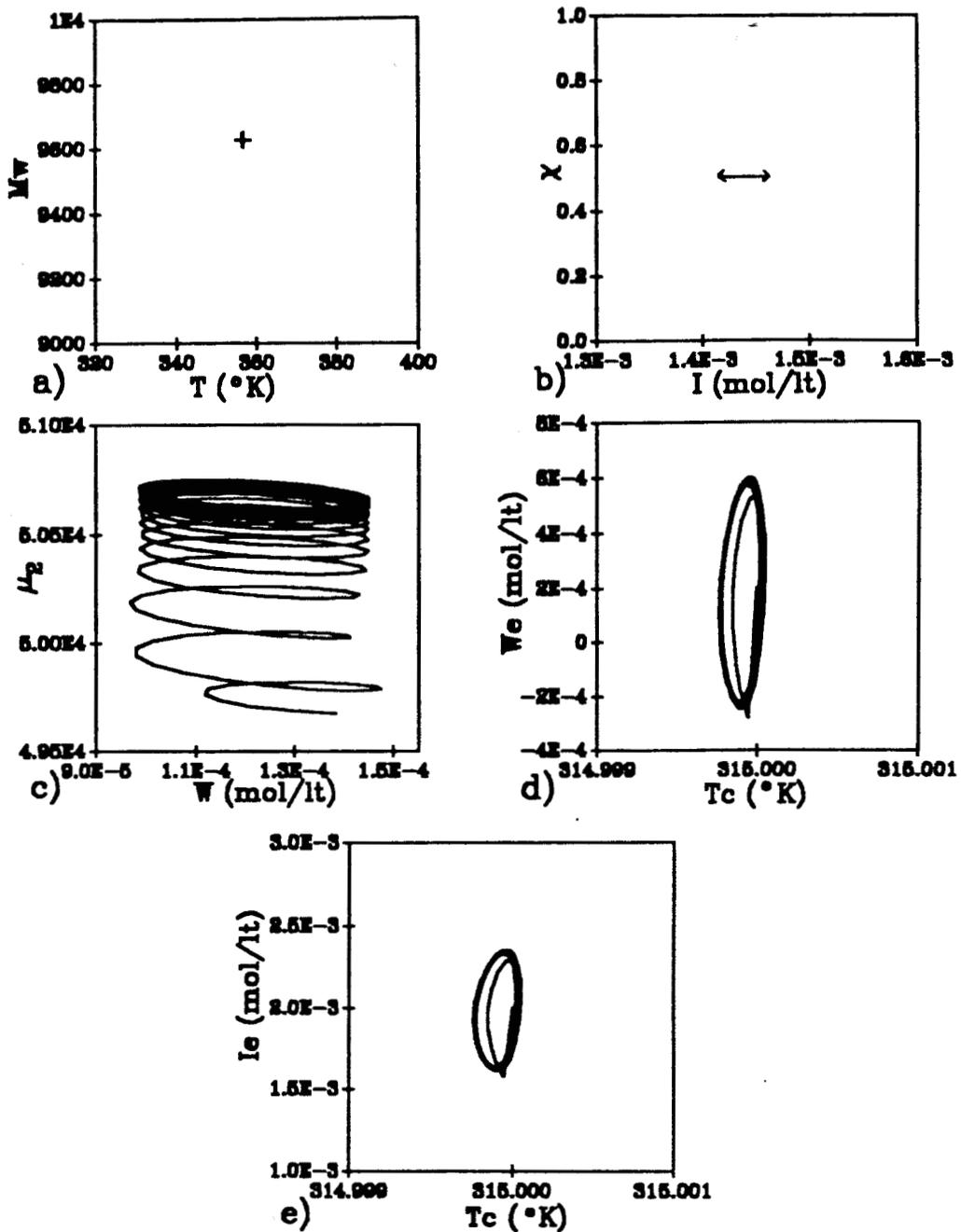


Fig. 3.9.- Desempeño de los estados no controlados del sistema, I , W y μ_2 ; de las entradas manipuladas, Ie , Tc y We ; y de las salidas de control, m , T , y $\log Mw$.

3.5.- CONSTRUCCION DE LA LEY DE CONTROL

En esta sección se desarrolla la *ley de control* para la configuración seleccionada en la sección anterior. Esta estructura satisface los objetivos de control descritos en la sec. 3.3.1. Para desarrollar la *ley de control*, se obtiene la transformación de las salidas, el vector grado relativo, las ϕ_i ($i = 1, \dots, r$) primeras funciones de la transformación de los estados y las $n - r$ funciones adicionales que determinan la dinámica cero. Para probar que ésta es una transformación admitible, se prueba la estabilidad global de la dinámica cero y la globalidad de la transformación no lineal. Por último se propone una retroalimentación no interactiva de los estado.

3.5.1.- TRANSFORMACION DE LAS SALIDAS

A continuación, se obtiene la transformación de las salidas del sistema descrito por la ec. 3.4.41. Para ésto, se utiliza el algoritmo de Hirschorn (capítulo 2). Este es:

a) Primero se deriva, con respecto al tiempo, el vector de salidas $y = \{y_1, y_2, y_3\}$, así, se obtiene la siguiente transformación del vector de salidas:

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \\ \dot{y}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{L}_{f_1} h(x,d) \\ \mathcal{L}_{f_2} h(x,d) \\ \mathcal{L}_{f_3} h(x,d) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathcal{L}_{g^1} h(x,d) & \mathcal{L}_{g^2} h(x,d) & \mathcal{L}_{g^3} h(x,d) \\ \mathcal{L}_{g^1} h(x,d) & \mathcal{L}_{g^2} h(x,d) & \mathcal{L}_{g^3} h(x,d) \\ \mathcal{L}_{g^1} h(x,d) & \mathcal{L}_{g^2} h(x,d) & \mathcal{L}_{g^3} h(x,d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = \quad (3.5.1a)$$

$$\begin{bmatrix} f_2 \\ f_3 \\ f_7 - f_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} \quad (3.5.1b)$$

$$(3.5.1c)$$

$$(3.5.1d)$$

es decir $v_0 = h_0(x, \delta) + D_0(x, \delta)u$. Es evidente que:

$$\nu_1 = \text{Max}(\text{Rango } D_0(x, \delta)) = 1 \quad (3.5.2)$$

$x \in X$

como $\nu_1 < m = 3$, el sistema 3.5.1 no es invertible. Es necesario, entonces, derivar las $m - \nu_1 = 2$ ecuaciones restantes (3.5.1b; 3.5.1d), obteniéndose el siguiente subsistema:

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_0 \\ \dot{y}_1 \\ \dot{y}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -h_0 \\ \mathcal{L}_f^2 h_1(x, d) \\ \mathcal{L}_f^2 h_3(x, d) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{-----} D_{01} \text{-----} \\ L_{g_1} L_{f_1} h_1(x, d) & L_{g_2} L_{f_1} h_1(x, d) & L_{g_3} L_{f_1} h_1(x, d) \\ L_{g_1} L_{f_3} h_3(x, d) & L_{g_2} L_{f_3} h_3(x, d) & L_{g_3} L_{f_3} h_3(x, d) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_2 \\ u_1 \\ u_3 \end{bmatrix} = \quad (3.5.3a)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_2 \\ \dot{y}_1 \\ \dot{y}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_3 \\ \langle df_2, f \rangle + \theta d_1 \\ \langle d(f_7 - f_6), f \rangle + \frac{\theta}{\ln 10} (10^{-x_7} d_5 - 10^{-x_6} d_4) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \theta f_{21} & \gamma f_{23} & \theta f_{24} \\ \theta(f_{71} - f_{61}) & \gamma(f_{73} - f_{63}) & \theta(f_{74} - f_{64}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_2 \\ u_1 \\ u_3 \end{bmatrix} \quad (3.5.3b)$$

es decir, $v_1 = h_1(x, \delta) + D_1(x, \delta)u$. Como $\nu_2 = m$,

$$\nu_2 = \text{Max}(\text{Rango } D_1(x, \delta)) = 3, \quad (3.5.4)$$

$x \in X$

entonces, el vector grado relativo del sistema 3.4.41 es, $r = \{2, 1, 2\}$. Es decir; el grado relativo de la salida y_1 (concentración adimensional de monómero, m) con respecto a la entrada manipulada u_1 (concentración del iniciador en el flujo de alimentación, I_e) es 2; el grado relativo de la

salida y_2 (temperatura del reactor, T) con respecto a la entrada manipulada u_2 (temperatura de la chaqueta, Tc) es 1; y el grado relativo de la salida y_3 ($\log Mw$, x_7/x_6) con respecto a la entrada manipulada u_3 (concentración del gte de transferencia en la alimentación, We) es igual a 2. En este desarrollo se supuso que la matriz de desacoplamiento,

$$F(x, \delta) = \begin{bmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \theta f_{21} & \gamma f_{23} & \theta f_{24} \\ \theta(f_{71} - f_{61}) & \gamma(f_{73} - f_{63}) & \theta(f_{74} - f_{64}) \end{bmatrix} \quad (3.5.5)$$

es no singular. Esto se probará en la secc. 3.5.3.

3.5.2.- TRANSFORMACION NO LINEAL DE LOS ESTADOS

Si suponemos que el sistema es invertible, con un grado relativo r en X , para todo tiempo t ($|F(x, \delta)| \neq 0$ en X y $t \geq 0$), la relación 3.5.3 sugiere la siguiente transformación, ϕ_I :

$$\begin{aligned} \phi_1(x, d) &= h_1(x, d) = x_2 \\ \phi_2(x, d) &= \mathcal{L}_f h_1(x, d) = f_2 \\ \phi_3(x, d) &= h_2(x, d) = x_3 \\ \phi_4(x, d) &= h_3(x, d) = x_7 - x_6 \\ \phi_5(x, d) &= \mathcal{L}_f h_3(x, d) = f_7 - f_6 \end{aligned} \quad (3.5.6)$$

Para completar esta transformación, es necesario encontrar $n - r$ funciones adicionales. Como el conjunto de campos vectoriales g_i , $i = 1, \dots, 3$ es involutivo (sec. 3.4.1), es posible encontrar $n - r = 2$ funciones adicionales η_i , $i = 1, 2$, tales que:

$$L_{g_j} \eta_i(x) = 0 \quad \forall, 1 \leq i \leq 2 \text{ y } 1 \leq j \leq 3 \quad (3.5.7)$$

desarrollando la expresión anterior, se obtiene:

$$\begin{aligned} L_{g_1} \eta_1(x) &= 0, & L_{g_2} \eta_1(x) &= 0, & L_{g_3} \eta_1(x) &= 0, \\ L_{g_1} \eta_2(x) &= 0, & L_{g_2} \eta_2(x) &= 0, & L_{g_3} \eta_2(x) &= 0, \end{aligned} \quad (3.5.8)$$

esta expresión puede presentarse como un conjunto de ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_1(x)}{\partial x_1} &= \frac{\partial \eta_1(x)}{\partial x_3} = \frac{\partial \eta_1(x)}{\partial x_4} = 0, \\ \frac{\partial \eta_2(x)}{\partial x_1} &= \frac{\partial \eta_2(x)}{\partial x_3} = \frac{\partial \eta_2(x)}{\partial x_4} = 0, \end{aligned} \quad (3.5.9)$$

es obvio que x_2 , x_5 , x_6 , y x_7 satisfacen las ecuaciones diferenciales parciales anteriores. Si se elige como solución a x_2 y alguna de las variables restantes o x_6 y x_7 , el jacobiano de la transformación es singular, esta transformación no es admisible. Escogemos entonces como transformaciones adicionales a x_5 y x_6 , que además de ser matemáticamente sencillas proporcionan un significado físico a la dinámica cero, así;

$$\begin{aligned} \eta_1(x) &= x_5 \\ \eta_2(x) &= x_6 \end{aligned} \quad (3.5.10)$$

La transformación no lineal de los estados, $z = \Phi(x,d)$, entonces, está definida por:

$$\Phi(x) = [\phi_1 \ \phi_2 \ \phi_3 \ \phi_4 \ \phi_5 \ \eta_1 \ \eta_2]^T \quad (3.5.11)$$

donde:

$$\begin{aligned} \phi_1(x,d) &= h_1(x,d) \\ \phi_2(x,d) &= \mathcal{L}_f h_1(x,d) \\ \phi_3(x,d) &= h_2(x,d) \\ \phi_4(x,d) &= h_3(x,d) \\ \phi_5(x,d) &= \mathcal{L}_f h_3(x,d) \\ \eta_1(x,d) &= x_5 \\ \eta_2(x,d) &= x_6 \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

Si se desarrollan las ecuaciones anteriores, el espacio de estados

transformado se define como:

$$\begin{aligned}
 z_1 &= x_2 \\
 z_2 &= f_2 \\
 z_3 &= x_3 \\
 z_4 &= x_7 - x_6 \\
 z_5 &= f_7 - f_6 \\
 z_6 &= x_5 \\
 z_7 &= x_6
 \end{aligned} \tag{3.5.13}$$

Para que la transformación anterior sea admisible es necesario que la matriz jacobiana de $\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{d})$;

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} & f_{24} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ \Sigma_{o1} & \Sigma_{o2} & \Sigma_{o3} & \Sigma_{o4} & \Sigma_{o5} & \Sigma_{o6} & \Sigma_{o7} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{3.5.14}$$

sea no singular en \mathbf{x} . \mathbf{x} es el conjunto de vectores de estado que pertenecen al subconjunto X , donde:

$$X = \{ \mathbf{x} \in \mathbb{R}^7 \mid (f_{21}(f_{74} - f_{64}) - f_{24}(f_{71} - f_{61})) \} \tag{3.5.15}$$

Si la matriz jacobiana de la transformación no lineal (ec. 3.5.14) satisface la prueba de la razón, esta transformación es global. Esto se prueba en la próxima sección.

La forma normal simplificada (2.5.2) que se obtiene utilizando la transformación 3.5.13, está definida por:

$$\begin{aligned}
 \dot{z}_1 &= z_2 \\
 \dot{z}_2 &= v_1 \\
 \dot{z}_3 &= v_2 \\
 \dot{z}_4 &= z_5 \\
 \dot{z}_5 &= v_3 \\
 \dot{z}_6 &= f_6(x) = \hat{f}_1(z) \\
 \dot{z}_7 &= f_7(x) = \hat{f}_2(z)
 \end{aligned}
 \tag{3.5.16}$$

3.5.3.- GLOBALIDAD DE LA TRANSFORMACION

En esta sección se conjetura que la transformación no lineal de los estados, $\Phi = [\Phi_I, \Phi_{II}]'$, (ec. 3.5.12) es globalmente invertible y que la matriz de desacoplamiento $F(x,d)$ es no singular. Esto se realiza aplicando la prueba de la razón (teorema 1; sec. 2.3) y utilizando estimados numéricos. Las funcionalidades utilizadas para los desarrollos presentados en esta sección pueden encontrarse en el apéndice D.

3.5.3.1.- ANALISIS DE LA TRANSFORMACION NO LINEAL

Para aplicar la prueba de la razón primero se calculan los menores principales de de la matriz jacobiana de la transformación (ec. 3.5.14). Si reordenamos esta matriz, obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial x} \Phi(x,d) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ f_{22} & f_{23} & 0 & 0 & 0 & f_{21} & f_{24} \\ \Sigma_{02} & \Sigma_{03} & \Sigma_{05} & \Sigma_{06} & \Sigma_{07} & \Sigma_{01} & \Sigma_{04} \end{bmatrix}
 \tag{3.5.17}$$

donde $\Sigma = f_7 - f_6$ y los menores principales están definidos por:

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= 1 \\ \Delta_2 &= 1 \\ \Delta_3 &= 1 \\ \Delta_4 &= 1 \\ \Delta_5 &= f_{21} \\ \Delta_6 &= f_{21}(f_{74} - f_{64}) - f_{24}(f_{71} - f_{61})\end{aligned}\tag{3.5.18}$$

si aplicamos la prueba de la razón obtenemos:

$$\frac{|\Delta_1|}{|\Delta_1|} = 1\tag{3.5.19a}$$

$$\frac{|\Delta_2|}{|\Delta_1|} = 1\tag{3.5.19b}$$

$$\frac{|\Delta_3|}{|\Delta_2|} = 1\tag{3.5.19c}$$

$$\frac{|\Delta_4|}{|\Delta_3|} = 1\tag{3.5.19d}$$

$$\frac{|\Delta_5|}{|\Delta_4|} = |f_{21}|\tag{3.5.19e}$$

$$\frac{|\Delta_6|}{|\Delta_5|} = \frac{|f_{21}(f_{74} - f_{64}) - f_{24}(f_{71} - f_{61})|}{|f_{21}|\tag{3.5.19f}$$

de lo anterior, solo resta probar que f_{21} y $f_{21}(f_{74} - f_{64}) - f_{24}(f_{71} - f_{61})$ son mayores o iguales a una constante $\epsilon \geq 0$. Alvarez *et al.* (1990) probó que:

$$-\infty < \frac{\partial}{\partial I} f_2 < 0\tag{3.5.20}$$

para el conjunto,

$$X : \left\{ x \in \mathbb{R}^4 \mid 0 \leq I < \frac{1}{\theta t_2 \left(1 - \frac{kt}{kt_0}\right)}, \right. \\ \left. 0 < m < 1, \right. \\ \left. 0 < T < \infty, \right. \\ \left. 0 < W < \infty \right\} \quad (3.5.21)$$

Como las funcionalidades involucradas en la relación $f_{21}(f_{74} - f_{64}) - f_{24}(f_{71} - f_{61})$ son muy complicadas, se analizan, de manera independiente, los ordenes de magnitud de cada término, así como su signo:

- ANALISIS DEL TERMINO $f_{74} - f_{64}$.

a) f_6 , f_7 y sus derivadas con respecto al agente de transferencia están definidas por:

$$f_6 = \frac{1}{\mu_1 \ln 10} \left[kfm_0 kp\lambda_1 \mu_1 + \epsilon \Omega \delta \mu_1 + kt\lambda_0 \lambda_1 + \theta(\mu_{1e} - \mu_1) \right] \quad (3.5.22a)$$

$$f_7 = \frac{1}{\mu_2 \ln 10} \left[kfm_0 kp\lambda_2 \mu_2 + \epsilon \Omega \delta \mu_2 + kt\lambda_0 \lambda_2 + \theta(\mu_{2e} - \mu_2) \right] \quad (3.5.22b)$$

$$f_{64} = \frac{1}{\mu_1 \ln 10} \left[\epsilon \mu_1 \left(\delta \frac{\partial}{\partial W} \Omega + \Omega \frac{\partial}{\partial W} \delta \right) + kfm_0 \left(kpW \frac{\partial}{\partial W} \lambda_1 + \lambda_1 W \frac{\partial}{\partial W} kp + kp\lambda_1 \right) + \right. \\ \left. + kt\lambda_0 \frac{\partial}{\partial W} \lambda_1 + kt\lambda_0 \frac{\partial}{\partial W} \lambda_0 + \lambda_0 \lambda_0 \frac{\partial}{\partial W} kt \right] \quad (3.5.22c)$$

$$f_{74} = \frac{1}{\mu_2 \ln 10} \left[\epsilon \mu_2 \left(\delta \frac{\partial}{\partial W} \Omega + \Omega \frac{\partial}{\partial W} \delta \right) + kfm_0 \left(kpW \frac{\partial}{\partial W} \lambda_2 + \lambda_2 W \frac{\partial}{\partial W} kp + kp\lambda_2 \right) + \right. \\ \left. + kt\lambda_0 \frac{\partial}{\partial W} \lambda_2 + kt\lambda_0 \frac{\partial}{\partial W} \lambda_0 + \lambda_0 \lambda_0 \frac{\partial}{\partial W} kt \right] \quad (3.5.22d)$$

entonces, $f_{74} - f_{64}$, está definido por:

$$f_{74} - f_{64} = \frac{1}{ln} \frac{1}{10} \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) \left[\epsilon \left(\delta \frac{\partial}{\partial W} \Omega + \Omega \frac{\partial}{\partial W} \delta \right) (\mu_2 - \mu_1) + \left(kfm_o kpW + kt \lambda_o \right) \left(\frac{\partial}{\partial W} \lambda_2 - \frac{\partial}{\partial W} \lambda_1 \right) + \left(kfm_o W \frac{\partial}{\partial W} kp + kfm_o kp + kt \frac{\partial}{\partial W} \lambda_o + \lambda_o \frac{\partial}{\partial W} kt \right) (\lambda_2 - \lambda_1) \right] \quad (3.5.23)$$

donde, $\delta = (m + kfm_o W/M^o)$ y $\Omega = kp \lambda_o$.

b) Análisis del signo y del orden de magnitud de $f_{74} - f_{64}$:

$$\epsilon \left(\delta \frac{\partial}{\partial W} \Omega + \Omega \frac{\partial}{\partial W} \delta \right) (\mu_2 - \mu_1)$$

sustituyendo las es. D-14b y D-14c en la ecuación anterior obtenemos:

$$\alpha_1 = \epsilon \left(\delta \frac{kp^2}{kp_o} \frac{\partial}{\partial W} \lambda_o + kp \lambda_o \frac{kfm_o}{M^o} \right) (\mu_2 - \mu_1)$$

10^{-1}	10^{-1}	10^4	10^{-4}	10^4	10^{-7}	10^{-2}	10^4	10^0	$\sim 10^2$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	>0	>0	<0	>0	>0	>0	>0		<0	SIGNO

$$\alpha_2 = \left(kfm_o kp W + kt \lambda_o \right) \left(\frac{\partial}{\partial W} \lambda_2 - \frac{\partial}{\partial W} \lambda_1 \right)$$

10^{-1}	10^4	10^{-4}	10^8	10^{-7}	10^4	10^0	$\sim 10^5$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	>0	>0	>0	>0	<0		<0	SIGNO

$$\alpha_3 = \left(kfm_o W \frac{\partial}{\partial W} kp + kfm_o kp + kt \frac{\partial}{\partial W} \lambda_o + \lambda_o \frac{\partial}{\partial W} kt \right) (\lambda_2 - \lambda_1)$$

10^{-1}	10^{-4}	10^4	10^{-1}	10^4	10^8	10^{-4}	10^{-7}	10^{11}	10^1	10^{-3}	$\sim 10^5$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	>0	>0	>0	>0	>0	<0	>0	>0	>0		?	SIGNO

entonces, la ec. 3.5.23 se puede representar como:

$$f_{74} - f_{64} = \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) \left[a_1 + a_2 + a_3 \right] \quad (3.5.24)$$

donde, no podemos decir nada acerca del signo de:

$$A = \left[a_1 + a_2 + a_3 \right]$$

10^2	10^5	10^5	$\sim 10^5$	ORDEN DE MAGNITUD
<0	<0	?	?	SIGNO

pero si de su magnitud, $\sim 10^5$.

2.- ANALISIS DEL TERMINO $f_{71} - f_{61}$.

a) f_6 , f_7 y sus derivadas con respecto al iniciador están definidas por:

$$f_{61} = \frac{1}{\mu_1 \ln 10} \left[\epsilon \delta \mu \frac{\partial}{\partial I} \Omega + k f m_o W \left(\lambda \frac{\partial}{\partial I} k p + k p \frac{\partial}{\partial I} \lambda \right) + k t \left(\lambda \frac{\partial}{\partial I} \lambda_1 + \lambda_1 \frac{\partial}{\partial I} \lambda_o \right) \right] \quad (3.5.25a)$$

$$f_{71} = \frac{1}{\mu_2 \ln 10} \left[\epsilon \delta \mu \frac{\partial}{\partial I} \Omega + k f m_o W \left(\lambda \frac{\partial}{\partial I} k p + k p \frac{\partial}{\partial I} \lambda_2 \right) + k t \left(\lambda \frac{\partial}{\partial I} \lambda_2 + \lambda_2 \frac{\partial}{\partial I} \lambda_o \right) \right] \quad (3.5.25b)$$

entonces, $f_{71} - f_{61}$ está definido como:

$$f_{71} - f_{61} = \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) \left[\epsilon \delta \frac{\partial}{\partial I} \Omega \left(\mu_2 - \mu_1 \right) + \left(k f m_o W \frac{\partial}{\partial I} k p + \frac{\partial}{\partial I} \lambda_o \right) \left(\lambda_2 - \lambda_1 \right) + \left(k t \lambda_o + k f m_o W k p \right) \left(\frac{\partial}{\partial I} \lambda_2 - \frac{\partial}{\partial I} \lambda_1 \right) \right] \quad (3.5.26)$$

b) Análisis del signo y del orden de magnitud de $f_{71} - f_{61}$.

$$\epsilon \delta \frac{\partial}{\partial I} \Omega \left(\mu_2 - \mu_1 \right)$$

sustituyendo la ec. D-14a en la expresión anterior se obtiene:

$$\epsilon \quad \delta \quad \frac{kp^2}{kp_0} \quad \frac{\partial}{\partial I} \lambda_0 \quad (\mu_2 - \mu_1)$$

10^{-1}	10^{-1}	10^4	10^{-4}	10^4	10^0	$\sim 10^2$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	>0	>0	>0	>0		>0	SIGNO

$$\left(kfm_0 W \quad \frac{\partial}{\partial I} kp + \frac{\partial}{\partial I} \lambda_0 \right) (\lambda_2 - \lambda_1)$$

10^{-1}	10^{-4}	10^4	10^{-4}	10^1	10^{-3}	$\sim 10^0$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	>0	<0	>0	>0		<0	SIGNO

$$\left(kt \lambda_0 + kfm_0 W \quad kp \right) \left(\frac{\partial}{\partial I} \lambda_2 - \frac{\partial}{\partial I} \lambda_1 \right)$$

10^8	10^{-7}	10^{-1}	10^{-4}	10^4	10^3	10^{-1}	$\sim 10^4$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	>0	>0	>0	>0	>0		>0	SIGNO

entonces, la ec. 3.5.26 se puede representar como:

$$f_{71} - f_{61} = \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) \left[\mathfrak{B}_1 + \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{B}_3 \right] \tag{3.5.27}$$

donde:

$$\mathfrak{B} = \left[\mathfrak{B}_1 + \mathfrak{B}_2 + \mathfrak{B}_3 \right]$$

10^2	10^0	10^4	$\sim 10^4$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	<0	>0	>0	SIGNO

es positivo y con un orden de magnitud, 10^4 .

3.- ANALISIS DE LA FUNCIONALIDAD $f_{21}(f_{74} - f_{64}) - f_{24}(f_{71} - f_{61})$.

a) f_2 y sus derivadas con respecto al agente de transferencia y del iniciador están definidas por:

$$f_2 = -(1-\epsilon m)\delta\Omega + \theta(m\epsilon - m) \tag{3.5.28a}$$

$$f_{21} = -(1-\epsilon m)\delta \frac{kp^2}{kp_o} \frac{\partial}{\partial I_o} \lambda_o \tag{3.5.28b}$$

$$f_{24} = -(1-\epsilon m) \left(\delta \frac{kp^2}{kp_o} \frac{\partial}{\partial W_o} \lambda_o + \lambda_o \frac{kfm_o}{M_o} \right) \tag{3.5.28c}$$

utilizando la expresión D-10, la ec. 3.5.28c, se transforma en:

$$f_{24} = -(1-\epsilon m) \left(\delta \frac{kp^2}{kp_o} \frac{\partial}{\partial I_o} \lambda_o + \lambda_o \frac{kfm_o}{M_o} \right) \tag{3.5.29}$$

b) Sustituyendo las ec. 3.5.24 y 3.5.27, en 3.5.19f y reorganizando obtenemos:

$$\begin{aligned} f_{21}(f_{74} - f_{64}) - f_{24}(f_{71} - f_{61}) &= \\ &= \frac{-(1-\epsilon m)}{\ln 10} \left(\frac{1}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} \right) \left[\delta \frac{kp}{kp_o} \frac{\partial}{\partial I_o} \lambda_o (A - \theta B) - \lambda_o \frac{kfm_o}{M_o} B \right] \end{aligned} \tag{3.5.30}$$

c) Para determinar los términos mas importantes de la expresión anterior se analizan los ordenes de magnitud:

$\left[\delta \frac{kp}{kp_o} \frac{\partial}{\partial I_o} \lambda_o (A - \theta B) - \lambda_o \frac{kfm_o}{M_o} B \right]$											
10^{-1}	10^4	10^{-4}	10^5	10^{-1}	10^4	10^{-7}	10^{-2}	10^4		$\sim 10^4$	ORDEN DE MAGNITUD
>0	>0	>0	?	<0	>0	>0	>0	>0		?	SIGNO

de lo anterior se concluye:

$$|A| > |\theta B| \quad (3.5.31a)$$

$$\left| \left\{ \delta \frac{kp}{kp_0} \frac{\partial}{\partial I_0} \lambda_0 (A - \theta B) \right\} \right| \gg \left| \left\{ \frac{kfm_0}{M_0} B \right\} \right| \quad (3.5.31b)$$

entonces, aunque no podemos determinar el signo de la ec. 3.5.30 es posible concluir que es diferente de cero. Es importante mencionar que esta ecuación está indeterminada para μ_1 ($i=1, \dots, 3$). Esto es el resultado de la transformación $x_1 = \log \mu_j$ ($i = 5, \dots, 7; j = 0, \dots, 2$), empleada en el capítulo 1 para simplificar el algebra de la ley de control.

3.5.3.2.- ANALISIS DE LA MATRIZ DE DESACOPLAMIENTO, $F(x,d)$.

El determinante de la matriz de desacoplamiento está definido por:

$$\det(F(x,d)) = \theta \gamma (f_{21} (f_{74} - f_{64}) - f_{24} (f_{71} - f_{61})) \quad (3.5.32)$$

Para probar que $\det(F(x,d)) \neq 0$, solo resta demostrar que:

$$\gamma \neq 0 \quad (3.5.33)$$

esto lo probó Alvarez *et al.* (1990) y concluyó que:

$$\gamma \neq 0 \quad (3.5.34a)$$

$$\left\{ - \left[\left(\frac{Bm + A_5}{A_4} \right)^{\frac{1}{2}} + T_z \right] \right\} > T < \left\{ \left[\left(\frac{Bm + A_5}{A_4} \right)^{\frac{1}{2}} + T_z \right] \right\} \quad (3.5.34b)$$

$$0 \geq m \leq 1 \quad (3.5.34c)$$

$$\delta: 244.11 \text{ }^\circ\text{K} < T < 350.18 \text{ }^\circ\text{K} \quad (3.5.34d)$$

$$0 \geq m \geq 1 \quad (3.5.34e)$$

3.5.3.3.- CONCLUSION

Se concluye que la transformación no lineal de los estados, $\Phi(x,d)$, es globalmente invertible y que la matriz de desacoplamiento, $F(x,d)$, es no singular. Se conjeturó que la matriz jacobiana de la transformación es no singular en en conjunto:

$$X : \{ x \in \mathbb{R}^7 \mid 0 \leq I < \frac{1}{\theta_{t2} \left(1 - \frac{kt}{kt_0} \right)}, \right. \\ \left. 0 < m < 1, \right. \quad (3.5.35)$$

$$- \left[\left(\frac{Bm + A_5}{A_4} \right)^{\frac{1}{2}} + T_g \right] > T < \left[\left(\frac{Bm + A_5}{A_4} \right)^{\frac{1}{2}} + T_g \right]$$

$$0 < W < \infty$$

$$0 \geq m \leq 1$$

$$\infty > W \geq 0$$

$$\infty > \mu_0 > 0$$

$$\infty > \mu_1 > 0$$

$$\infty > \mu_2 > 0 \}$$

Los resultados anteriores, y las simulaciones efectuadas en el presente capítulo y en el capítulo 4, confirman esta conjetura.

3.5.4.- RETROALIMENTACION

Una vez que se ha obtenido la transformación no lineal de los estados del sistema 3.4.40, la transformación del vector de salidas y se ha probado que la dinámica cero es globalmente asintóticamente estable, es necesario

proponer la retroalimentación de los estados transformados. En esta sección se diseña la retroalimentación, para esto se utiliza la expresión 3.5.3b. Si definimos el error como la diferencia entre su valor de referencia y el actual;

$$e_j(t) = y_j(t) - \bar{y}_j(t) \quad (3.5.35)$$

y se le asigna un comportamiento del tipo:

$$\sum_{k=0}^{r+1} A_k \frac{d^k e}{dt^k} = c \quad (3.5.36a)$$

$$(1, A_1, A_2, \dots, A_k) \ni \lim_{t \rightarrow \infty} c = 0 \quad (3.5.36b)$$

El comportamiento del error para las salidas y_1 , y_2 y y_3 está definido por las siguientes ecuaciones diferenciales

$$\dot{e}_j + a_1 \ddot{e}_1 + a_2 \dot{e}_1 + a_3 e_1 = 0 \quad (3.5.37a)$$

$$\ddot{e}_2 + b_1 \dot{e}_2 + b_2 e_2 = 0 \quad (3.5.37b)$$

$$\dot{e}_3 + c_1 \ddot{e}_3 + c_2 \dot{e}_3 + c_3 e_3 = 0 \quad (3.5.37c)$$

sustituyendo la ecuación 3.5.35, integrando y reorganizando obtenemos el vector v_1 :

$$\ddot{y}_1 = \ddot{\bar{y}}_1 + a_1(\dot{\bar{y}}_1 - \dot{f}_2) + a_2(\bar{y}_1 - y_1) + a_3 \int_0^t (\bar{y}_1 - y_1) dt \quad (3.5.38a)$$

$$\dot{y}_2 = \dot{\bar{y}}_2 + b_1(\dot{\bar{y}}_2 - \dot{y}_2) + b_2 \int_0^t (\bar{y}_2 - y_2) dt \quad (3.5.38b)$$

$$\ddot{y}_3 = \ddot{\bar{y}}_3 + c_1(\dot{\bar{y}}_3 - \dot{f}_7 - \dot{f}_6) + c_2(\bar{y}_3 - y_3) + c_3 \int_0^t (\bar{y}_3 - y_3) dt \quad (3.5.38c)$$

donde a_1 , a_3 y a_2 , son las ganancias proporcional, integral y derivativa del

lazo de conversión; b_1 y b_2 , las ganancias proporcional e integral del lazo de temperatura; y c_1 , c_3 y c_2 , las ganancias proporcional, integral y derivativa del lazo del promedio de los pesos moleculares. Como:

$$\begin{aligned}\dot{z}_1 &= \dot{y}_1 = f_2 \\ z_3 &= x_3 = y_2 \\ \dot{z}_4 &= \dot{y}_3 = f_7 - f_6\end{aligned}\quad (3.5.39)$$

Las ecuaciones 2.5.38 se transforman en:

$$\ddot{y}_1 = \ddot{\bar{y}}_1 + k_p^m(\dot{\bar{y}}_1 - f_2) + k_d^m(\bar{y}_1 - y_1) + k_i^m \int_0^t (\bar{y}_1 - y_1) dt \quad (3.5.40a)$$

$$\dot{y}_2 = \dot{\bar{y}}_2 + k_p^T(\dot{\bar{y}}_2 - y_2) + k_i^T \int_0^t (\bar{y}_2 - y_2) dt \quad (3.5.40b)$$

$$\ddot{y}_3 = \ddot{\bar{y}}_3 + k_p^{Mw}(\dot{\bar{y}}_3 - f_7 + f_6) + k_d^{Mw}(\bar{y}_3 - y_3) + k_i^{Mw} \int_0^t (\bar{y}_3 - y_3) dt \quad (3.5.40c)$$

es decir;

$$\begin{aligned}\ddot{y}_1 &= \ddot{\bar{y}}_1 + \text{PID}_1 \\ \dot{y}_2 &= \dot{\bar{y}}_2 + \text{PI}_1\end{aligned}\quad (3.5.41)$$

$$\ddot{y}_3 = \ddot{\bar{y}}_3 + \text{PID}_2 \quad (3.5.16)$$

si escribimos estas ecuaciones en el espacio transformado obtenemos el sistema descrito por la ec. 2.5.9:

$$\begin{aligned}v_1 &= \bar{v}_1 + k_1(z_1 - \bar{z}_1) \\ v_2 &= \bar{v}_2 + k_2(z_2 - \bar{z}_2) \\ v_3 &= \bar{v}_3 + k_3(z_3 - \bar{z}_3)\end{aligned}\quad (3.5.42)$$

sustituyendo 3.5.40 en 3.5.3b obtenemos la siguiente ley de control:

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_{21}g_1 & f_{23}g_2 & f_{24}g_3 \\ 0 & g_2 & 0 \\ (f_{71}-f_{62})g_1 & (f_{73}-f_{63})g_2 & (f_{74}-f_{64})g_3 \end{bmatrix}^{-1} + \left\{ \begin{array}{l} \begin{bmatrix} \ddot{y}_1 + PID_1 \\ \ddot{y}_2 + PI_1 \\ \ddot{y}_3 + PI_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \langle df_2, f \rangle + \Theta \dot{d}_1 \\ f_3 \\ \langle d(f_7 - f_6), f \rangle + \frac{\Theta}{\ln 10} (10^{-x_7} \dot{d}_5 - 10^{-x_6} \dot{d}_4) \end{bmatrix} \end{array} \right\} \quad (3.5.43)$$

donde, $\ddot{y}_1 = \dot{y}_2 = \ddot{y}_3 = 0$ para regulación.

3.6.- SINTONIZACION DE LOS LAZOS DE CONTROL

Se establece la metodología para sintonizar los lazos de regulación de la ley de control descrita por 3.5.43. Para esto, se utilizan los conocimientos sobre el comportamiento dinámico de los sistemas de segundo y tercer orden. Como el sistema lineal equivalente, en su forma normal simplificada ec. 2.4.22, está compuesto por tres sistemas lineales desacoplados;

$$\begin{bmatrix} \dot{z}_1 \\ \dot{z}_2 \\ \dot{z}_3 \\ \dot{z}_4 \\ \dot{z}_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \\ z_5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} \quad (3.6.1a)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{z}_6 \\ \dot{z}_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{f}_1(z) \\ \hat{f}_2(z) \end{bmatrix} \quad (3.6.1b)$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \\ z_5 \end{bmatrix} \quad (3.6.1c)$$

y los estados transformados, z_1 , z_3 y z_4 coinciden con las salidas controladas (ec. 2.4.22c); concentración del monómero, temperatura del reactor, y el logaritmo del grado de polimerización promedio en peso; se puede diseñar independientemente los tres lazos de control definidos por los subsistemas de 1-entrada/1-salida. La sintonización se reduce a la selección de las ganancias de los operadores PI y PID para establecer el comportamiento dinámico de el sistema a lazo cerrado. Es evidente que la ley de control, $v = \bar{v} + K(z - \bar{z})$, obtenida en la sección 3.5.4, se puede representar por el siguientes sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\dot{e}_1 + k_d^m \ddot{e}_1 + k_p^m \dot{e}_1 + k_I^m e_1 = c \quad (3.6.2a)$$

$$\ddot{e}_2 + k_p^T \dot{e}_2 + k_I^T e_2 = c \quad (3.6.2b)$$

$$\dot{e}_3 + k_d^{Mw} \ddot{e}_3 + k_p^{Mw} \dot{e}_3 + k_I^{Mw} e_3 = c \quad (3.6.2c)$$

las ganancias de control, K , son seleccionadas de tal forma que posean el siguiente comportamiento:

$$(k_p, k_I, k_d) \ni \lim_{t \rightarrow \infty} c = 0 \quad (3.6.3)$$

esto significa que los valores propios del sistema lineal retroalimentado se encuentran en la parte izquierda del plano complejo.

Si reescribimos las ecs. 3.6.2 en la notación standard de control, el lazo de conversión está representado por:

$$\tau_m^3 \ddot{e}_1 + 3\xi_m \tau_m^2 \dot{e}_1 + \tau_m \mu_m \dot{e}_1 + e_1 = c \quad (3.6.4a)$$

el de la temperatura por:

$$\ddot{e}_2 + 2\xi_T w_T \dot{e} + w_T^2 e = c \quad (3.6.4b)$$

y el del pesos molecular por:

$$\tau_{Mw}^3 \ddot{e} + 3\xi_{Mw} \tau_{Mw}^2 \dot{e} + \tau_{Mw} \mu_{Mw} e + e = c \quad (3.6.4c)$$

donde;

- τ constante de tiempo
- ξ coeficiente de amortiguamiento
- μ coeficiente no caracterizado
- w_n frecuencia natural subamortiguada

La ecuación diferencial de segundo orden, que representa el comportamiento del lazo de temperatura, está bien caracterizado. Es posible establecer el tiempo de respuesta y la constante de amortiguamiento (D'Azzo, 1988; Alvarez *et al*, 1990). El tiempo de respuesta es el tiempo requerido para que la respuesta oscilatoria decrezca y se sitúe en un rango establecido. Errores del 2 al 5 % son valores comunmente empleados. El comportamiento transitorio está definido por $e^{-\xi w t}$. La magnitud de esta expresión, para un error dado, se expresa en la tabla 3.10

TABLA 3.10.- VALORES DEL EXPONENCIAL
(D'Azzo, 1988)

$e^{-\xi w t}$	Error %
0.368	36.80
0.135	13.65
0.050	5.00
0.018	1.80
0.007	0.70

A un tiempo de asentamiento t_s , el error con respecto al valor de referencia es del c %, tabla 3.10, entonces;

$$e^{-\xi w t} = c \quad (3.6.5)$$

$$w_n = \frac{-\ln c}{\xi t_s} \quad (3.6.6)$$

Resolviendo la ec.2.6.(5-6), y comparandola con la ec. 3.6.2, se obtienen las ganancias del control:

$$k_I = w_n^2 \quad (3.6.7a)$$

$$k_p = 2\xi w_n \quad (3.6.7b)$$

cuyos valores propios están definidos por ;

$$\lambda_{1,2} = -\xi w_n \pm w_n (\xi^2 - 1)^{1/2} \quad (3.6.8)$$

Existen relaciones algebraicas que permiten relacionar las ganancias de los lazos de conversión y peso molecular con sus valores característicos (Alvarez *et al.*, 1990). Estas son:

$$k_I = \frac{1}{\tau_m^3} = -\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (3.6.9a)$$

$$k_p = \frac{\mu}{\tau_m^2} = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_3 (\lambda_1 + \lambda_2) \quad (3.6.9b)$$

$$k_d = \frac{-3\xi}{\tau} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (3.6.9c)$$

A continuación procederemos a calcular las ganancias de los lazos de regulación. Para la sintonización del lazo de temperatura se utiliza un tiempo de asentamiento de 50 min y una constante de amortiguamiento de 0.71. Esta constante de amortiguamiento evita que la magnitud de la primera oscilación sea muy pronunciada y produce una respuesta poco oscilatoria (D'Azzo, 1988). Utilizando las ecs. 2.6.8 obtenemos los valores propios de este lazo son $\lambda_{1,2} = -5.9914 \pm 0.0594i$ y sus ganancias:

$$k_p = -0.1198$$

$$k_i = -0.00712$$

Las ganancias de los lazos de conversión y el promedio del peso molecular fueron obtenidos utilizando un tiempo de asentamiento de 125 min. Los valores característicos λ_1 y λ_2 fueron igualados a los del lazo de temperatura para asignarle a este lazo un comportamiento similar. Utilizando las ecs. 3.6.4 obtenemos el tercer valor característico y las ganancias de control:

$$k_p = -0.0178$$

$$k_i = -0.000127$$

$$k_d = -0.1376$$

3.7.- EJEMPLOS

En esta sección se presenta un ejemplo de cambio de referencias, uno de rechazo a perturbaciones y se ejemplifica un estructura de control con dinámica cero inestable. Estas simulaciones corroboran los resultados teóricos expuestos en este capítulo.

3.7.1.- CAMBIOS DE REFERENCIA

A continuación ilustraremos el desempeño cuando el control es sometido a un cambio de referencias en todas sus salidas. Estos cambios fueron:

y_i	Ref _o	Ref _f	%
x	0.50344	0.5235	4.0
T	83.56°C	77.04°C	-7.8
Mw	9632.76	8669.5	-10.0

En la figura 3.10 se ilustra la respuesta ante estos cambios.

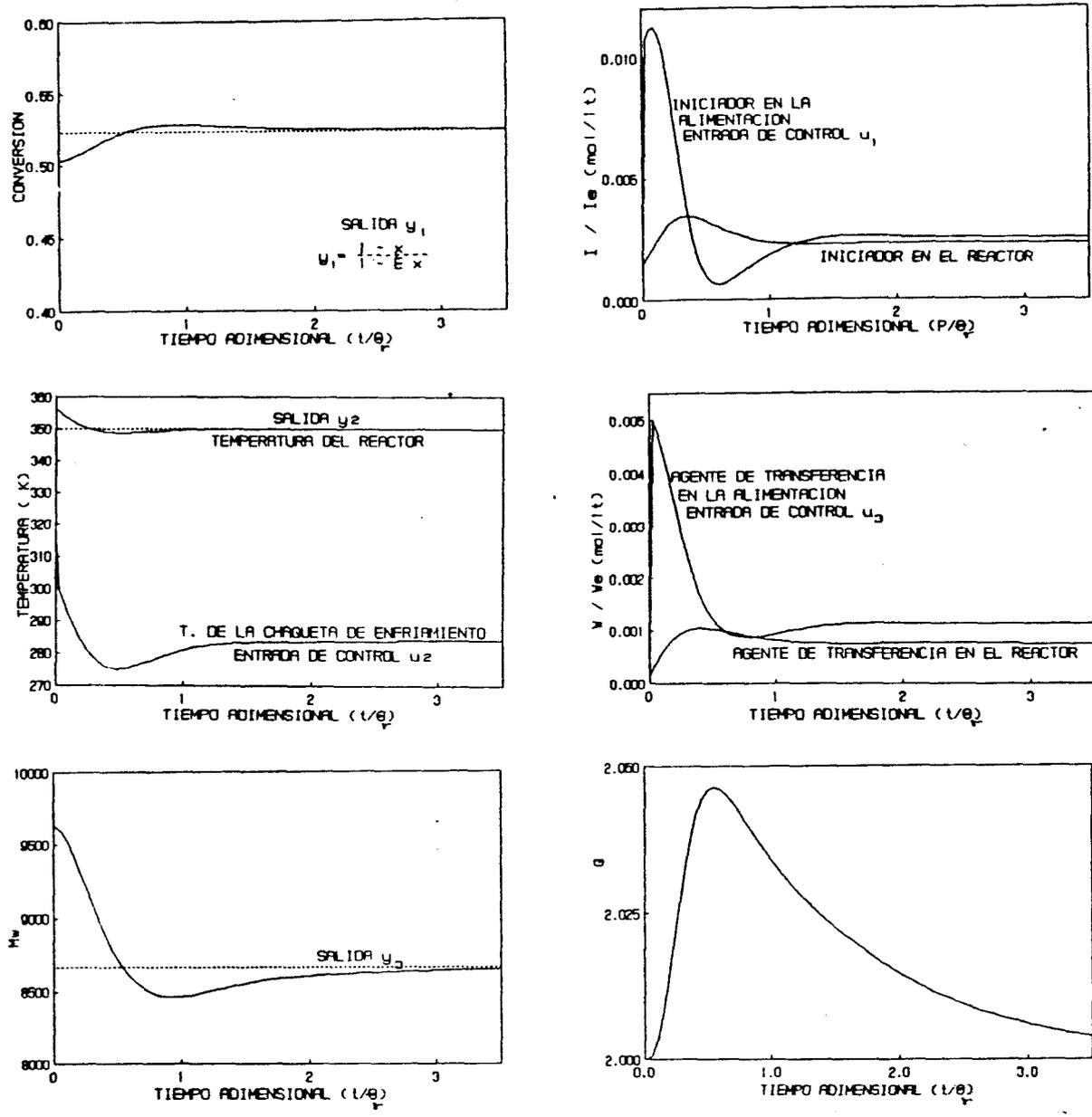


Fig. 3.10.- Desempeño del sistema de control para cambios simultaneos en las salidas de referencia (x, 4%; T, -7.8%; Mw, -10%).

3.7.2.- RECHAZO A LAS PERTURBACIONES

En las figura 3.11,12 se presenta la respuesta del sistema cuando es perturbado. Se introdujeron perturbaciones senoidales en las entradas m_e y T_e . Estas son:

$$d(1) = 0.72 + 0.25 \operatorname{sen} \left[\frac{2\pi t}{1/3\theta} \right] \quad (3.7.1a)$$

$$d(2) = 343 + 3.5 \operatorname{sen} \left[\frac{2\pi t}{1/3\theta} \right] \quad (3.7.1b)$$

La gráfica 3.11 ilustra el rechazo de las perturbaciones anteriores. Las figuras 3.11(a-c) muestra las salidas del sistema (m ; T ; M_w). Estas no sufren variaciones. En las figs. 3.11(d-e) se observa el comportamiento oscilatorio de las variables de control alrededor del punto de operación nominal ($I_e=0.002$ mol/lit ; $We=0.0002$ mol/lit; $T_c=315^\circ\text{K}$). La figura 3.12(a-b) muestra el comportamiento de los estados no controlados.

3.7.3.- ERRORES EN LOS PARAMETROS DEL MODELO

Para probar la robustez el sistema de control se modificó la energía de activación de la constante de propagación (B_2), porque este parámetro tiene un efecto muy importante en la dinámica del reactor porque afecta tanto a la velocidad de propagación como a la tasa de las reacciones de transferencia. Es decir, en la conversión de monómero y en el crecimiento de las cadenas poliméricas. Estas variaciones modifican la viscosidad, el coeficiente de transferencia de calor y por consiguiente la entalpía de la reacción. Cuando B_2 es menor que el valor real, los controles calculan unas tasas de propagación y de transferencia mayor que la real y toman acciones para evitar que disminuya la temperatura y la conversión y que aumente el

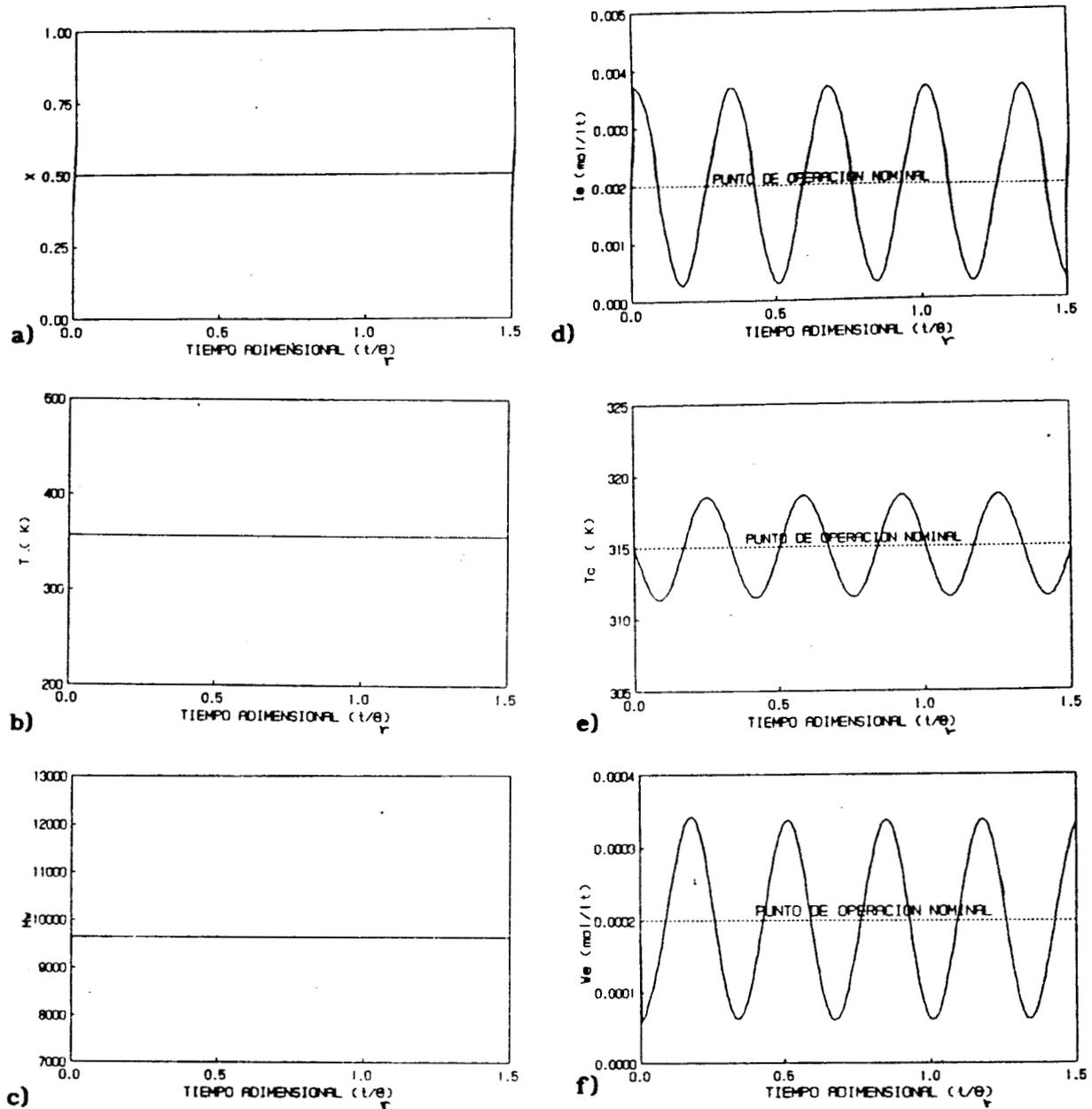


Fig. 3.11 Desempeño de las salidas de control, m , T y M_w ; y de las entradas manipuladas, I_e , T_c y W_e ; ante perturbaciones senoidales en las entradas exógenas, m_e y T_e

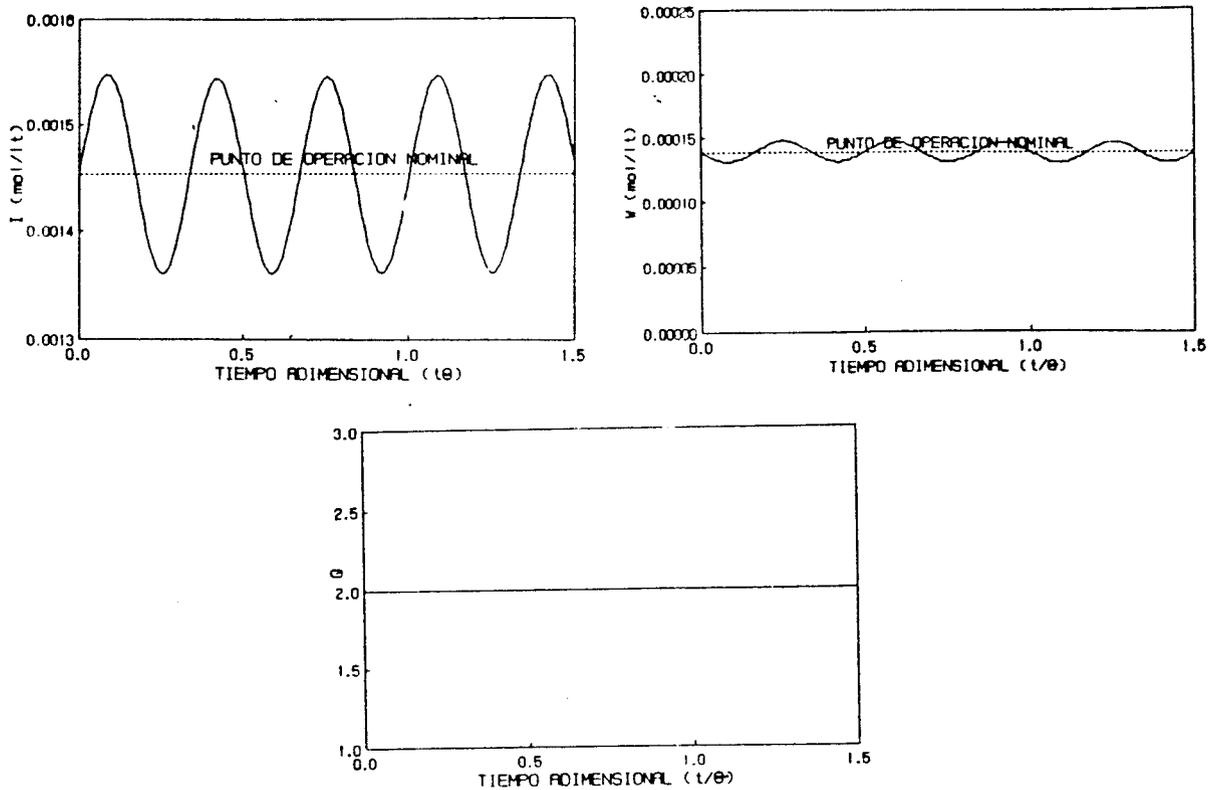


Fig. 3.12.- Desempeño de los estados no controlados del sistema (I , W) y de la polidispersidad, Q ; ante variaciones senoidales en las entradas exógenas, m_e y T_e .

grado de polimerización promedio en peso (fig. 3.13). Estas acciones consisten en aumentar el suministro del agente de transferencia y disminuir el suministro de agua de enfriamiento y del iniciador. Este sistema alcanza el valor nominal de operación, aún cuando los controles se saturan, con errores del +8% y mayores de -10% en la energía de activación. En la figura 3.13 se presenta el desempeño del sistema de control cuando el error es del -5%.

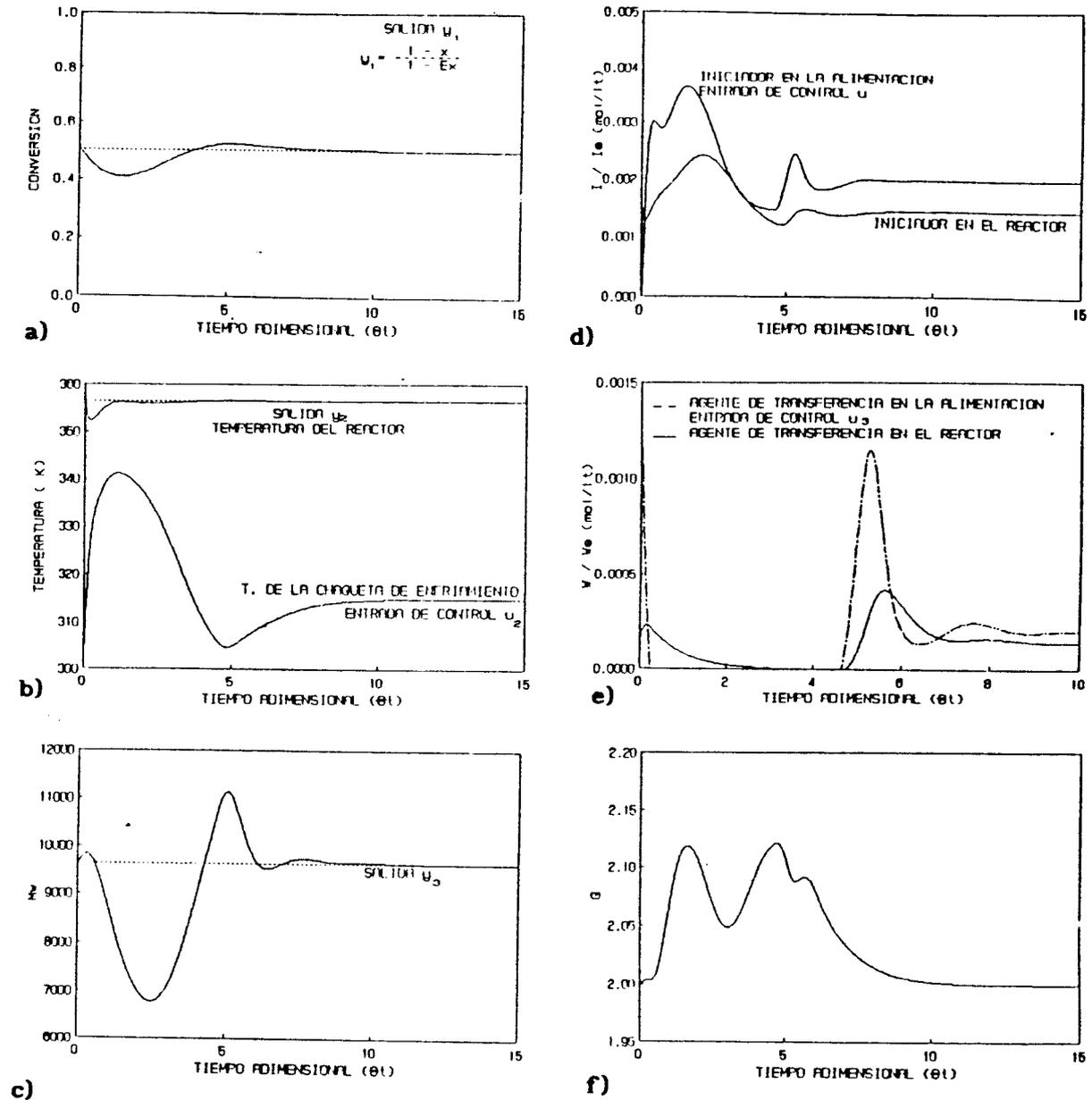


Fig. 3.13 Desempeño del sistema de control cuando existen errores en los parámetros del modelo. Error de -5% en la energía de activación de la constante de propagación, B_2 .

CAPITULO IV

CONTROL DE LA

DISTRIBUCION DE LOS PESOS

MOLECULARES

(OPERACION PERIODICA)

Los estudios efectuados por diversos investigadores, que manipularon periódicamente alguna variable exógena en reactores continuos agitados, demostraron que es posible modificar algunas propiedades en la salidas del reactor, tales como, la conversión, la polidispersidad, el peso molecular.... Este control periódico, a lazo abierto, conduce al establecimiento de un régimen periódico asintóticamente estable localizado en la región de inestabilidad. En esta sección se corrobora que es posible el control multivariable periódico retroalimentado, el cual proporciona mayor flexibilidad para el control de la distribución de los pesos moleculares. Se patentiza que es posible incrementar sensiblemente la polidispersidad (>50%), sin el efecto secundario manifestado en todos los trabajos de operación periódica a lazo abierto, el descenso en la conversión.

4.1.- INTRODUCCION

Se sabe que las propiedades físicas y las mecánicas de los materiales poliméricos están fuertemente relacionados con dos factores; la distribución de los pesos moleculares, y el promedio de los pesos moleculares. Polímeros con el mismo peso molecular pueden detentar diferentes fortalezas y

propiedades de flujo tales como: la sensibilidad de corte, el esfuerzo cortante y el flujo fundido (Claybaugh *et al.*, 1969), las que dependen de la forma de la distribución de los pesos moleculares (Ray, 1969). Billmeyer (1970) demostró que la relación entre la velocidad de corte y la viscosidad aparente es más pronunciada en los polímeros de distribución más ancha e igual promedio de pesos moleculares, M_w . El material con una distribución más ancha es más fácil de procesar.

En los ambientes industriales, la relación entre la arquitectura molecular y las propiedades de los materiales se establece con correlaciones y procedimientos que en su mayor parte son empíricos o semiempíricos. Motivados por la búsqueda de mayor calidad en los productos, existe una gran actividad de investigación en la relación estructura-propiedad. Desde el punto de vista del diseño y de la operación de los reactores se debe estar preparado para controlar tanto la arquitectura molecular como la macroarquitectura. De hecho, se ha planteado que las correlaciones entre las propiedades y la distribución de los pesos moleculares serán establecidas solo después de sintetizar fácilmente polímeros de cualquier distribución específica (Meira y Johnson, 1981). Desde el punto de vista de la arquitectura molecular se sabe que las características de las distribuciones de los pesos moleculares (la dispersión de la distribución y la curtosis), en los procesos sintéticos de polimerización lineal, surgen de dos factores (Kenat *et al.*, 1967):

- i) La naturaleza aleatoria inherente de las reacciones de polimerización a escala microscópica.
- ii) Los cambios macroscópicos en las condiciones del reactor, tales como las variaciones de la temperatura y de la concentración. Esto generamodificaciones en el promedio instantáneo de los pesos moleculares del polímero formado.

En el diseño de procesos, es necesario desarrollar reactores de polimerización que permitan obtener tanto polímeros con características muy definidas (polímeros de especialidad) como abatir los costos de producción. En principio, un proceso de esta naturaleza debe ser diseñado para especificar, de manera independiente, la conversión de monómero, el promedio de los pesos moleculares y la polidispersidad. Sin embargo, para la operación por lotes y en continuo, no es posible. Esto se explica en términos inherentes al mecanismo cinético, al tipo de reactor, y al tipo de polimerización (Ray, 1968; Meira y Johnson, 1981).

Como se ha hecho notar, el control de la naturaleza de la distribución de los pesos moleculares es industrialmente muy importante (Spitz *et al*, 1976). Es necesario por consiguiente, controlar las variables que describen esta distribución, entre ellas se encuentran: la polidispersidad (una medida de la dispersión de la distribución), y el grado de polimerización promedio en peso. Estas variables son usadas en la práctica como especificaciones del producto polimérico. Industrialmente, la distribución de pesos moleculares se modifica mezclando y extruyendo dos o más polímeros que poseen diferente peso molecular, los que son obtenidos de dos o más reactores (en serie o en paralelo). Sin embargo, el mezclado de los efluentes de varios reactores, de polvos o de partículas poliméricas con diferentes promedios de los pesos moleculares, tiene varias desventajas. Se requiere capacidad de almacenamiento, mezclado y extrusión. Algunas veces es necesario la extrusión adicional de la mezcla polimérica para asegurar homogeneidad del producto (Spitz *et al*, 1976; Claybaugh *et al*, 1969).

Ya hemos demostrado, con la teoría de control no lineal, que es posible regular simultáneamente la conversión, la temperatura, y el grado de polimerización promedio en peso. Se constató también, que no es posible utilizar la polidispersidad como variable de salida, por su baja sensibilidad ante las variaciones de las entradas medidas. La polidispersidad obtenida de esta forma (control regulatorio de la

conversión, la temperatura y el grado de polimerización promedio en peso, donde todos los parámetros son invariantes en el tiempo) es la mínima que puede ser obtenida en un reactor de polimerización por radicales libres (Ray, 1968; Hamielec *et al.* 1975). La magnitud de la polidispersidad, obtenida de esta forma, es el resultado de la naturaleza aleatoria inherente de las reacciones de polimerización a escala microscópica (Kenat *et al.*, 1967).

Se observó también, que los transitorios obtenidos con el control regulatorio (*capítulo 3*) provocan marcados cambios en la magnitud de la polidispersidad. Esta variación es el resultado de los cambios macroscópicos en las condiciones del reactor; el segundo factor que determina la dispersión de la distribución de los pesos moleculares (Kenat *et al.*, 1967). En muchos estudios, que se encuentran documentados en la literatura, se observa que es posible modificar la distribución de los pesos moleculares explotando las características macroscópicas del reactor, es decir, variando periódicamente algún parámetro del sistema.

Los trabajos efectuados hasta la fecha fueron realizados con un esquema de control a lazo abierto, el esquema de control retroalimentado no ha sido explorado todavía. El propósito de esta sección es generar una metodología, utilizando la teoría del control no lineal y los principios de la operación periódica, para controlar la polidispersidad en un marco riguroso.

4.2.- CONTROL PERIODICO

Los avances en los últimos cincuenta años han demostrado que el control periódico de un proceso puede, algunas veces, poseer ventajas sobre el control regulatorio (Onogi y Matsubara, 1979). En los reactores químicos esto significa que es posible mejorar la eficiencia de operación, mediante:

la modificación de la selectividad (Lamba y Hudson, 1985); la reducción de los costos de operación, en los reactores que necesitan enfriamiento externo (Cinar *et al.*, 1987); y el incremento de la producción (conversión). En los reactores de polimerización esto significa: la modificación de la distribución de los pesos moleculares, es decir, de la polidispersidad y del promedio de los pesos moleculares.

Básicamente, el objetivo de la operación periódica o control periódico es mantener el valor por medio de una o más variables de salida, la(s) que posee(n) un comportamiento periódico en la vecindad de un valor deseado (Matsubara *et al.*, 1981). Es decir, mantener el proceso en la vecindad de un estado periódico asintóticamente estable. El control periódico de un proceso puede efectuarse a lazo abierto ó a lazo cerrado (control retroalimentado). Estrictamente, los podemos definir como:

El control periódico a lazo abierto de un proceso se refiere a una función periódica de control $u(t)$, la que genera un comportamiento periódico, el cual modifica las propiedades lineales o no lineales del sistema introduciendo oscilaciones en las variables de estado. El control periódico retroalimentado, o a lazo cerrado, de un proceso se usa para contrarrestar las perturbaciones y/o mantener el proceso en su estado periódico, cuando el estado periódico es inestable (Horn y Lin, 1967; Shu *et al.*, 1989).

Existen tres formas de generar un estado periódico (Matsubara *et al.*, 1981):

- **Oscilación forzada;** Una función periódica es aplicada como variable de entrada (variable de control).
- **Oscilación autoexcitada debida a la retroalimentación interna;** A pesar de que todas las variables de entrada se mantienen en un valor constante, la oscilación autoexcitada aparece en el proceso debido al reciclado de material y/o calor causado por procesos de dispersión o

mezclado. Un ejemplo de esto fué estudiado por Friis y Hamielec (1975) en la polimerización por emulsión en un reactor continuo agitado. El efecto periódico del mezclado fué estudiado por Lee y Bailey (1974).

- **Oscilación autoexcitada debida a la retroalimentación externa;** Se miden algunas variables de control apropiadas y son retroalimentadas a un controlador que genera las entradas periódicas del proceso.

Los dos primeros esesquemas de control son a lazo abierto y han sido estudiados extensamente en la literatura para los reactores químicos, y específicamente, para los de polimerización. El tercer esquema, que es a lazo cerrado, es un campo poco explorado en los procesos químicos y no explorado en los reactores de polimerización. Su principal atracción radica en que a diferencia de los dos primeros esquemas puede suprimir los efectos de las perturbaciones en las entradas del sistema y operar, a lazo cerrado, en un estado periódico que a lazo abierto es inestable.

En este capítulo se estudia el problema de **oscilación autoexcitada debida a una retroalimentación externa**. Para esto, se utilizan las técnicas del control no lineal analizadas en los capítulos 2 y 3. El propósito es obtener modificaciones drásticas en las distribución de pesos moleculares.

4.3.- REVISION BIBLIOGRAFICA

Se han publicado una gran cantidad de trabajos sobre la operación periódica de los procesos químicos. Sin embargo, los trabajos en los reactores de polimerización comenzaron a desarrollarse a fines de los sesentas. A continuación se describen los trabajos más relevantes de la operación periódica en los reactores químicos y, en particular, en los de polimerización.

4.3.1.- OPERACION ~~PERIODICA~~ PERIODICA EN LOS REACTORES QUIMICOS

El ~~objetivo~~ de esta sección no es presentar una revisión bibliográfica extensa sobre ~~los~~ procesos químicos operados periódicamente, sino describir los trabajos ~~relevantes~~ relevantes en el tema. Una revisión bibliográfica extensa fué editada por ~~Levenspiel~~ Levenspiel y Admunson, (1977).

La ~~operación~~ operación periódica forzada ha sido muy discutida. Algunos de los primeros ~~trabajos~~ trabajos hallaron que es posible modificar la conversión y la selectividad (~~Levenspiel~~ Levenspiel y Hudson, 1985; Douglas y Rippin, 1966; Bailey, 1977).

Douglas ~~(1977)~~ estudió teóricamente un reactor continuo agitado isotérmico ~~con~~ con cinética de reacción irreversible de segundo orden. Demostró que ~~cuando~~ cuando el reactor es operado en forma periódica, con una frecuencia ~~baja~~ la conversión promedio es más alta que la estimada en el diseño óptimo ~~en~~ estado estable. A altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$), la concentración promedio ~~igual~~ iguala el valor del estado estable no perturbado. Concluyó que para sistemas ~~altamente~~ no lineales (como es el sistema que estamos estudiando) o aquellos que ~~presentan~~ resonancia, la operación periódica produce desviaciones muy significativas ~~con~~ respecto al estado estacionario.

Con un ~~modelo~~ modelo matemático Horn y Lin (1967) derivaron condiciones de optimalidad ~~para~~ predecir cuándo la operación periódica es superior a la operación ~~óptima~~ óptima en estado estacionario estable. Su modelo está formado por una reacción ~~irreversible~~ irreversible de segundo orden, en un reactor continuo agitado, operado bajo ~~condiciones~~ condiciones isotérmicas. Demostró que la operación óptima a estado estable ~~puede~~ mejorarse manipulando periódicamente la concentración del reactivo de ~~alimentación~~ alimentación.

Uno de ~~los~~ trabajos más recientes sobre operación periódica en reactores químicos ~~es~~ es el efectuado por Shu *et al.* (1989). Este trabajo propone un ~~modelo~~ modelo para mejorar el desempeño de los reactores continuos

agitados operados periódicamente (control vibracional). Para ello, explota las características dinámicas del sistema para desacoplar los estados. En este trabajo teórico-experimental de una reacción exotérmica de segundo orden, entre el tiosulfato de sodio y el peróxido de hidrógeno, se propone la oscilación desfasada de múltiples entradas. Este método permite desacoplar las respuestas periódicas de la conversión y la temperatura aprovechando su retraso de fase. La selección apropiada del desplazamiento de fase permitió reducir tanto la extensión de las oscilaciones como su magnitud promedio. Los autores señalan también, que esta metodología no siempre conduce al mejoramiento de las condiciones de operación. Una selección inapropiada del retraso de fase puede empeorar el desempeño de las salidas y el proceso se puede desfasar si es operado durante mucho tiempo.

4.3.2.- OPERACION PERIODICA EN REACTORES DE POLIMERIZACION

A continuación se describen las principales publicaciones sobre la operación periódica en los reactores de polimerización. La mayor parte de estos estudios fueron realizados de manera isotérmica y en la vecindad de un estado estacionario estable (todos con un esquema de control de oscilación forzada). El objetivo de estos trabajos fué demostrar que es posible modificar la distribución de los pesos moleculares.

Meira y Johnson (1981) publicaron en forma esquemática un resumen de las principales características de los trabajos sobre operación periódica en reactores de polimerización efectuados hasta esa fecha, tabla 4.1. Hicieron notar que hasta ese momento:

El mecanismo de polimerización más estudiado, en los reactores de polimerización continuos agitados operados periódicamente, es el de radicales libres. En él se han estudiado solo oscilaciones sencillas, forzando alguna variable de entrada. Esto se debe a que

el objetivo de la mayoría de las publicaciones fué el de aplicar los esquemas de la operación periódica y observar los resultados, mas bien que tratar de encontrar la forma de las oscilaciones requeridas para producir objetivos específicos. En la mayor parte de estos estudios solamente se emplearon modelos teóricos y se ha reportado escaso trabajo experimental.

Laurence *et al.* (1968) simularon el desempeño de un reactor isotérmico de polimerización por radicales libres, en operación periódica. El modelo incluyó las reacciones de iniciación, propagación y terminación. Utilizaron un modelo simplificado cuya aproximación lineal, evaluada alrededor del estado estacionario estable, tiene valores característicos que poseen únicamente parte real negativa. Variaron periódicamente tanto la concentración del iniciador como la del monómero de alimentación. Como los resultados mostraron marcados cambios en la distribución de los pesos moleculares, concluyeron que empleando la operación periódica en un reactor isotérmico de polimerización es posible generar productos que no se pueden obtener en el estado estacionario estable.

Ray (1968) modeló la operación periódica de la polimerización por condensación, así como, la de radicales libres en un reactor isotérmico continuo agitado. Con el modelo para la polimerización por radicales libres, estudió el sistema formado por las reacciones de iniciación, propagación y terminación, con transferencia y sin transferencia a monómero. Simuló la operación periódica a lazo abierto manipulando, con ondas simétricas y asimétricas, la concentración del monómero en la alimentación. Sus resultados numéricos demuestran que para la polimerización por condensación, es posible aumentar la dispersión de la distribución de los pesos moleculares (polidispersidad) aproximadamente un 16% y disminuirla un 6%. En la polimerización por radicales libres aumentó la polidispersidad hasta en un 50%.

Banderman (1971), utilizando el modelo teórico de la polimerización aniónica, en un reactor continuo agitado isotérmico, reportó el decremento de la polidispersidad cuando el sistema es sometido a perturbaciones senoidales de la concentración del iniciador en la alimentación (Lee y Bailey, 1974).

Yu (1968) simuló la operación periódica de un reactor continuo agitado para la polimerización térmica del estireno. Osciló la temperatura de la chaqueta de enfriamiento. Encontró que se puede aumentar la dispersión de la distribución a bajas frecuencias. A altas frecuencias todos los efectos son amortiguados. Esto se debe a la limitación en la transferencia de calor, que es una consecuencia de la capacitancia térmica de los reactores comerciales, (Spitz *et al.*, 1976). Konopnicki y Kuester (1974) extendieron los resultados de Yu e incluyeron el efecto gel, para ésto, usaron correlaciones válidas para soluciones de viscosidades menores a 30 poises. El aumento de la polidispersidad fué del orden del 25% (Spitz *et al.*, 1976).

Existen trabajos que estudian el control, con operación periódica, de la distribución de pesos moleculares utilizando el agente de transferencia como variable de control, estos fueron realizados por Claybaugh *et al.* (1969) y Lee y Bailey (1974). Estudiaron la producción periódica de poliolefinas en un sistema catalítico tipo Ziegler-Natta. Operaron el reactor continuo agitado en la vecindad de un estado estacionario estable, y manipularon periódicamente el suministro del hidrógeno. Este suministro se efectuó a lazo abierto, es decir, sin retroalimentación.

Claybaugh *et al.* (1969) efectuaron un análisis con diferentes patrones periódicos en un reactor isotérmico continuo agitado, que estaba presurizado. Consideraron que el peso molecular es una función instantánea del flujo de la alimentación del agente de transferencia (hidrógeno). Aseguraron que por medio de la operación periódica se puede lograr una diferente distribución de los pesos moleculares, y que modificando el patrón

periódico del flujo se puede controlar la curtosis. Propusieron relaciones empíricas entre los patrones periódicos de adición del agente de transferencia y el comportamiento periódico del promedio de los pesos moleculares. Señalaron que el período máximo de la operación debe de ser el tiempo de residencia promedio y que el período mínimo está determinado por la respuesta del sistema, donde se incluye la cinética de reacción y la dinámica del sistema de control. En su trabajo experimental emplearon un período aproximadamente igual a un tercio del tiempo de residencia promedio. Experimentaron con diferentes patrones pulsados de flujo del agente de transferencia (hidrógeno) y demostraron experimentalmente que es posible modificar las propiedades mecánicas del producto. Alteraron, de este modo, la polidispersidad en un 35% ($Q_{ee}=8$; ee =estado estacionario), la velocidad de corte en un -4.4% ($\gamma_{ee}= 225$ 1/seg) y la sensibilidad de corte en un 11% ($\Gamma_{ee}= 7.1$).

Lee y Bailey (1974) estudiaron las interacciones entre el mezclado imperfecto *-oscilación autoexcitada debido a la retroalimentación interna-* y la operación periódica *-oscilación forzada-*. Emplearon un modelo cinético que representa el sistema estudiado por Claybaugh. El modelo de mezclado está formado por dos reactores, con mezclado ideal, interconectados. Al igual que Claybaugh (1969), señalan que el efluente de un reactor operado periódicamente, y por consiguiente con una distribución de pesos moleculares modificada, es aproximadamente constante cuando el período de la oscilación es del orden de magnitud del tiempo de residencia promedio. Sin embargo, mencionan que con base en los resultados experimentales este debe de ser de aproximadamente un tercio del tiempo de residencia promedio. Confirmaron numéricamente los resultados experimentales de Claybaugh incrementando la polidispersidad hasta el 29% (sobre la producida en el estado estable). Concluyeron que el efecto de mezclado imperfecto es significativo para el tipo de polimerización estudiado (coordinación). Sin embargo, afirmaron que en la polimerización por radicales libres y policondensación este efecto no es representativo.

Un trabajo teórico-experimental donde la variable de control es el flujo del iniciador en la alimentación, es el efectuado por Spitz et al. (1976). Este trabajo exploró la posibilidad de operar periódicamente un reactor continuo agitado que funcione a la vez como su propio mezclador, y de esta manera, alterar la forma de la distribución de los pesos moleculares sin necesidad de un mezclado posterior. Estudiaron la polimerización del estireno, un ejemplo de la polimerización por crecimiento de cadena con terminación (radicales libres; éste es el tipo de polimerización estudiado en el presente trabajo). Para inducir el comportamiento periódico se emplearon diversos patrones pulsados del flujo del iniciador en la alimentación. Concluyeron que es posible variar la polidispersidad y por consiguiente la distribución de los pesos moleculares operando periódicamente, a lazo abierto, un reactor continuo agitado. Identificaron cuatro tiempos característicos en el sistema y los relacionaron para obtener las condiciones de operación, a lazo abierto, necesarias para aumentar la polidispersidad y el efluente sea de composición aproximadamente constante. Estos tiempos característicos son: el tiempo de residencia promedio, θ_r ; el período de la oscilación, P ; el tiempo de vida media del iniciador, $t_{1/2}$; la duración del pulso, t_{on} ; y el tiempo de mezclado, t_m . Los tiempos adimensionales son: θ_r/P , que es el número de períodos en un tiempo de residencia; $P/t_{1/2}$, que es una medida de las variaciones del iniciador en cada período; t_{on}/P , que es una medida de la altura y anchura relativa del pulso; y t_m/P , que es una medida del grado de mezclado. Concluyeron que $P/t_{1/2}$ debe de ser mayor de 5 para que exista una modificación sustancial en la distribución y que θ_r/P debe de ser mayor de 2.5 para que no ocurran oscilaciones significativas en el efluente del reactor. Es importante resaltar que el sistema estudiado fué aproximadamente isotérmico, es decir, experimentalmente no fué posible mantener el reactor a temperatura constante. Spitz et al. (1976) conjeturaron que las excursiones de temperatura pueden ser benéficas para la operación periódica y recalcaron que el problema de control de temperatura requiere estudio.

Friis y Hamielec (1975) efectuaron un estudio estadístico de los resultados experimentales obtenidos por Spitz *et al.* (1974). Examinaron la varianza de la distribución de frecuencias de los pesos moleculares, y como desde el punto de vista estadístico la dispersión de la distribución obtenida no difiere significativamente de la correspondiente al estado estacionario concluyeron lo siguiente: "debido a que la disminución de la productividad es seria durante la operación periódica y como la mejoría en la calidad del producto no es significativa, esta técnica no parece ser prometedora desde un punto de vista comercial".

Uno de los trabajos más recientes en reactores de polimerización es el realizado por Meira y Johnson (1981). Efectuaron su trabajo teórico-experimental en un reactor tubular controlando a lazo abierto el suministro de iniciador ó monómero. Estudiaron la homopolimerización aniónica sin terminación. Demostraron experimentalmente, al igual que Claybaugh *et al.* (1969), que es posible modificar la distribución de los pesos moleculares operando el reactor periódicamente. Estos autores manipularon el iniciador de entrada y modificaron tanto la polidispersidad como la curtosidad de la distribución. Propusieron como materia de estudio la manipulación del iniciador de entrada ó de algún agente de desactivación.

4.3.3.- DISCUSION

La mayoría de los procesos industriales, en la actualidad, se efectúan en un estado estacionario estable o por lotes. Sin embargo, existe una clase de procesos más general, el proceso periódico. Esta clase de procesos poseen ciertas características que tienen un valor práctico importante, estas son: pueden modificar algunas característica del proceso, es decir, la selectividad y/o la velocidad de producción (conversión), y en el caso de los reactores de polimerización, la distribución de los pesos moleculares.

La mayor parte de las investigaciones sobre la operación periódica en los reactores de polimerización se han realizado bajo condiciones isotérmicas y en la vecindad de un estado estacionario estable. En estos trabajos se manipula alguna variable de entrada y se logra modificar significativamente la distribución de los pesos moleculares. Pero, todos ellos presentan un efecto secundario, la caída sustancial de la conversión. Esto induce a Friis y Hamielec (1975) a cuestionarse la viabilidad de esta metodología. Sin embargo, los resultados presentados en la patente de Claybaugh (1969) son concluyentes en este punto. La operación periódica por oscilación forzada sí puede modificar las propiedades físicas y reológicas de un material polimérico.

Es significativo que muchas de las investigaciones se hayan efectuado a temperatura constante, porque como señala Spitz, es muy difícil mantenerla constante en un reactor de polimerización. Lo anterior cuestiona los resultados obtenidos de esta manera y el papel de la temperatura en el aumento (o disminución) de la polidispersidad. Existen trabajos a lazo abierto, donde, manipulando indirectamente la temperatura del reactor por medio de la temperatura de la chaqueta, se obtienen resultados satisfactorios, incrementando la polidispersidad hasta en un 25% (Yu, 1968; Konopnicki y Kuester, 1974).

Spitz *et al.* (1976) señalan que la dinámica térmica es una limitante para considerar la manipulación periódica de la temperatura como una alternativa de control. Establecen que ésta solo es posible a bajas frecuencias, lo cual es una consecuencia de las restricciones impuestas por el bajo coeficiente global de transferencia de calor. Por lo tanto, para utilizar un esquema de control que induzca un comportamiento periódico en la temperatura del reactor, es necesario mantener bajo el coeficiente de transferencia de calor. Como este coeficiente depende fuertemente de la viscosidad, y ésta de la conversión, para controlar el coeficiente de transferencia de calor es necesario que la conversión se mantenga dentro de

cierto rango, que industrialmente se encuentra entre el 55% y el 65% (Friis y Hamielec, 1985). En este trabajo se evalúa teóricamente un esquema de control donde se induce un comportamiento periódico en la temperatura del reactor. Es importante recalcar que el esquema de control que se propone en este capítulo, es multivariable, en el cual, el iniciador actúa como catalizador y el agente de transferencia, como inhibidor; y que el modelo dinámico empleado -capítulo 1- incluye un coeficiente global de transferencia de calor variable. En este esquema, las tres variables manipuladas actúan simultáneamente, la temperatura no solo es controlada a través de los procesos de transferencia de calor sino por las variaciones en las velocidades de reacción impuestas por las variaciones del iniciador y el agente de transferencia en la alimentación.

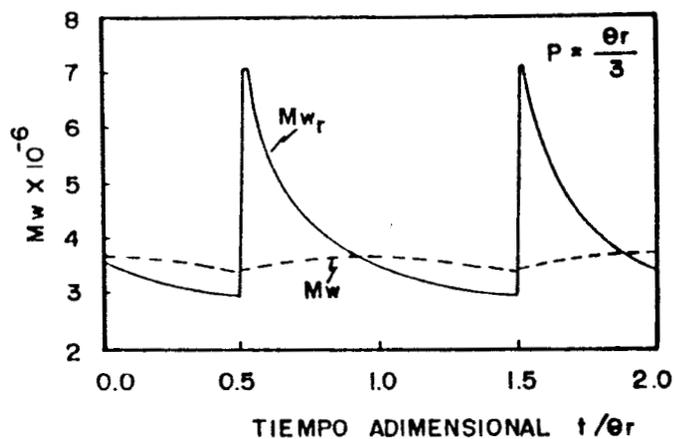


Fig. 4.1.- Comportamiento del grado de polimerización promedio en peso; en la zona de reacción, M_{w_r} y a la salida del reactor, M_w .

(Lee y Bailey, 1974)

Un resultado experimental importante para la operación periódica es el obtenido por Claybaugh *et al.* (1969), confirmado por Lee Y Bailey (1974) y por Spitz *et al.* (1976); el período máximo de operación debe de ser el

tiempo de residencia promedio, pero desde el punto de vista experimental éste debe de ser de aproximadamente un tercio del tiempo de residencia. Esto último permite que el reactor actúe como su propio mezclador, es decir, las variaciones en el efluente del reactor no son significativas, Fig. 4.1.

Hasta la fecha no existen trabajos que exploren la posibilidad de controlar a lazo cerrado la distribución de los pesos moleculares. El propósito de este capítulo es explorar esta posibilidad.

4.4.- DISEÑO DEL REGIMEN PERIODICO

Para obtener la dispersión no mínima de la distribución de los pesos moleculares, proponemos efectuar el seguimiento de una función periódica, diferenciable con respecto al tiempo, en la vecindad de un punto de operación establecido. De esta manera, inducimos de forma metódica cambios macroscópicos *-en el tiempo-* en las condiciones del reactor y explotamos las características del transitorio generado. El objetivo es establecer un régimen periódico asintóticamente estable, donde el control no lineal retroalimentado trabajará periódicamente en condiciones de saturación (control saturado). Se generaran de manera sistemática variaciones sincronizadas en las entradas manipuladas del reactor; el iniciador y el agente de transferencia en la alimentación y la temperatura de la chaqueta. Este esquema de control corresponde al esquema de **oscilación autoexcitada debida a la retroalimentación externa** (Matsubara *et al.*, 1981), descrito en la sec. 4.2. A diferencia de los esquemas de control empleados por los autores que han estudiado la operación periódica en reactores de polimerización *-oscilación forzada-*, este esquema permite rechazar perturbaciones introducidas al sistema.

4.4.1.-CARACTERISTICAS DE LA OPERACION PERIODICA

En esta sección se discutirán algunas características sobresalientes de los trabajos de operación periódica descritos en la sección 4.3. De éstas se obtienen conclusiones que justifican este trabajo.

CARACTERISTICA 1.- El esquema de control utilizado en todos los trabajos de operación periódica en reactores de polimerización, es del tipo de oscilación forzada, es decir, se manipula a lazo abierto alguna entrada exógena.

CONCLUSION 1.- Proponemos un esquema de **oscilación autoexcitada debida a la retroalimentación externa**, es decir, control retroalimentado. Una ventaja que lo hace superior a los trabajos anteriores es que rechaza las perturbaciones introducidas al sistema. Además, hace posible la generación de un comportamiento periódico en el cual las entradas de control se sincronizan de manera natural.

CARACTERISTICA 2.- Todos los trabajos en reactores de polimerización manipulan una variable de entrada, ésta casi siempre es una onda senoidal o son pulsos. Todos ellos necesitan el diseño de una entrada exógena que se determina mediante procedimientos heurísticos.

CONCLUSION 2.- En todos estos trabajos es necesario diseñar la entrada periódica mediante prueba y error. En principio, con un esquema de control retroalimentado el tipo de entradas se generan de una manera sistemática. Este esquema es autocorregible.

CARACTERISTICA 3.- Solamente se encontró un trabajo, donde con una reacción de segundo orden, se manipulan periódicamente dos entradas exógenas (Shu *et al.*, 1989). Los autores explotan las características dinámicas introduciendo

un retraso de fase. Pretenden desacoplar la temperatura y la conversión. Para diseñar la excitación, este método requiere del procedimiento de prueba y error.

CONCLUSION 3.- Cuando se requiere manipular más de dos entradas, su diseño es inmanejable. Utilizando el control retroalimentado multivariable se puede generar un comportamiento periódico de manera sistemática que implícitamente resuelve la sincronización entre los períodos de las entradas de control.

CARACTERISTICA 4.- La mayor parte de los trabajos hicieron la suposición de que el sistema se comporta isotérmicamente. Existen trabajos (Yu, 1968; Konopnicki y Kuester, 1974) donde la temperatura del reactor es manipulada periódicamente, éstos obtuvieron resultados satisfactorios, es decir, la polidispersidad aumenta hasta un 25%. Spitz *et al.* (1976) se cuestionan el valor de las variaciones en la temperatura del reactor cuando manipulan periódicamente el iniciador en la alimentación, concluyen que es posible que la temperatura tenga un efecto benéfico en el aumento de la polidispersidad y propone el control de la temperatura como tema de estudio.

CONCLUSION 4.- La suposición de que el reactor se comporta isotérmicamente no es realista utilizando los esquemas de control convencional, PID, esto se debe a la inercia térmica y a la viscosidad. La capacitancia térmica hace que la temperatura actúe como una no linealidad adicional y aumenta el grado de acoplamiento entre los estados. Esto afecta fuertemente el régimen periódico.

CARACTERISTICA 5.- Todos los procesos estudiados aseguran su estabilidad operando alrededor de algún estado estacionario estable (Fig 1.2), de esta forma fijan todas las variables de estado; temperatura, conversión, iniciador, agente de transferencia y los tres primeros momentos; y por ende, las propiedades derivadas de la combinación de varios estados; (polidispersidad y grado de polimerización promedio en peso). Una

consecuencia es que los tiempos de residencia promedio son grandes, entre de 3 a 8 horas, (Claybaugh *et al.*, 1969).

CONCLUSION 5.- Un control multivariable retroalimentado permite manipular a varias entradas simultáneamente, asegurar varias salidas y, no depender de un estado estacionario estable para asegurar una conversión determinada. Esto permite reducir el tiempo de residencia promedio del reactor (fig. 1.2).

CARACTERISTICA 6. -Yu (1968) y Konopnicki y Kuester (1974) manipularon periódicamente la temperatura de la chaqueta de enfriamiento, pero tuvieron que trabajar en condiciones de baja viscosidad (30 poises), es decir, de baja conversión. Esto se debe a las limitaciones impuestas por la dinámica térmica.

CONCLUSION 6.- Un control multivariable permite distribuir los esfuerzos de control al manipular simultáneamente y en forma sincronizada varias variables de entrada (I_e , W_e y T_c). De esta manera, el proceso no solamente es controlado por procesos de transferencia de calor sino por la tasa de la velocidad de reacción. Es decir, enfriando o calentando el reactor y acelerando o parando la reacción. Además, es posible operar a tiempos de residencia menores, esto reduce los problemas derivados de los procesos de transferencia de calor y las incrustaciones. Lo anterior se debe a que los flujos de entrada y salida del reactor ayudan a disipar el calor generado por la reacción.

4.4.2.-ANALISIS DE LOS REGIMENES PERIODICOS

En principio, para inducir un comportamiento periódico, podemos elegir cualquier salida, estas son, la temperatura, la conversión y/o el grado de polimerización promedio en peso (M_w), las que periódicamente manipuladas

pueden alterar el promedio temporal de la distribución de los pesos moleculares. Se probó que es posible efectuar el seguimiento de la función periódica;

$$f(t) = r + A \sin\left[\frac{2\pi t}{P}\right] \quad (4.4.1)$$

donde $f(x) \in C^n$, r es el punto de operación de referencia, A es la amplitud de la función periódica, P es el período de las oscilaciones y t es el tiempo de operación. El punto de operación de referencia seleccionado corresponde al estado estacionario inestable con un tiempo de residencia de 50 min (Capítulo 1), las coordenadas de este punto son: $x=0.50344$, $T=356.53$ y $M_w=9632.76$.

Cuando la amplitud de la función periódica es mayor de un valor que depende de la salida que está siguiendo una función $f(t)$, el tiempo de asentamiento del control y el período de la oscilación, el control trabaja en condiciones de saturación y el régimen periódico asintóticamente estable que se establece genera variaciones considerables en la distribución de los pesos moleculares. En las fig. 4.2 se grafican las salidas del sistema contra la temperatura. Se advierte el establecimiento de un régimen periódico asintóticamente estable y modificaciones sustanciales en la polidispersidad con respecto a los puntos nominales de operación (referencias). En la fig. 4.3 se observa el establecimiento de un régimen periódico en las entradas manipuladas y que el control multivariable trabaja en condiciones periódicas de saturación.

A continuación se realiza un análisis de las modificaciones en las salidas de control cuando el sistema sigue una función senoidal, $f(t)$, y las entradas de control se saturan periódicamente, también se investiga la influencia de la amplitud y el período de la función senoidal. El tiempo de asentamiento de todos los lazos del control corresponde a 1.5 veces el

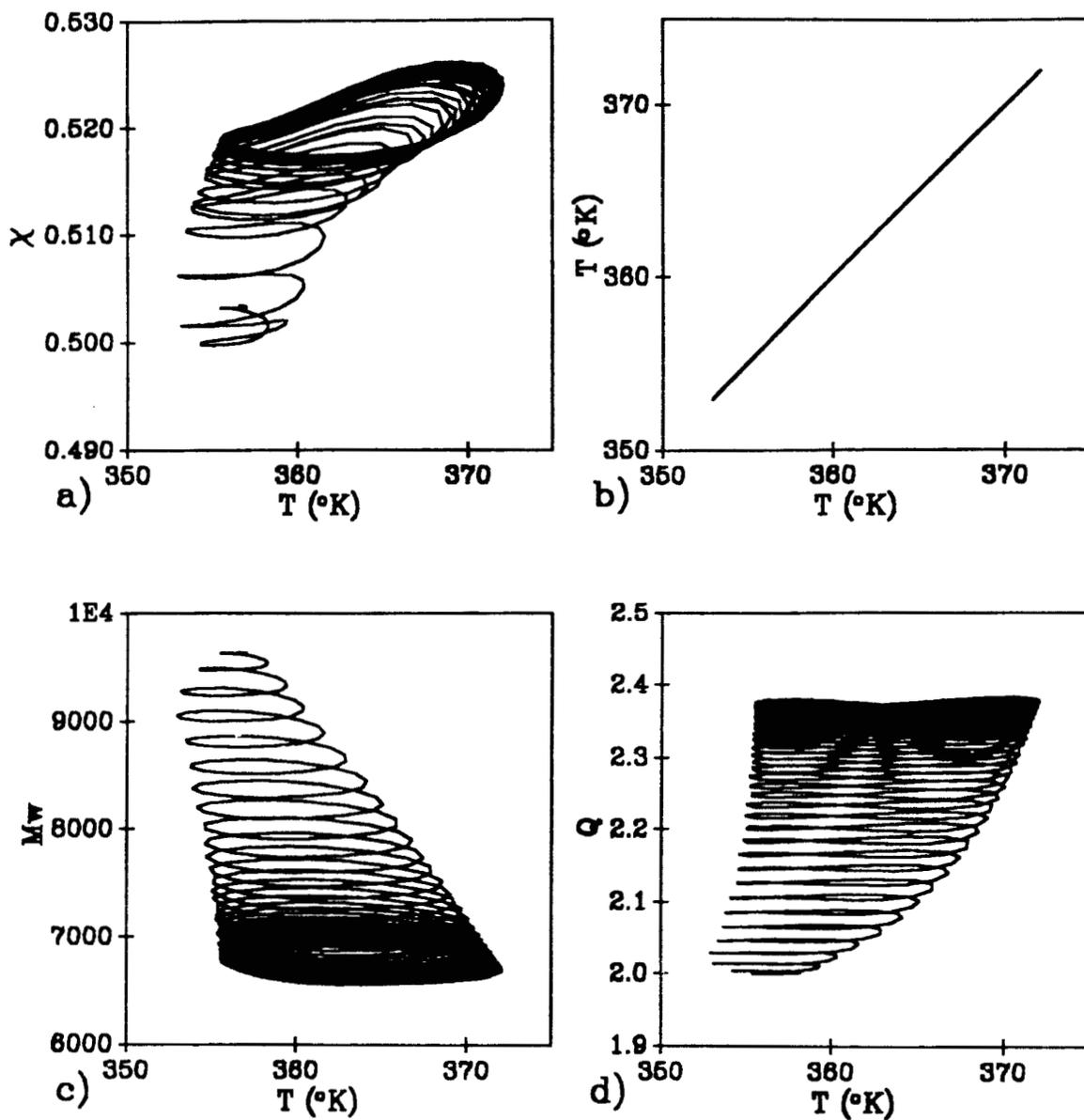


Fig. 4.2.- Retrato fase del comportamiento periódico de las salidas de control (Grado de polimerización promedio en peso, M_w , conversión, χ , y temperatura, T) y de la polidispersidad, Q , cuando: $\theta_r = 50$ min, $\Delta T = 11$ °C, $\tau = 75$ min y $P = 16.67$ min.

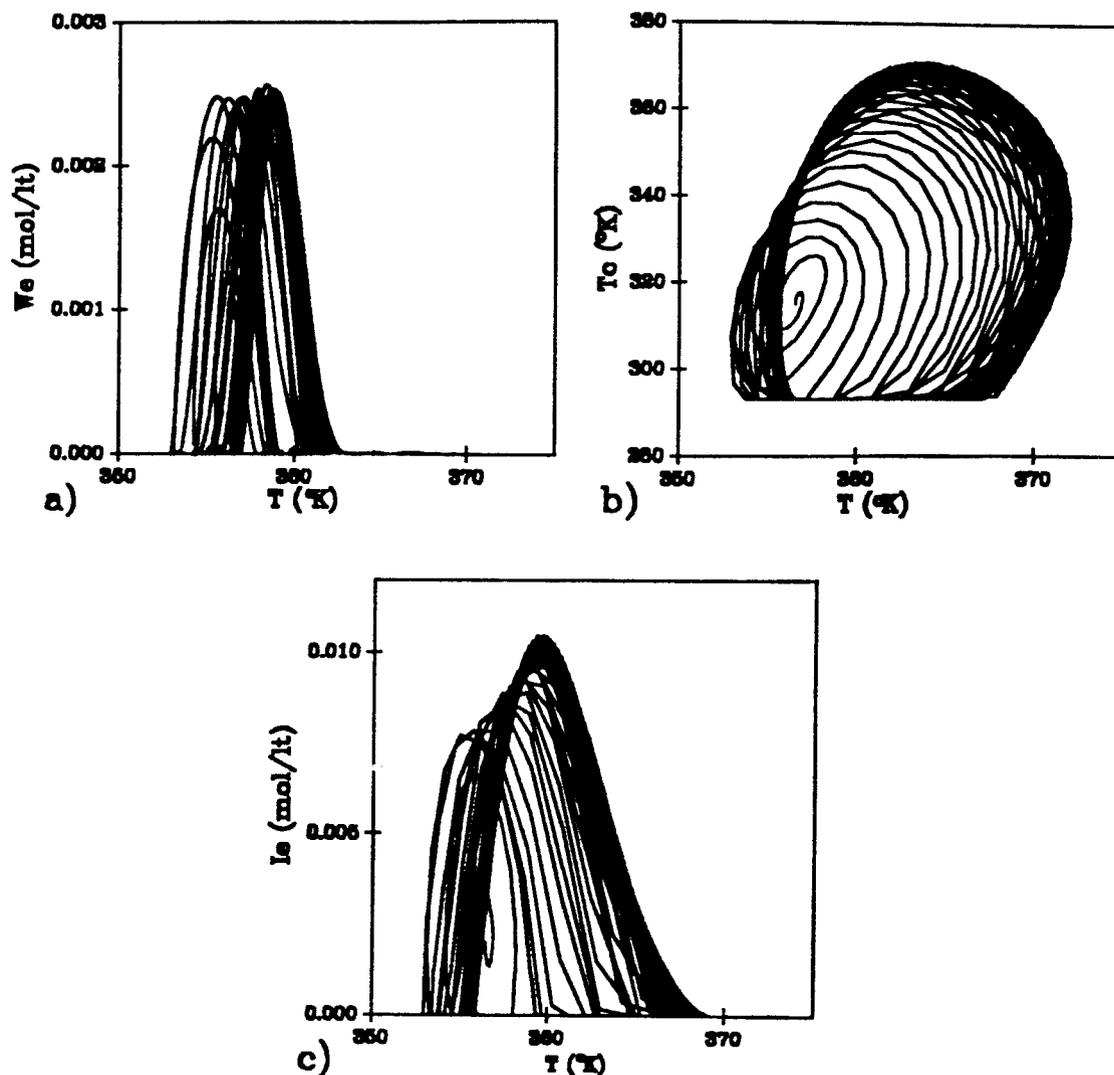


Fig. 4.3.- Comportamiento periódico de las entradas de control (Concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, I_e ; temperatura de la chaqueta, T_c ; y concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación, W_e) cuando: $\theta = 50$ min, $\Delta T = 11$ °C, $\tau = 75$ min y $P = 16.67$ min.

tiempo de residencia promedio del reactor. Se seleccionó un tiempo de asentamiento uniforme para homogeneizar la dinámica de los lazos de control y se seleccionó esta magnitud ($1.5\theta_r$) para aumentar la velocidad de respuesta del sistema, de esta manera se propicia la saturación del control. En la tabla 4.2 se presentan las ganancias del control y en la 4.3 los

TABLA 4.2.- SINTONIZACION DE LOS LAZOS DE REGULACION CON DIFERENTES PROMEDIOS DEL TIEMPO DE RESIDENCIA (TIEMPO DE ASENTAMIENTO $1.5\theta_r$).

TIEMPO DE RESIDENCIA θ_r	50 min	3 hrs	5 hrs
LAZO DE TEMPERATURA			
KP	-7.988E-02	-2.219E-02	-1.331E-02
KI	-3.165E-03	-2.442E-04	-8.791E-05
LAZO DE CONVERSION			
KP	-1.800E-02	-1.389E-03	-5.001E-04
KI	-5.879E-04	-1.260E-05	-2.722E-06
KD	-2.656E-01	-7.379E-02	-4.427E-02
LAZO DE PESO MOLECULAR			
KP	-1.800E-02	-1.389E-03	-5.001E-04
KI	-5.879E-04	-1.260E-05	-2.722E-06
KD	-2.656E-01	-7.379E-02	-4.427E-02

TABLA 4.3.- VALORES CARACTERISTICOS DE LOS LAZOS DE REGULACION CON DIFERENTES PROMEDIOS DEL TIEMPO DE RESIDENCIA. (TIEMPO DE ASENTAMIENTO $1.5\theta_r$).

θ_r	50 min	3 hrs	5 hrs
LAZO DE T	$-3.99E-02 \pm 3.96E-02$	$-1.11E-03 \pm 1.1E-02$	$-6.65E-03 \pm 6.6E-03$
LAZO DE χ	$-3.99E-02 \pm 3.96E-02$ -0.186	$-1.11E-03 \pm 1.1E-02$ -5.16E-02	$-6.65E-03 \pm 6.6E-03$ -3.10E-02
LAZO DE Mw	$-3.99E-02 \pm 3.96E-02$ -0.186	$-1.11E-03 \pm 1.1E-02$ -5.16E-02	$-6.65E-03 \pm 6.6E-03$ -3.10E-02

valores característicos utilizados para diseñar éstas. La sintonización de los lazos de conversión, temperatura y grado de polimerización promedio en peso se efectuó en el sistema equivalente lineal, aplicando conceptos ampliamente conocidos de la teoría de control lineal (D'Azzo y Houpins, 1988; Sánchez, 1989; Alvarez *et al.*, 1990; Capítulo 3).

En los resultados que se describen a continuación es posible advertir que no se cumplen todas las observaciones y los criterios establecidos por Spitz *et al.* (1976). Esto se debe a que el trabajo desarrollado por Spitz es a lazo abierto mientras que en este trabajo se estudia el sistema de polimerización a lazo cerrado. Esta diferencia estructural es suficiente para justificar las diferencias observadas. Estas son: cuando el período de las oscilaciones aumenta, la polidispersidad no siempre aumenta sino que existe un máximo; ni el grado de polimerización en peso ni la conversión disminuyen siempre, esto se debe a que el control tiene más tiempo para hacer que el sistema siga fielmente a la función $f(t)$, (fig. 4.9); el criterio que establece que $P/t_{1/2}$ debe ser mayor que 5 para que la distribución de los pesos moleculares sea modificada, no se cumple, esto resulta evidente en la gráfica 4.9. En esta gráfica se observa que la máxima polidispersidad se encuentra cuando el período es aproximadamente un tercio del tiempo de residencia ($P=16.7$ min; $\theta_r=50$ min; línea 1), entonces, para la línea 1, $P/t_{1/2}=0.24 < 5$, sin embargo, la polidispersidad aumenta sustancialmente (20%). Si aumentamos la amplitud hasta un 20%, $P/t_{1/2}=1.7$ y la polidispersidad aumenta un 45% (fig. 4.4). El único tiempo adimensional que se cumple es $\theta_r/P < 2.5$ para que las oscilaciones en las salidas del reactor no sean significativas. En nuestro caso $\theta_r/P=3$.

4.4.2.1.- SEGUIMIENTO SOBRE LA TEMPERATURA DEL REACTOR (T).

En esta sección se efectúa el seguimiento sobre temperatura del reactor. Al ser éste, un control multivariable, las tres variables de

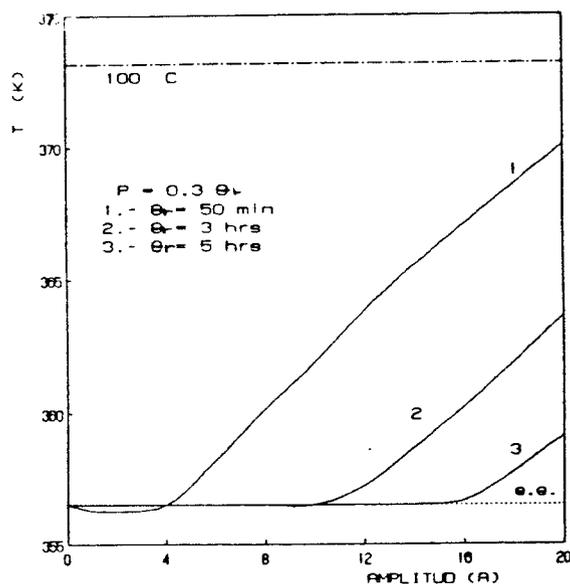
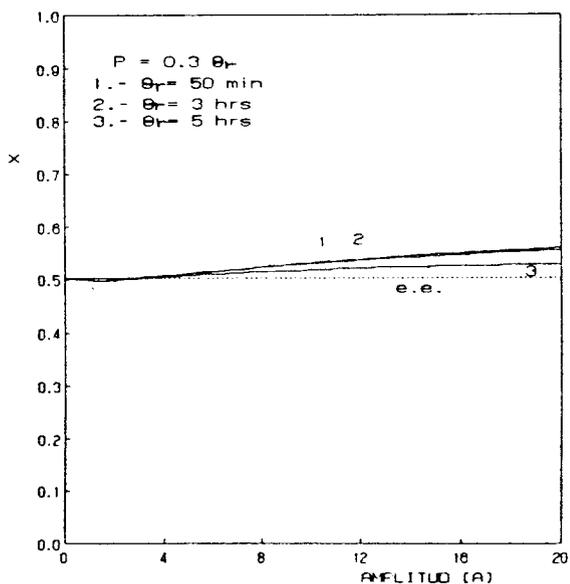
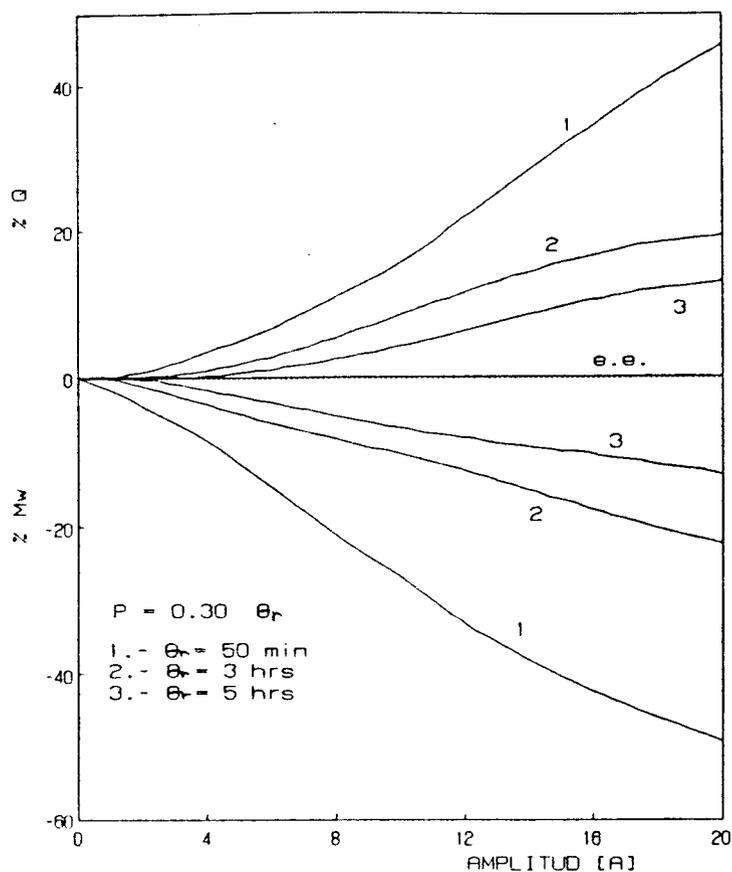


Fig. 4.4.- Promedio temporal de las variaciones de las salidas de control (Conversión, χ ; grado de polimerización promedio en peso, M_w ; y temperatura, T) y de la polidispersidad, Q, con respecto a la amplitud, $A_T = (\Delta T)$.

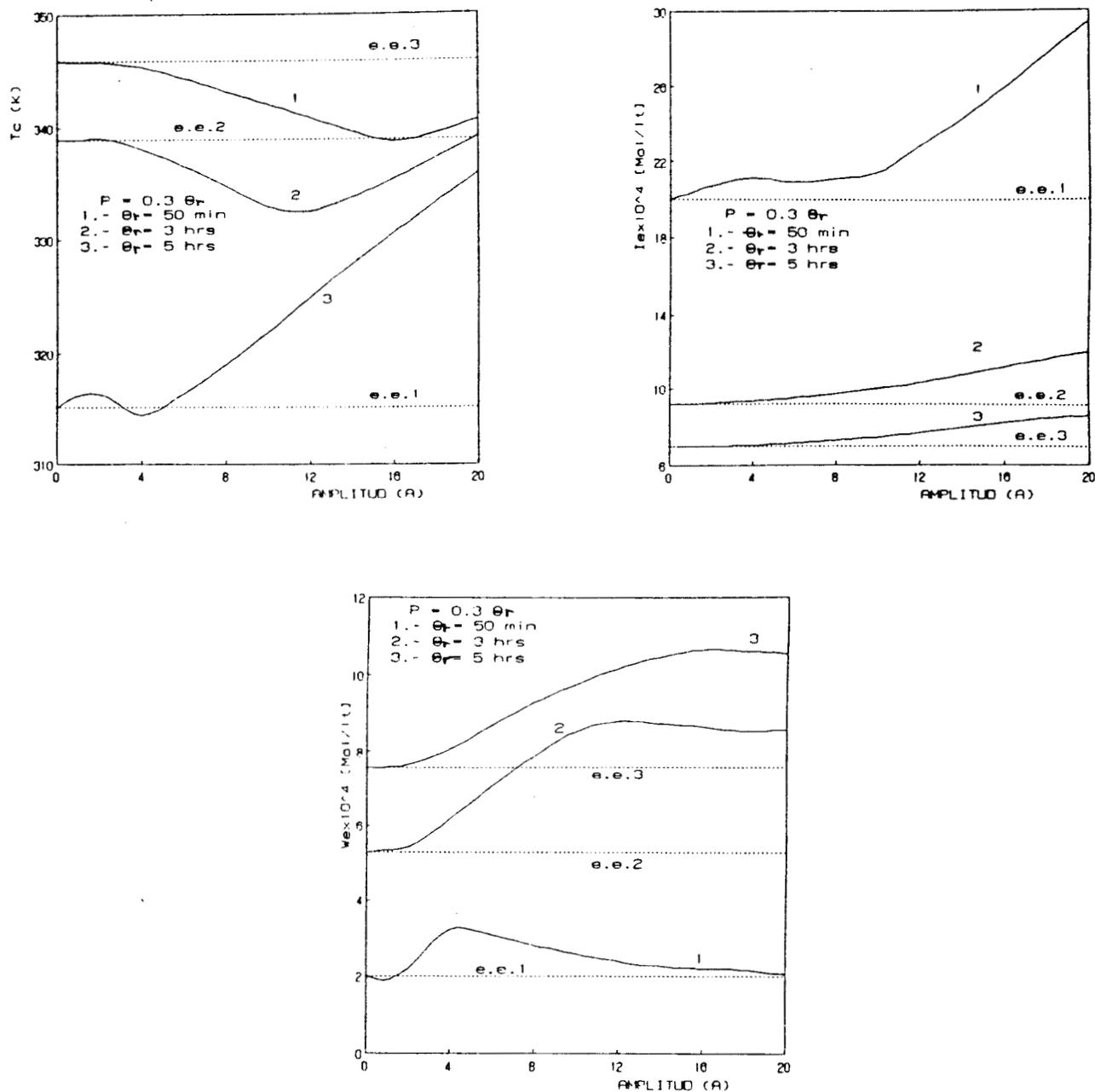


Fig. 4.5.- Promedio temporal de las variaciones de las entradas de control (Concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, I_e ; temperatura de la chaqueta, T_c ; y concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación, W_e) ante variaciones de la amplitud $\Delta T = (\Delta T)$.

control (I_e , We , T_c) actúan simultáneamente, de tal forma que la temperatura no solo es controlada a través de procesos de transferencia de calor, sino por variaciones en las velocidades de reacción. Por este motivo, las limitaciones debidas a la transferencia de calor son atenuadas. Es importante mencionar que el modelo contempla un coeficiente de transferencia de calor variable, modelado de acuerdo con la teoría del volumen libre. Dicho coeficiente es función de la conversión y la temperatura. Las salidas de este sistema de control (Alvarez *et al.*, 1990) están definidas por:

$$\begin{aligned} y(t)_1 &= m_r \\ y(t)_2 &= T_r + A_T \text{sen} \left[\frac{2\pi t}{P} \right] \\ y(t)_3 &= \log(Mw_r) \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

Se efectuaron varias simulaciones variando la amplitud $A_T = (\Delta T)$, y el período de la oscilación.

Los resultados muestran que:

- En las fig. 4.4 se observa un sensible aumento en la polidispersidad (>45%) y un ligero aumento de la conversión (16%). La figura 4.4a representa las variaciones del promedio temporal de la polidispersidad y el grado de polimerización promedio en peso del producto polimérico a diferentes amplitudes, A_T . El promedio temporal lo definimos como:

$$\bar{p} = \frac{1}{\theta_r} \int_0^{\theta_r} P dt \quad (4.4.3)$$

En la figura 4.6 se representa el comportamiento periódico de las salidas del reactor (conversión, temperatura y grado de polimerización promedio en peso) ante amplitudes de temperatura grandes, $A_T=20^\circ\text{C}$. En la fig. 4.7 se advierte el comportamiento de las entradas manipuladas. En la fig. 4.8 se distingue el comportamiento de las salidas del reactor ante períodos iguales al tiempo de residencia del reactor, 50

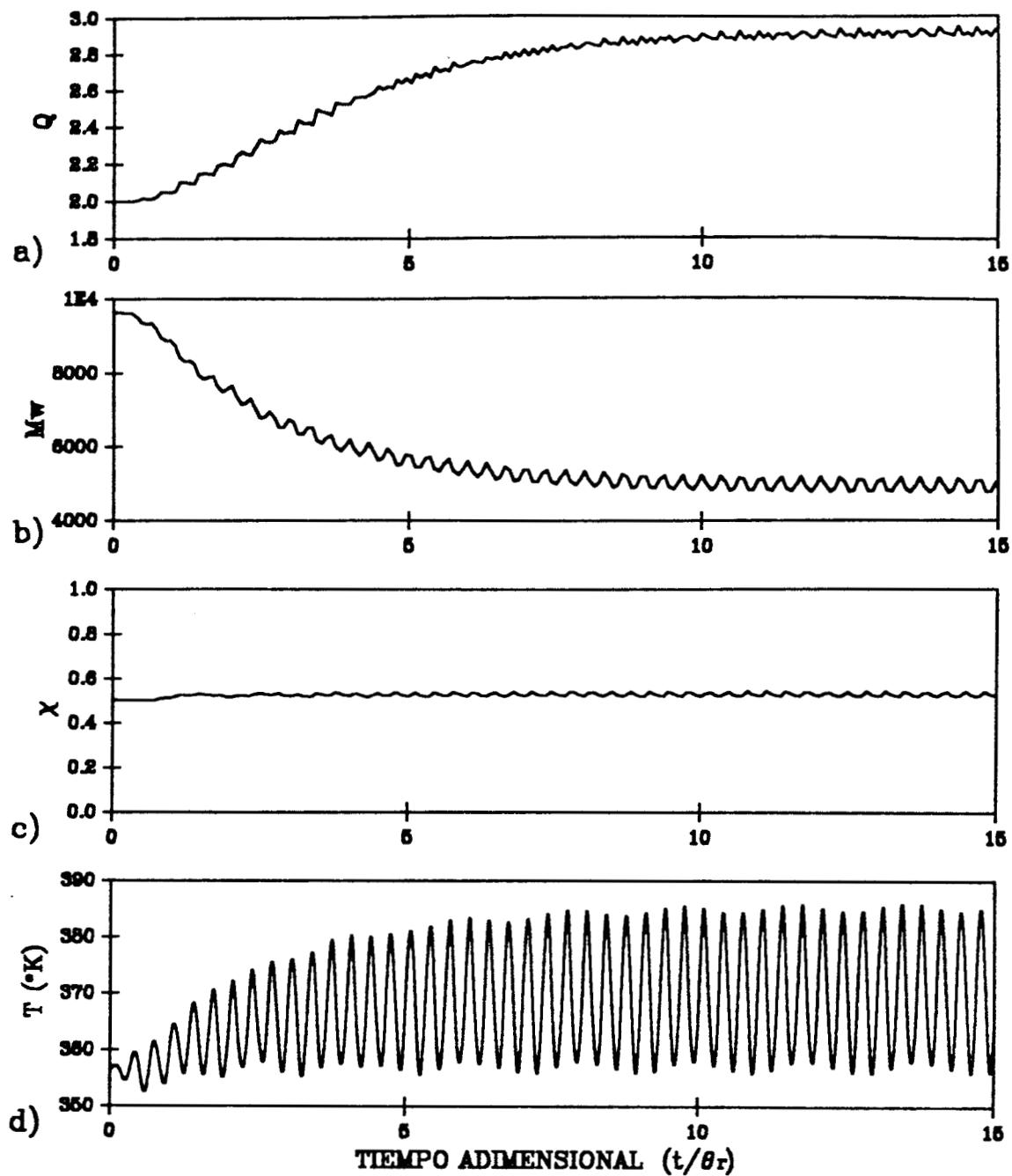


Fig. 4.6.- Comportamiento periódico de las salidas de control (Conversión, χ ; grado de polimerización promedio en peso, M_w ; y temperatura, T) y de la polidispersidad, Q , cuando: $\Delta T = 20^{\circ}C$, $\theta_r = 50$ min, $\tau = 1.5\theta_r$ y $P = 0.3\theta_r$.

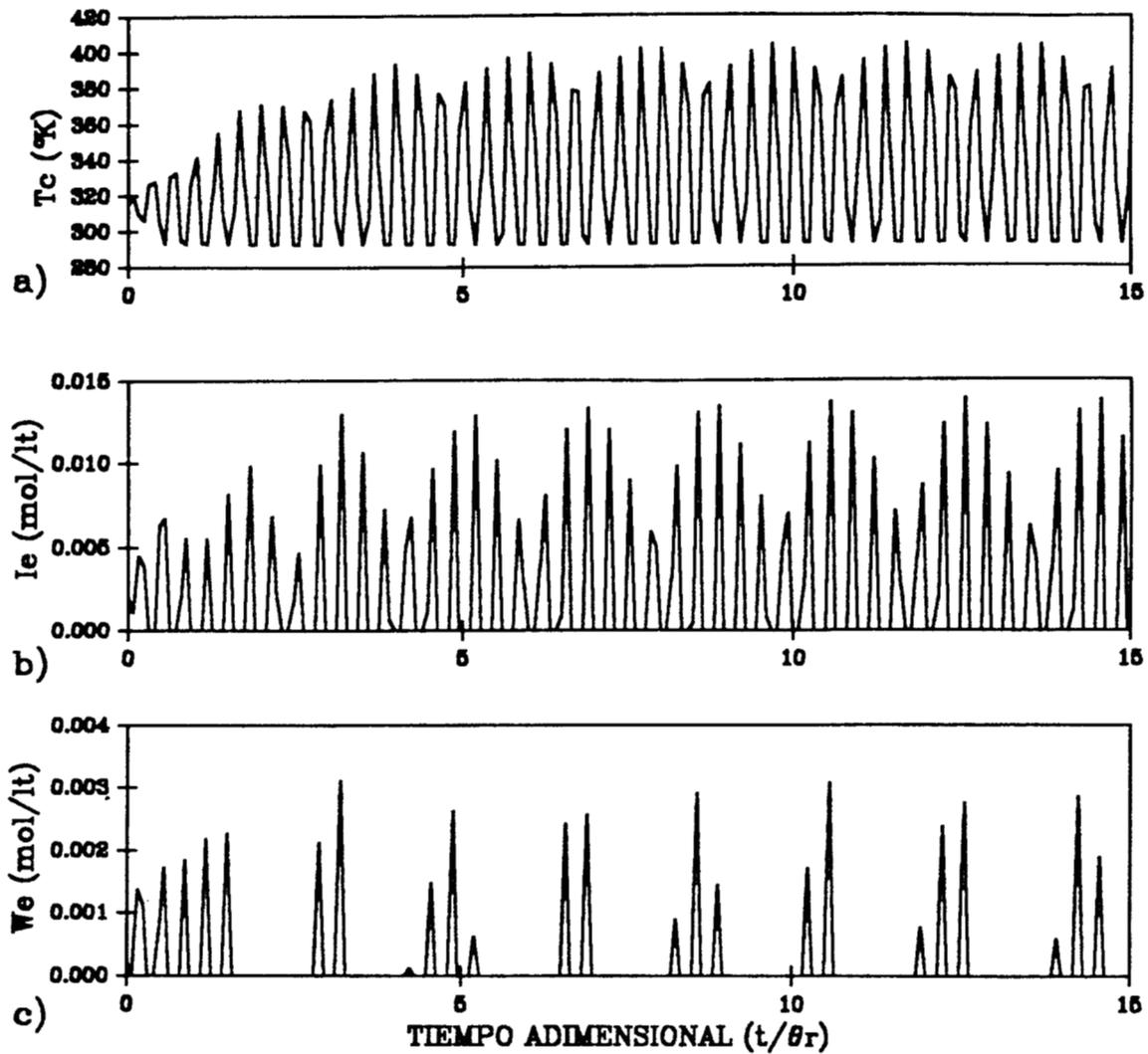


Fig. 4.7.- Comportamiento periódico de las entradas manipuladas (Concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, I_e ; temperatura de la chaqueta, T_c ; y concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación, W_e) cuando: $\Delta T = 20^\circ\text{C}$, $\theta_r = 50$ min, $\tau = 1.5\theta_r$ y $P = 0.3\theta_r$.

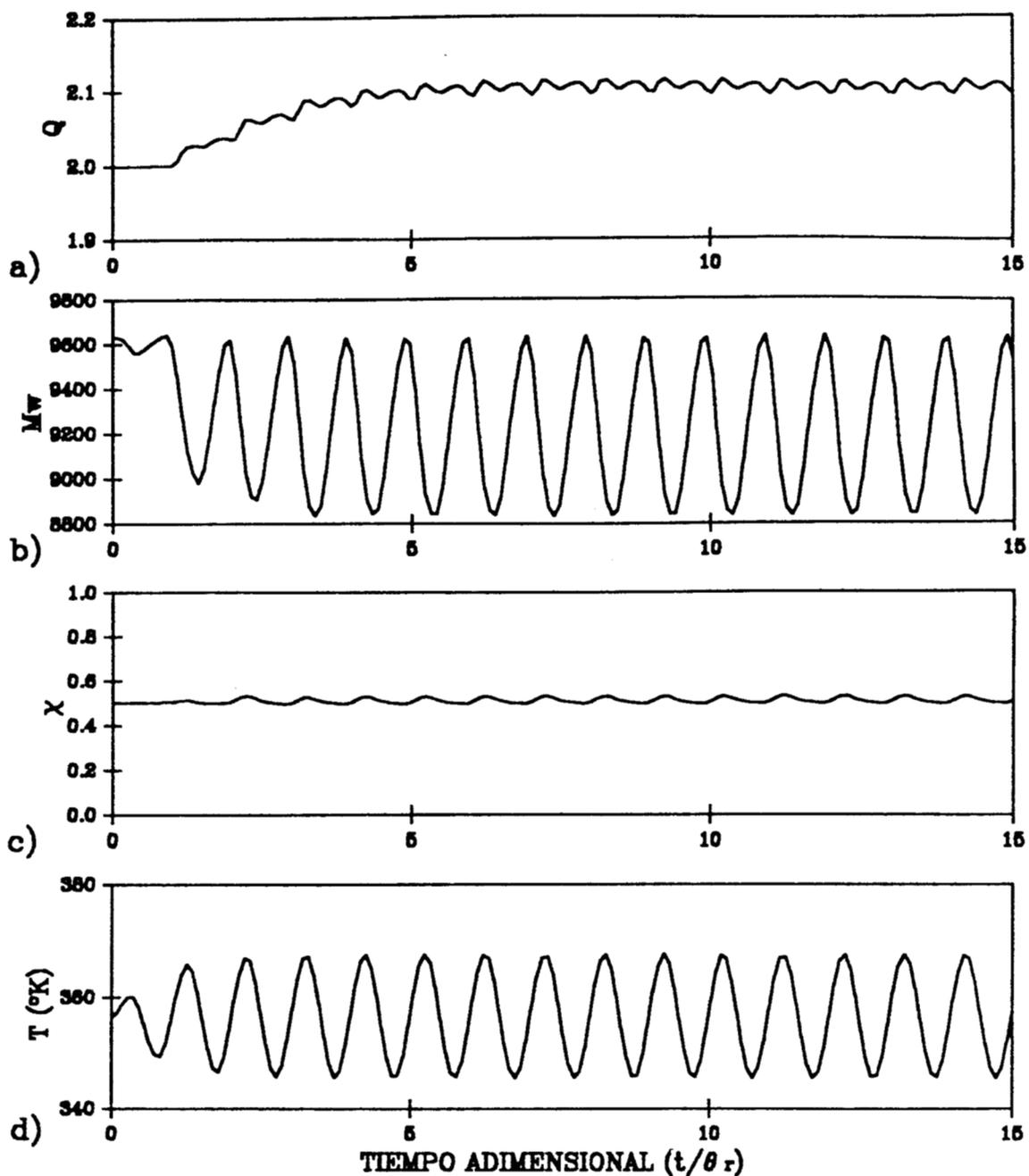


Fig. 4.8.- Comportamiento periódico de las salidas de control (Conversión, χ ; grado de polimerización promedio en peso; y temperatura, T) y de la polidispersidad, Q , cuando el período es igual al tiempo de residencia promedio, $P = \theta_r$ y: $\Delta T = 11^{\circ}C$, $\tau = 1.5\theta_r$, $\theta_r = 180$ min y $\theta_r/P = 1 < 2.5$.

min. En este caso, como lo afirman Lee y Bailey (1974), habrá variaciones significativas en la calidad del producto polimérico necesiéndose el mezclado posterior.

- Este esquema, al igual que donde se realiza seguimiento sobre la conversión, no posee las desventajas que se observan en todos los trabajos de operación periódica y que motivaron a Hamielec *et al.* (1975) a cuestionarse la viabilidad de la operación periódica con el esquema de oscilación forzada. Sin embargo, las modificaciones en la conversión son moderadas, fig. 4.4b.
- Aumenta el consumo promedio del iniciador y agente de transferencia en el flujo de la alimentación, fig. 4.5, y disminuye sensiblemente la magnitud promedio de la temperatura de la chaqueta a tiempos de residencia de 50min y 3hrs, a tiempos de residencia de 5 hrs incrementa la temperatura de la chaqueta. Esta disminución reduce los costos de operación.
- Los mejores resultados se obtuvieron a tiempos de residencia pequeños figs. 4.4 y 4.9. Esto, además de reducir los costos de operación, ya que los reactores de polimerización en masa que operan en la actualidad tienen un tiempo de residencia promedio de entre 3 y 8 horas (Claybaugh *et al.*, 1969), reduce los problemas de transferencia de calor e incrustaciones.
- El análisis efectuado a diferentes períodos muestra, que el mayor aumento en la polidispersidad se encuentra a un período de 0.30, fig. 4.9a, (a un tiempo de asentamiento del control, τ , igual a 1.50) existiendo una moderada disminución en el grado de polimerización promedio en peso. Los períodos menores ocasionan un marcado descenso en el peso molecular promedio, mientras que el aumento en la polidispersidad es ligero.

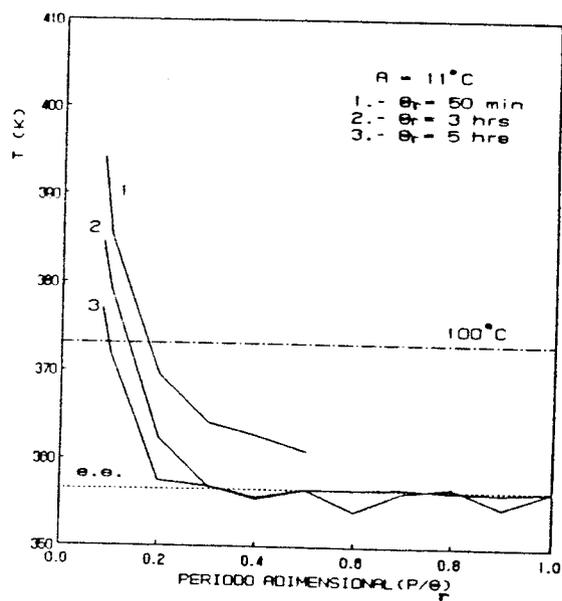
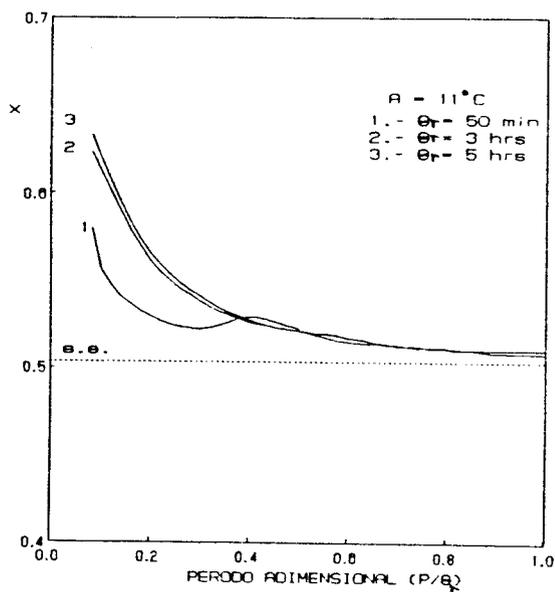
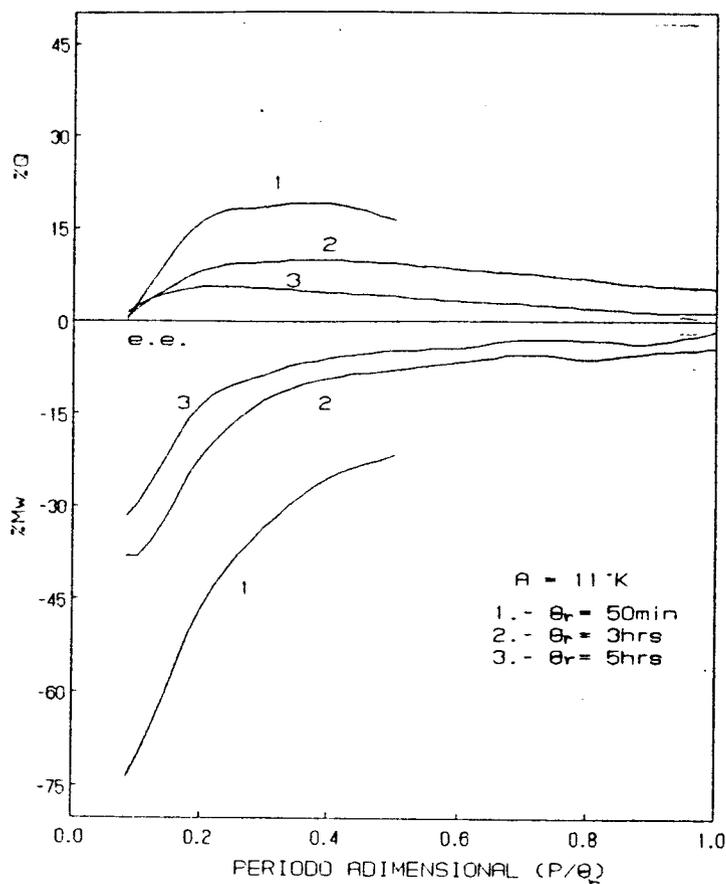


Fig. 4.9.- Promedio temporal de las variaciones de las salidas de control (Conversión, χ ; grado de polimerización promedio en peso, M_w ; y temperatura, T) y de la polidispersidad, Q , con respecto al período adimensional, P/θ_r .

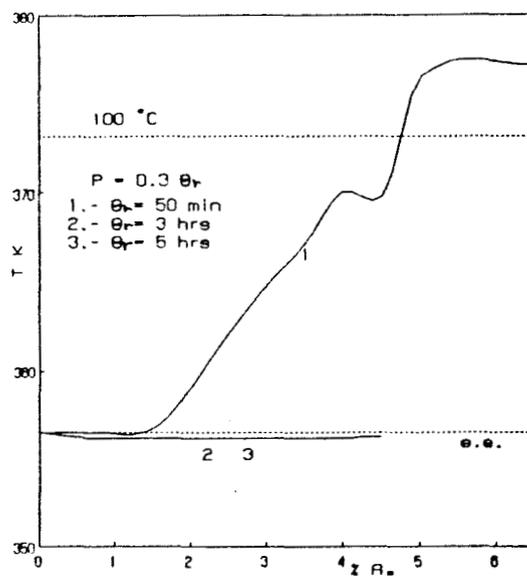
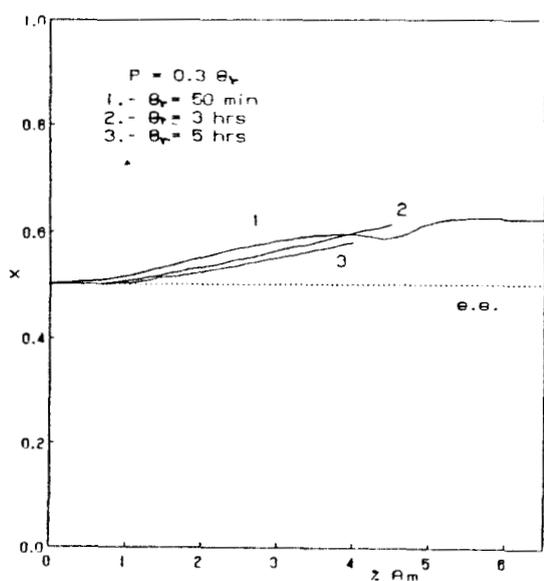
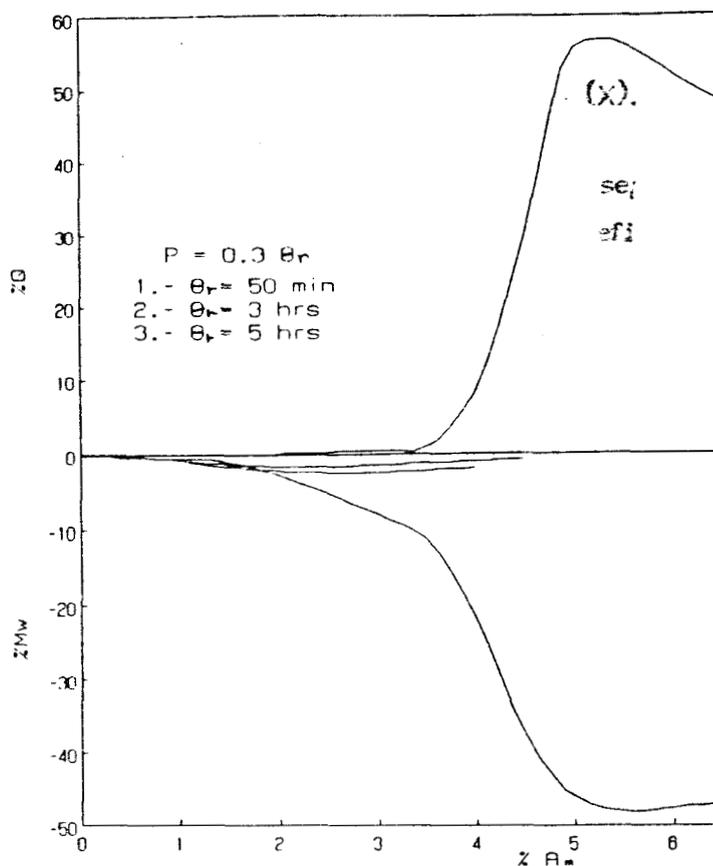


Fig. 4.10.- Promedio temporal de las variaciones de las salidas de control (Conversión, x ; grado de polimerización promedio en peso, M_w ; y temperatura, T) y de la polidispersidad, Q , con respecto al porciento de amplitud A_m .

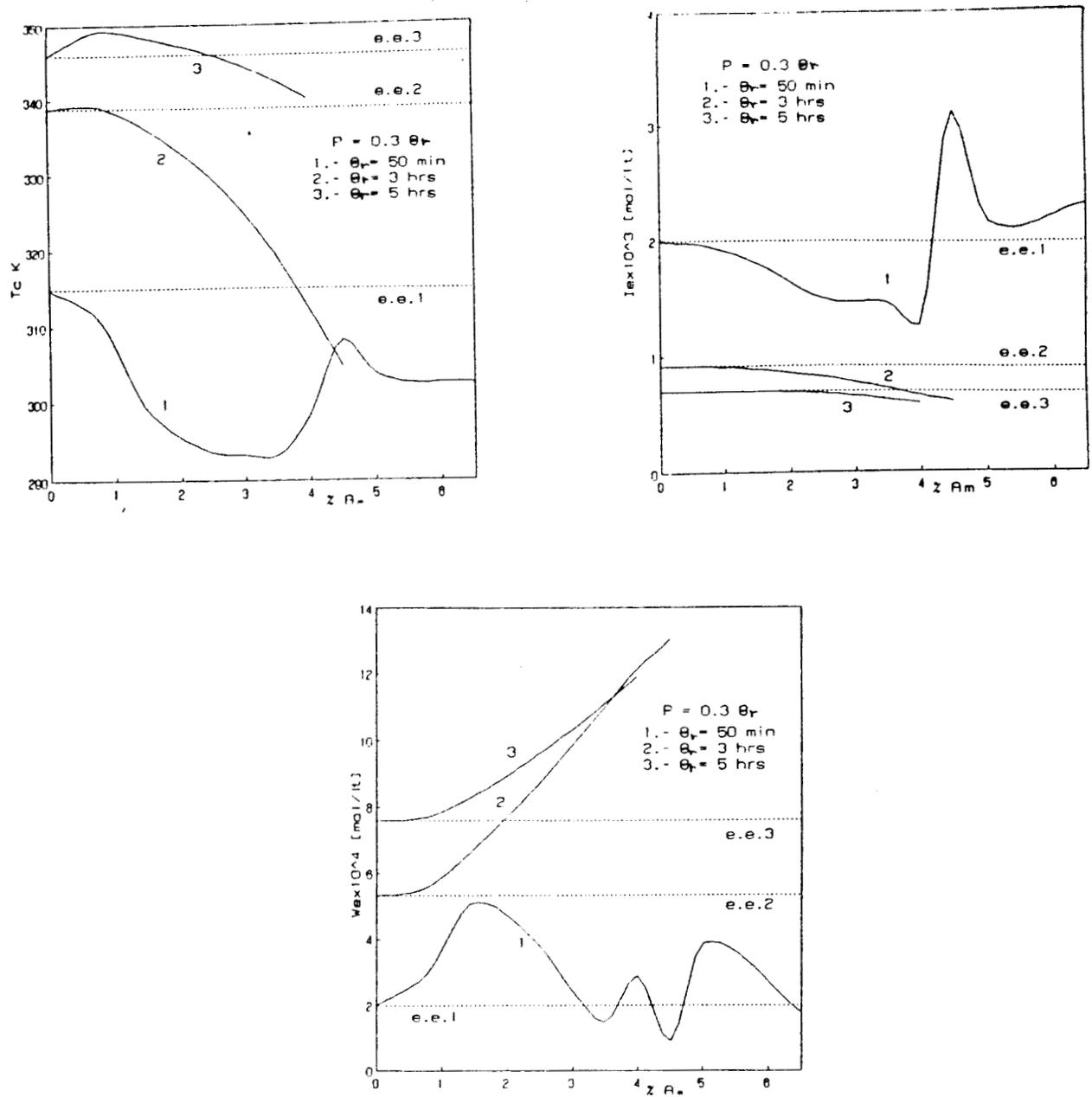


Fig. 4.11.- Promedio temporal de las variaciones de las entradas de control (Concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, I_e ; temperatura de la chaqueta, T_c ; y concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación, M_w) con respecto al porcentaje de amplitud Am .

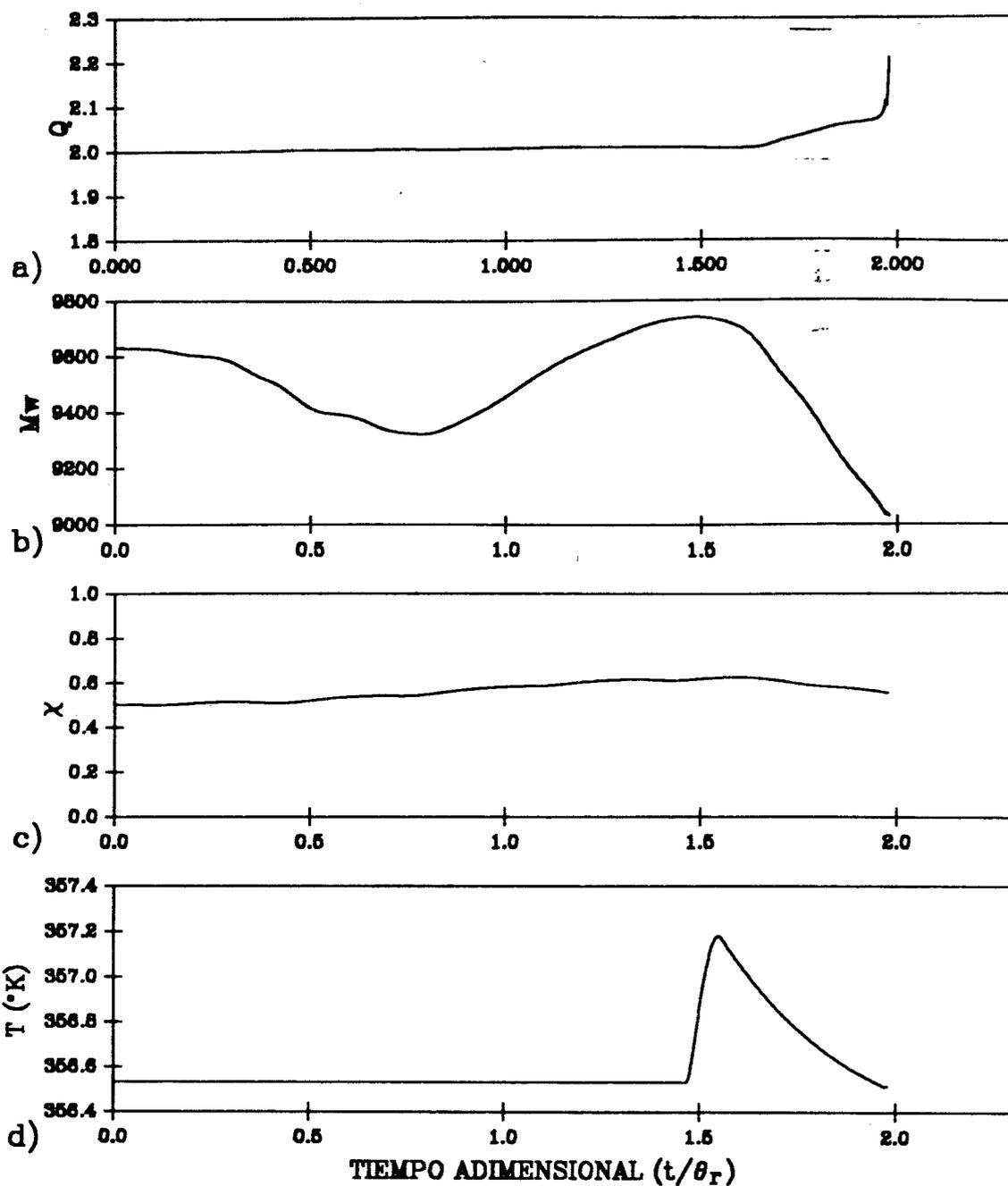


Fig. 4.12.- Desempeño de las salidas de control (Conversión, χ ; grado de polimerización promedio en peso, M_w ; y temperatura, T) y de la polidispersidad ante una amplitud, A_x , del 5% ($A_x = 0.025$, $P = 0.36r$, $\tau = 1.5\theta_r$ y $\theta_r = 180$ min).

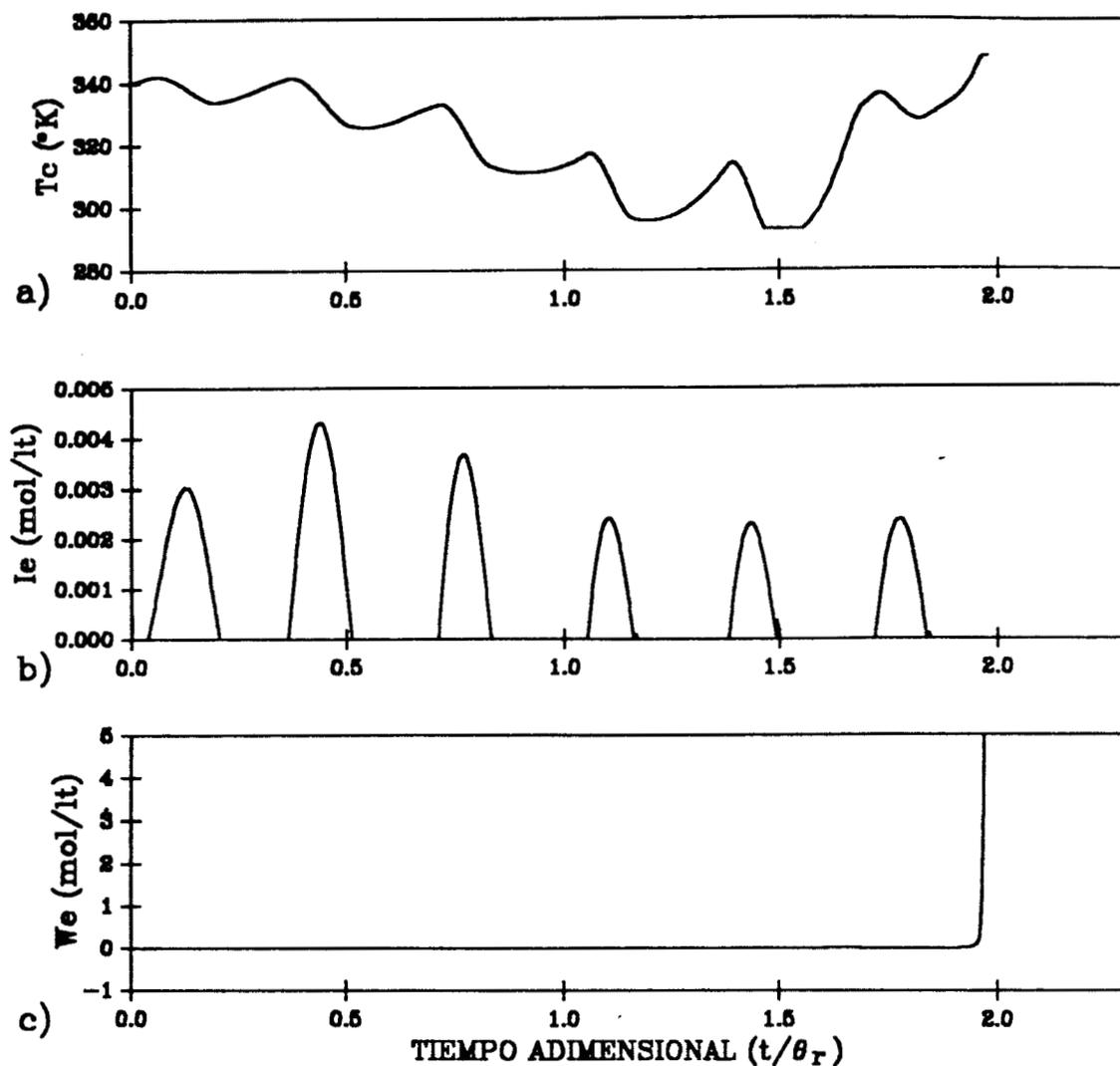


Fig. 4.13.- Desempeño de las entradas de control (Concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, I_e ; temperatura de la chaqueta, T_c ; y concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación, W_e) ante una amplitud, A_x , del 5% ($A_x = 0.025$, $P = 0.3\theta_r$, $\tau = 1.5\theta_r$ y $\theta_r = 180$ min).

temporal aumenta con respecto a la temperatura del estado estable, fig. 4.10a. Sin embargo, si comparamos esta gráfica con los resultados obtenidos para el seguimiento sobre temperatura, notaremos que los incrementos en temperatura con este esquema de control son mayores. A un 45% de aumento en la polidispersidad la temperatura de operación sobrepasa los 100°C, fig. 4.14d, la temperatura de ebullición del monómero (MMA). Esto hace necesario, en la polimerización del PMMA, que la operación del reactor se lleva a cabo a presiones mayores de la atmosférica o utilizando reflujo, esto aumenta los costos de operación.

- La saturación de los controles, es decir, el acotamiento en las entradas manipuladas, iniciador y agente de transferencia en el flujo de la alimentación y la temperatura de la chaqueta, conduce a la inestabilidad de este esquema de control para los tiempos de residencia promedio de 3 y 5 horas donde la amplitud supera el 4%, figs. 4.10-13.

4.4.2.3.- SEGUIMIENTO SOBRE EL GRADO DE POLIMERIZACION PROMEDIO EN PESO (Mw).

Utilizando el esquema de control propuesto realizamos el seguimiento del promedio de pesos moleculares. Las salidas del sistema estarán definidas por:

$$\begin{aligned}
 y(t)_1 &= m_r \\
 y(t)_2 &= T_r \\
 y(t)_3 &= \log \left\{ Mw_r + A_{Mw} \sin \left[\frac{2\pi t}{T} \right] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{4.4.5}$$

Se efectuó un análisis donde el período utilizado corresponde a un tercio de el tiempo de residencia del reactor ($\theta_r/3 = 16.67$), dado que este período permite que el efluente del reactor sea aproximadamente constante, y

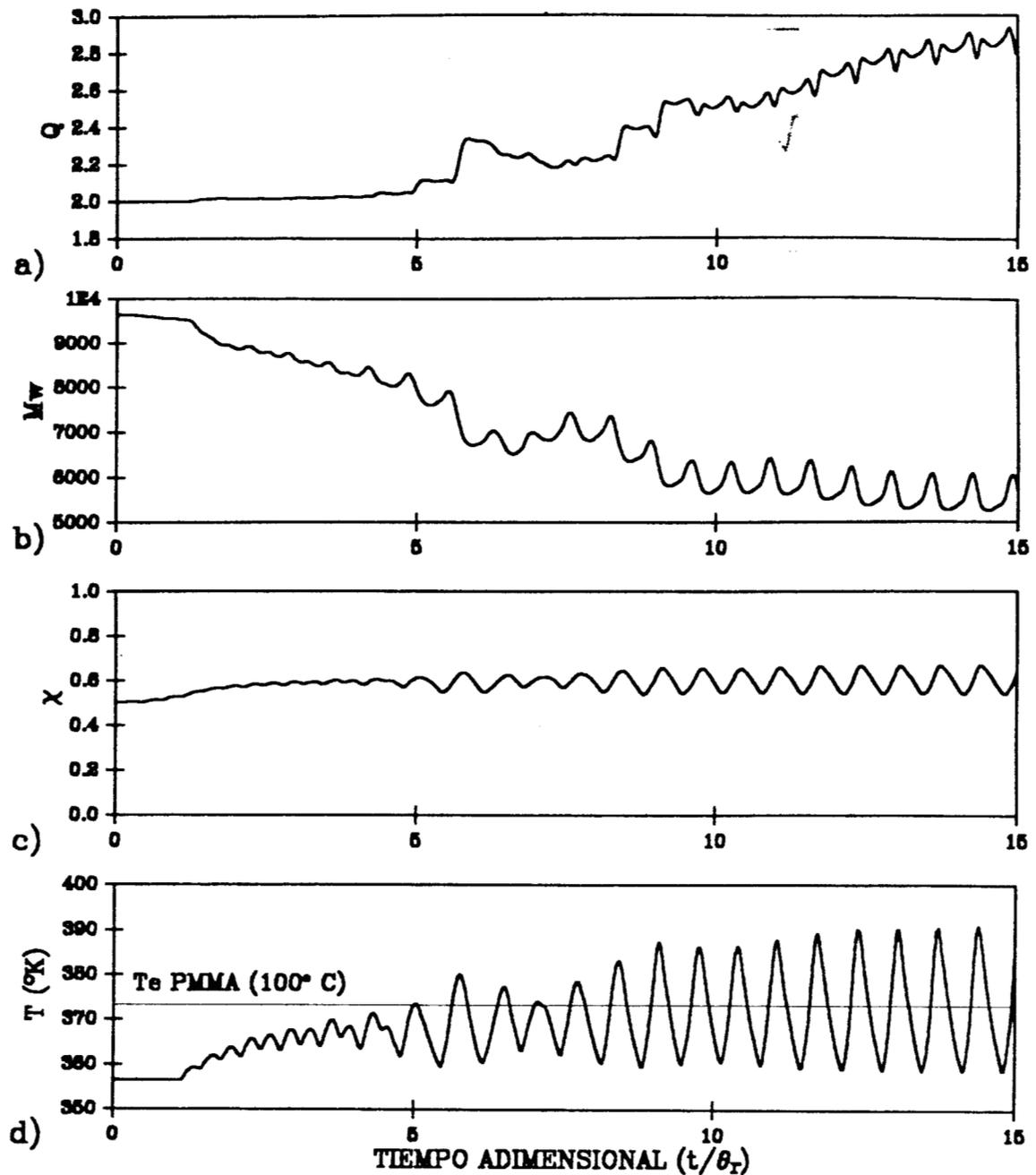


Fig. 4.14.- Desempeño de las salidas de control (Conversión, χ ; grado de polimerización promedio en peso, M_w ; y temperatura, T) y de la polidispersidad ante una amplitud, A_x , del 4.8% ($A_x = 0.0274$, $P = 0.3\theta_r$, $\tau = 1.5\theta_r$ y $\theta_r = 50$ min).

se varió la amplitud de la función periódica (A_{Mw}) de 0 al 30% con respecto al punto de operación de referencia (9632.76).

Los resultados muestran que:

- Este esquema de control no modifica sensiblemente la dispersión de la distribución de los pesos moleculares, Fig. 4.15a. Sin embargo el promedio temporal del grado de polimerización promedio en peso disminuye considerablemente (>90%).
- Es notable que los promedios temporales de las variables de entrada, el iniciador, el agente de transferencia en la alimentación, y la temperatura de la chaqueta. (fig. 4.16), son incrementados sensiblemente con respecto a la operación en el estado estable. Esto aumenta los costos de producción.
- Es importante mencionar, que el comportamiento periódico inducido es rechazado de manera perfecta por el lazo de temperatura del reactor figs. 4.15c y 4.17d. Lo anterior nos conduce a cuestionarnos sobre el papel de las variaciones de temperatura en el aumento de la polidispersidad promedio. Spitz *et al.*, (1976) conjeturaron que estas variaciones ayudan a aumentar la polidispersidad y sugiere que el problema de control de temperatura es un tema que requiere estudio. Los resultados mostrados, figs 4.15 y 4.17, sugieren que las variaciones de la temperatura del reactor contribuyen fuertemente en las modificaciones de la distribución de los pesos moleculares.

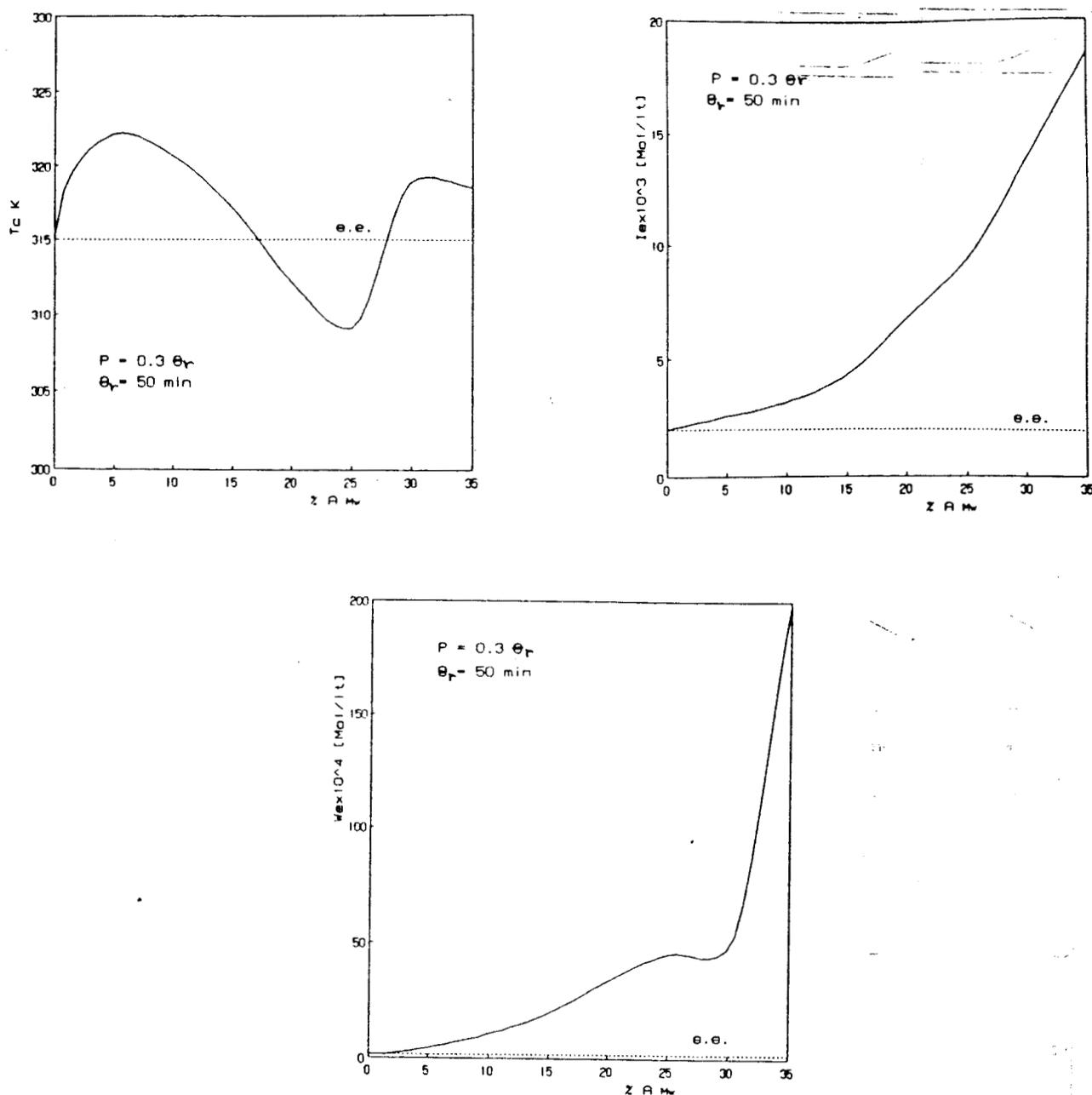


Fig. 4.16.- Promedio temporal de las variaciones de las entradas de control (Concentración del iniciador en el flujo de la alimentación, I_e ; temperatura de la chaqueta, T_c ; y concentración del agente de transferencia en el flujo de la alimentación, W_e) con respecto al porcentaje de amplitud AM_w .

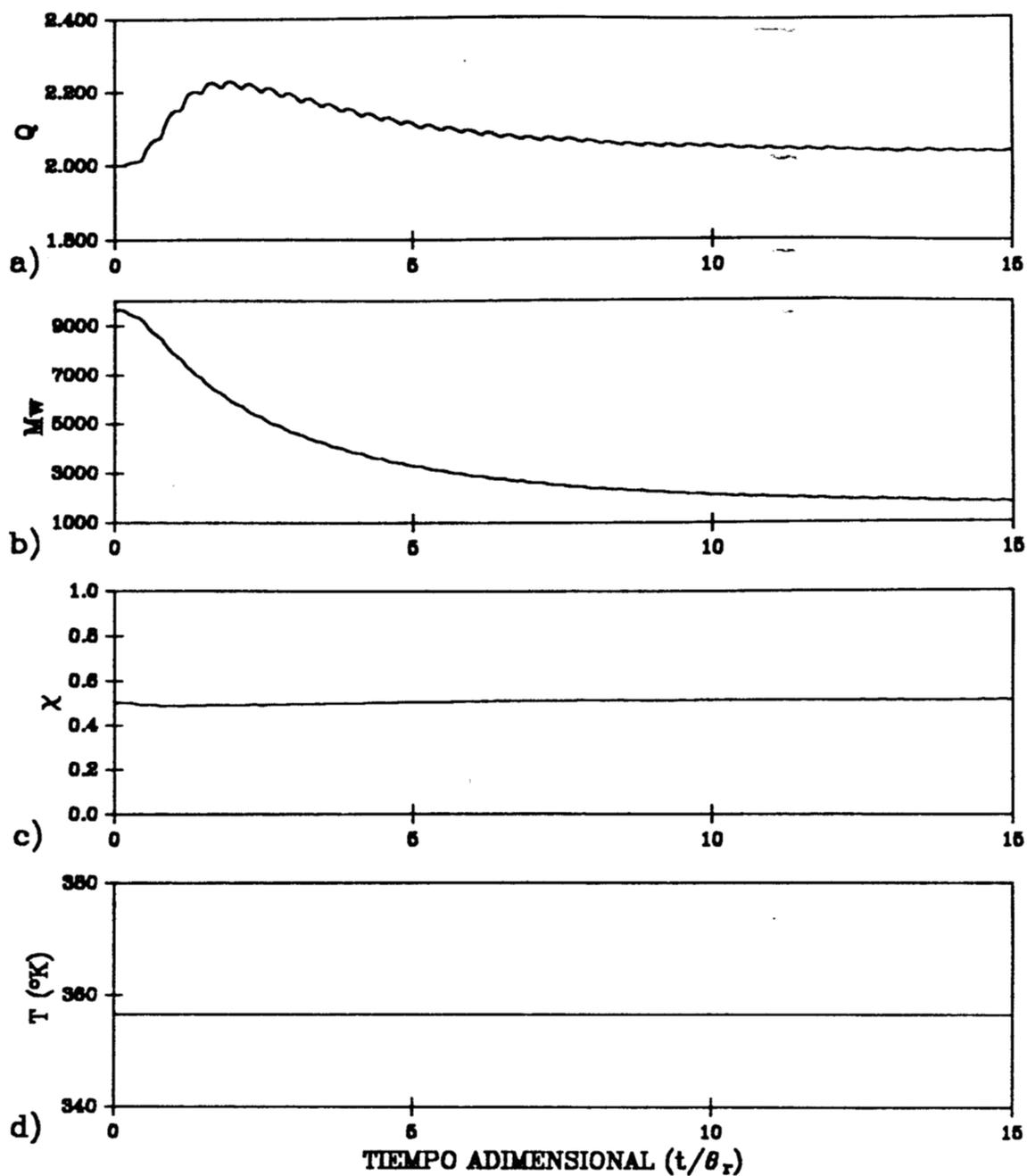


Fig. 4.17.- Desempeño de las salidas de control (Conversión, χ ; grado de polimerización promedio en peso, M_w ; y temperatura, T) y de la polidispersidad ante una amplitud, A_{M_w} , del 25% ($A_x = 2408.2$, $P = 0.36r$, $\tau = 1.56r$ y $\theta_r = 50$ min).

CONCLUSIONES

Como este trabajo está dividido en tres temas principales, el modelo dinámico, el control no lineal y la operación periódica, que aunque interconectados se manejan independientemente, las conclusiones se presentarán también en forma separada, a pesar de esto, no se perderá el propósito central de este trabajo, **EL CONTROL DE LA DISTRIBUCION DE LOS PESOS MOLECULARES.**

I.- MODELO DINAMICO

I.- Al igual que los trabajos publicados en la literatura especializada, el modelo dinámico desarrollado en el *capítulo 1* tiene tres estados estacionarios, en condiciones tanto isotérmicas como no-isotérmicas, a saber, dos estables (extinción e ignición) y uno inestable (conversión intermedia). Aunque el estado estacionario estable definido como ignición está dentro del rango de operación industrial, para la polimerización en masa, en el caso isotérmico este punto está fuera del rango de operación. Como los estado estacionarios estables no son útiles para la producción industrial, se seleccionó el estado estacionario inestable como punto nominal de operación.

II.- Es evidente que si se aumenta el tiempo de residencia (*fig. 1.2*) se puede obtener un estado estacionario estable de conversión intermedia, pero esto aumenta los costos de producción. Lo anterior estaría en contrtadicción

con uno de los propósitos de este trabajo, proponer nuevas estrategias de control para reducir los costos de producción.

III.- El suministro del agente de transferencia colapsa los tres estados estacionarios formándose un único estado estacionario, que es un atractor. Este atractor, que es indeseable, es el estado estacionario estable de extinción.

IV.- Como la conversión del monómero no se modifica significativamente por el agente de transferencia, en el rango de concentraciones donde existen tres estados estacionarios, la viscosidad y por tanto el coeficiente de transferencia de calor no son afectados sensiblemente. Esto último es una consecuencia de la fuerte dependencia, del coeficiente de transferencia de calor, con la viscosidad.

V.- Se corrobora el hecho de que el agente de transferencia sirve para modificar el peso molecular, porque el promedio de los pesos moleculares demostró ser muy sensible a los incrementos de la concentración del agente de transferencia. Sin embargo, las modificaciones en la polidispersidad no fueron significativas.

CONTROL NO LINEAL

I.- Para diversas configuraciones **ENTRADA/SALIDA**, se demuestra la existencia de un cambio de coordenadas no lineales, que llevan al sistema de polimerización, que es no lineal, a un equivalente parcialmente lineal, el que es estabilizable.

II.- Para el reactor continuo agitado donde se efectúa una homopolimerización por radicales libres se obtuvo un sistema globalmente

estable, con un comportamiento asintótico y con rechazo completo a las perturbaciones.

III.- En el análisis efectuado en este trabajo, que mezcla el control no lineal con las herramientas de la ingeniería de procesos, se concluyó que tanto las configuraciones estables de 2-entradas/2-salidas como los de 3-entradas/3-salidas satisfacen los objetivos de control. A pesar de esto, se rechazaron las configuraciones de 2-entradas/2-salidas porque no incluyen la temperatura del reactor. Desde un punto de vista práctico, seguridad y operabilidad, un ingeniero de procesos puede rechazar una estructura de control donde la temperatura no es regulada. La estructura de control elegida es:

las entradas manipuladas son la concentración del iniciador y del agente de transferencia en la alimentación y la temperatura de la chaqueta de enfriamiento; y las salidas son la conversión de monómero (productividad), la temperatura del reactor (seguridad) y el grado de polimerización promedio en peso (calidad).

IV.- Se demostró que la dinámica cero, asociada a la estructura de control seleccionada es globalmente asintóticamente estable.

V.- El sistema de control se desempeñó satisfactoriamente ante cambios simultáneos en escalón de todas sus salidas y rechazó perturbaciones senoidales simultáneas en la conversión del monómero de alimentación y la temperatura de alimentación.

VI.- Este sistema de control pudo manejar errores del 8% y mayores del -10% en la energía de activación de la tasa de propagación.

OPERACION PERIODICA

1.- Se propuso un esquema de control del tipo de **oscilación autoexcitada debida a una retroalimentación externa**. Las oscilaciones se inducieron pidiéndole al sistema efectuar un seguimiento periódico sobre sus salidas (χ ; T; $\log Mw$). Los dos primeros esquemas (seguimiento periódico sobre χ y T) reportaron cambios significativos tanto del peso molecular como de la polidispersidad (45% y 50% en la polidispersidad). Sin embargo, el primero reportó incrementos sensibles en la conversión (24%). Al igual que muchos trabajos sobre operación periódica con el esquema de control de oscilación forzada el grado de polimerización promedio en peso (Mw) disminuyó de manera significativa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Abuin, E. y Lissi, E. A., *J. Macromol. Sci.*, **65**, (1977)
- [2] Alvarez, J., Hernández, E. y Suárez, R., "Non-Linear Control of a Two-Point Three-State Polymerization Reactor", *Procc. ACC.*, Atlanta, **1**, 233-239 (1988)
- [3] Alvarez, J., Alvarez, J. y González, E., "Global Nonlinear Control of a Continuous Stirred Tank Reactor", *Chem. Eng. Sci.*, **44**, **5**, 1147-1160 (1989)
- [4] Alvarez J., Sánchez A. y Suárez, R., "Nonlinear Control of Free-Radical Polymerization Reactors", *IFAC World Congress*, VII, 240-245 (1990)
- [5] Bailey, J. E., "Influence of Mixing on the Performance of Periodic Chemical Reactors", *AIChE Journal*, **20**, **1**, 74-81 (1974)
- [6] Bailey, J. E., PERIODIC PHENOMENA. in *CHEMICAL REACTOR THEORY: A REVIEW* (Ed. por Lapidus, L. y Amundson, N.R.) Prentice-Hall, Englewood Cliff, NJ, 758 (1977)
- [7] Baillagou, P. E. y Soong, D. S., "Mayor Factor Contributing to the Nonlinear Kinetics of Free-Radical Polymerization", *Chem. Eng. Sci.*, **40**, **1**, 75-80 (1985)
- [8] Balke, S. T. y Hamielec, A. E., "Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **17**, 905-949, (1973)
- [9] Bamford, C. H., Barb, W. G., Jenkins, A. D. y Onyon, P. F., *THE KINETICS OF VINYL POLYMERIZATION BY RADICAL MACHANISMS*, Academic Press, New York, 1958
- [10] Bander man, F., "Optimierende Reaktionsführung von Polyreactionen", *Die. Angew. Makromol. Chem.*, **18**, 137 (1971)

- [11] Bard, Y., **NONLINEAR PARAMETER ESTIMATION**, New York Academic Press (1974)
- [12] Bergé, P., Pomeau, Y. y Vidal, C., **ORDER WITHIN CHAOS: TOWARD A DETERMINISTIC APPROACH TO TURBULENCE**, Jhon Wiley & Sons (1986)
- [13] Billmeyer, F. W., **Textbook of Polymer Science**, 2a. Ed., Wiley-Interscience, New York (1970)
- [14] Bondy, F. y Lippa, S., "Heat Transfer in Agitated Vessels", *Chem. Eng.*, 62-71 (Abril 4, 1983)
- [15] Brunovsky, P., "A Classification of Linear Controllable Systems", *Kybernetika (Praha)*, 3, 173-187 (1970)
- [16] Calvet, J. P. y Arkun, Y., "Feedforward Linearization of Nonlinear Systems and its Implementation Using Internal Model Control (IMC)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1822-1831 (1988)
- [17] Calvet, J. P. y Arkun, Y., "Feedforward and Feedback Linearization of Nonlinear Systems with Disturbances", *Int. J. of Contr.*, 48, 4, 1551-1559 (1988)
- [18] Cantow, M. J. R., Ed., **POLYMER FRACTIONATION**, Academic Press (1967)
- [19] Cárdenas, J. N. y O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci.*, 15, 1883 (1977)
- [20] Chiu, W. Y., Carrat, G. M. y Soong, D. S., "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization", *Macromolecules*, 16, 348-357 (1983)
- [21] Cinar, A., Deng, J., ~~Markov~~, S.M. y Shu, X., "Vibrational Control of an Exothermic Reactions in a CSTR: Theory and Experiments", *AIChE Journal*, 33, 3, 353-365 (1987)
- [22] Claybaugh, B. E., Griffin, J.R. y Watson, A. T., "Process for Broadening the Molecular Weight Distribution in Polymers", U. S. Patente No. 3 472 829 (Oct 14, 1969)
- [23] D'Azzo J.J y Houpins C.H., **LINEAR CONTROL SYSTEM ANALYSIS AND DESIGN CONVENTIONAL AND MODERN**, 3a Ed., McGraw Hill International Student Edition (1988)

- [24] Daoutidis, P., Soroush, M. y Kraus, G., "Feedforward/Feedback Control of Multivariable Nonlinear Processes", *AIChE Journal*, **36**, 10, 1471-1484 (1990)
- [25] Douglas, J. M. y Rippin, D. W., "Unsteady State Process Operation", *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 305 (1966)
- [26] Douglas, J.M., "Periodic Reactor Operation", *IEE Proc. Design. Dev.*, **6**, 1, 43- 48 (1967)
- [27] Dvornic, P. R. y Jacovic, M. S., "The Viscosity Effect on Autoacceleration of the Rate of Free Radical Polymerization", *Polymer Eng. and Sc.*, **21**, 12, 792-796 (1981)
- [28] Friis, N. y Hamielec, A. E., "Principles of Polymer Reactor Design", *McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada* (1975)
- [29] Fujisawa, T. y Kuh, E., "Some Results on the Existence and Uniqueness of Solutions of Nonlinear Networks", *IEEE TCI-11*, **6**, 501-506 (1971)
- [30] Fujita, H., Kishimoto, A. y Matsumoto, M., "Mathematical and Temperature Dependence of Diffusion Coefficients for Styrene, Polymethyl Acrylate and n-Alkyl Acetates", *Trans. Faraday Soc.*, 424-437 (1960)
- [31] Fujita, H. y Kishimoto, A., "Interpretation of Viscosity Data for Concentrated Polymer Solutions", *J. of Chem. Physics*, **34**, 1, 203-209 (1961)
- [32] González, A.M., SIMULACION DEL EFECTO DE LA INCLUSION DE UNA ANCHURA DE TRANSFERENCIA DE CADENA EN LA POLIMERIZACION EN MASA DEL METACRILATO, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Iberoamericana, México, D.F. (1988)
- [33] Hicks, J., Mohan A. y Ray, W. H., "The Optimal Control of Polymerization Reactors", *The Canadian J. of Chem. Eng.*, **47**, 190-199 (1969)
- [34] Hirschorn, R. M., "Invertibility of Multivariable Nonlinear Control Systems", *IEEE Trans. Automat. Contr.*, **AC-24**, 2, 131-136 (1979)

- [35] Henderson, L. S. y Cornejo, R. A., "Temperature Control of Continuous, Bulk Polymerization Reactors and the Influence of Viscosity", AIChE Annual Meeting, New York, November 29f (1987)
- [36] Henderson, L. S. y Cornejo, R. A., "Temperature Control of Continuous, Bulk Styrene Polymerization Reactors and the Influence of Viscosity: An Analytical Study", Ind. Eng. Chem. Res., **28**, 1644-1653 (1989)
- [37] Hernández, E., CONTROL NO LINEAL DE UN REACTOR DE POLIMERIZACION, Tesis de Maestría en Ing. Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F. (1987)
- [38] Hoo, K. A. y Kantor, J. C., "An Exothermic Continuous Stirred Tank Reactor is Feedback Equivalent to a Linear System", Chem. Eng. Commun., **37**, 1-10 (1985)
- [39] Hopkins, B., "Control of polymerization reactors", Ind. Process. Control. Proc. of AIChE Workshop, Tampa FL., 1-4 (1979)
- [40] Horn, F. J. M. y Lin, R. C., "Periodic Processes: A Variational Approach", I&EC Proc. Desgn and Dev., **6**, 1, 21-30 (1967)
- [41] Hunt, L. R., Su, R. y Meyer, G., "Global Transformation of Nonlinear Systems", IEEE Trans. on Aut. Contr., **AC-28**, 24-30 (1983)
- [42] IMSL, Manual (1985)
- [43] Jaisinghani, R. y Ray, W. H., "On the Dynamic Behaviour of a Class of Homogeneous Continuous Stirred Tank Polymerization Reactors", Chem. Eng. Sci., **36**, 1401-1410 (1981)
- [44] JICA, "Information on Group Training Course in Polymer Materials and Technology", Boletín informativo (1990)
- [45] Kern, D. Q., PROCESS HEAT TRANSFER, Cap 5, McGraw-Hill (1950)
- [46] Kenat, A. T., Kermode, R. I., Rosen, S. L., "Dinamics of a Continuous Stirred-Tank Polymerization Reactor", I&E Proc. Desgn. Dev., **6**, 3, 363-370 (1967)
- [47] Kokotovic, P. V., O'Malley, R. E. y Sannuti, P., "Singular Perturbations and Order Reduction in Control Theory. An Overview", Automatic, **12**, 123-132 (1976)

- [48] Konopnicki, D. y Kuester, J. L., *J. Macromol. Sc. Chem.*, **A8(5)**, 887 (1974)
- [49] Kulkarni, M. G. y Mashelkar, R. A., "A Unified Approach to Transport Phenomena in Polymeric Media", *I.Chem. Engng. Physics*, **34**, 2, 393-398 (1961)
- [50] Kuo, S. R., Elliot, D. L. y Tarn, T. J., "Observability of Non-Linear Systems", *Information Control*, **22**, 89-99 (1973)
- [51] Lamba, P. L. y Hudson, J. L., "Experiments on Bifurcations to Chaos in a Forced Chemical Reactor", *Chem. Eng. Sc.*, **42**, 1, 1-8 (1987)
- [52] Laurence, R. L. y Vasudevan, G., "Performance of a Polymerization Reactor in Periodic Operation", *I&EC Proc.Dev.*, **7**, 3, 427-433 (1968)
- [53] Lee, C. K. y Bailey, J.E., "Influence of Mixing on the Performance of Periodic Chemical Reactors", *AIChE Journal*, **20**, 1, 74-81 (1974)
- [54] Lee, C. K. y Horn, F. J. M. y Lin, R. C., "Periodic Processes: A Variational Approach", *I&E Proc. Desgn. Dev.*, **6**, 1, 21-30 (1967)
- [55] Marten, F. L. y Hamielec, A. E., "High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene, Part I, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **27**, 489-505 (1982)
- [56] Matsubara, M., Nishimura, Y., Watanabe, N. y Onogi, K., "Relay Feedback Periodic Control of Plate Columns", *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 5, 753-758 (1982)
- [57] Meira, G. R. y Johnson, A.F., "Molecular Weight Distribution Control in Continuous 'Living' Polymerizations Through Periodic Operation of Monomer Feed", *Polym. Eng. Sc.*, **21**, 7, 415-423 (1981)
- [58] O'Driscoll, K. F., Dionisio, J. M. y Mahabadi, H. K., *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **104**, 361 (1979). Cit.
- [59] Onogi, K. y Matsubara, M., "Structure Analysis of Periodically Controlled Chemical Processes", *Chem. Eng. Sc.*, **34**, 1009-1019 (1979)
- [60] Palomares, D., Ricaño, J. M. y Alvarez, J., "Diseño de Estructuras de Control de una Unidad Termoeléctrica de 300 MW,

- [61] Ponnuswany, S., Shah, S. L. y Kaparissides, C., "On Line Monitoring of Polymer Quality in a Batch Polymerization Reactor", *J. of Appl. Ploym. Sci.*, **32**, 3239-3253 (1986)
- [62] Ray, W.H., "Periodic Operation of Polymerization Reactors", *I&E Proc. Desgn. Dev.*, **7**, 3, 422-426 (1968)
- [63] Sanchez, A., CONTROL REGULATORIO Y SEGUIMIENTO DE TRAYECTORIAS EN UN REACTOR CONTINUO AGITADO DE POLIMERIZACION, Tesis de Maestría en Ing. Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F. (1989)
- [64] Shinskey, F. G., PROCESS CONTROL SYSTEMS, McGraw-Hill, New York (1979)
- [65] Shu, X., Rigopoulos, K y Cinar, A., "Vibrational Control of an Exothermic CSTR: Productivity Improvement By Multiple Input Oscilations", *IEEE Trans. Autom. Contl.*, **34**, 2, 193-196 (1989)
- [66] Silverman, L. M., "Inversion of Multivariable Linear Systems", *IEEE Trans. Automat. Contr.*, **AC-14**, 3, 270-276 (1969)
- [67] Sinči, D y Bailey, J.E., "Pathological Dynamic Behavior of forced Periodic Chemical Processes", *Chem. Eng. Sc.*, **32**, 281-286 (1977)
- [68] Spitz J.J., Laurence, R. L. y Chappellear, D. C., "An Experimental Study of a Polymerization Reactor in Periodic Operation", *AIChE Symp. Ser.*, **160**, 72, 86-101 (1976)
- [69] Stickler, M., Panke, D. y Hamielec, A. E., "Polymerization of Methyl Methacrylate up to High Degrees of Conversion: Experimental Investigation of the Diffusion-Controlled Polymerization", *J. of Polym. Sci.*, **22**, 2243-2253 (1984)
- [70] Su, R., "On the Linear Equivalent of Nonlinear Systems", *Syst. and Contr. Letters*, **2**, 1 48-52 (1982)
- [71] Turner, D. T., *Macromolecules*, **10**, 221 (1977)
- [72] Vidyasagar, M., "New Directions of Research in Non-Linear System Theory", *Proceedings of the IEEE*, **74**, 8, 1060-1091 (1986)

- [73] Watanabe, N., Kurimoto, H., Matsubara, M. y Onogi, K., "Periodic Control of a Continuous Stirred Tank Reactor II", Chem. Eng. Sc., 37, 5, 745-752 (1982)
- [74] Yu, F. C. L., PERIODIC OPERATION AT A NON ISOTHERMAL POLYMERIZATION REACTOR, Master's Thesis, University of Massachusetts (1969)

NOMENCLATURA

F	Función relacionada con la difusividad (Chiu <i>et al.</i> , 1984).
A_1	Factor preexponencial de la velocidad de iniciación [ln(1/min)].
A_2	Factor preexponencial de la velocidad de propagación sin gel [ln(1/min)].
A_3	Factor preexponencial de la velocidad de terminación sin gel [ln(1/min)].
A_4	Parámetro en la ec. C-10.
A_5	Parámetro en la ec. C-10.
A_{g_1}	Parámetro de la ec. 1.5.23.
A_{g_2}	Parámetro de la ec. 1.5.23.
A_{g_3}	Parámetro de la ec. 1.5.23.
A_{g_4}	Parámetro de la ec. 1.5.23.
Area	Area de transferencia de calor.
B	Parámetro relacionada con la difusividad (Chiu <i>et al.</i> , 1984)
B_1	Relación entre la entergía de activación, de la reacción de iniciación, y la constante cinética de los gases ideales.
B_2	Relación entre la entergía de activación, de la reacción de propagación sin efecto gel, y la constante cinética de los gases ideales.
B_3	Relación entre la entergía de activación, de la reacción de terminación sin efecto gel, y la constante cinética de los gases ideales.
Ba	Medida del tamaño mínimo requerido para acomodar a una molécula que se difunde.

$B\eta$	Medida del tamaño mínimo requerido por un orificio para acomodar a una molécula que se difunde.
C_2	Parámetro de la ec. 1.5.24,25.
C_3	Parámetro de la ec. 1.5.25.
C_4	Parámetro de la ec. 1.5.25.
C_p	Capacidad calorífica de la mezcla (cal/gr ^o K).
D	Difusividad del polímero.
d	Vector de perturbaciones.
D_a	Relación $Bd/B\eta$.
D_t	Diámetro del tanque [m].
f	Factor de eficiencia del iniciador.
$f(\phi_1, T)$	Fracción del volumen libre con una fracción del volumen ϕ_1 del compuesto de interés a una temperatura T.
G	Función basada en la teoría del volumen libre que está relacionada con la difusividad del monómero.
G_μ	Función basada en la teoría del volumen libre que está relacionada con la viscosidad de la mezcla polimérica.
G_w	Función basada en la teoría del volumen libre que está relacionada con la viscosidad de la mezcla polimérica.
h_1	Coefficiente interno de transferencia de calor, [cal/m ² min ^o K]
h_o	Coefficiente externo de transferencia de calor, [cal/m ² min ^o K]
I	Concentración del iniciador en el reactor.
I_e	Concentración del iniciador en el flujo de alimentación [mol/lit].
k	Conductividad térmica de la mezcla polimérica, [cal/m ^o K]
kd	Tasa de disociación, [lit/min].
kp_o	Tasa de propagación sin gel, [lit/mol-min]
kp	Tasa de propagación, [lit/mol-min].
kt_o	Tasa de terminación sin gel, [lit/mol/min].
kt	Tasa de terminación, [lit/mol-min].
L	Diámetro del agitador, [m].
M	Concentración del monómero en el reactor, [mol/lit].

M_1	Concentración del polímero inactivo de tamaño i , [mol/lit].
M^0	Concentración del monómero puro, [mol/lit]
M_1	Parámetro de la ec. 1.5.21.
M_2	Parámetro de la ec. 1.5.21.
M	Concentración del monómero en la alimentación, [mol/lit].
m	Concentración adimensional del monómero en el reactor.
me	Concentración adimensional del monómero en la alimentación.
N	Velocidad del agitador, [l/min].
P_1	Concentración del polímero activo de tamaño i , [mol/lit].
Pr	Número de aprandtl, $C_p \mu / k$.
q	Flujo volumétrico en la salida del reactor, [lit/min].
q_e	Flujo volumétrico que alimenta al reactor, [lit/min].
r_m	Radio efectivo donde se efectúan las reacciones entre macro-radicales.
t	tiempo, [min].
T	Temperatura del reactor, [$^{\circ}$ K].
T_c	Temperatura de la camisa del reactor, [$^{\circ}$ K].
T_e	Temperatura del flujo de alimentación, [$^{\circ}$ K].
T_g	Temperatura de transición vítrea, [$^{\circ}$ K].
T_w	Temperatura de la pared del reactor, [$^{\circ}$ K].
U	Coefficiente global de transferencia de calor, [$\text{cal}/\text{m}^2 \text{min}^{\circ}\text{K}$].
u	Vector de entradas manipuladas.
V	Volumen útil del reactor.
W	Concentración del agente de transferencia en el reactor [mol/lit].
We	Concentración del agente de transferencia en la alimentación, [mol/lit].
x	Vector de estados del sistema.
y	Vector de salidas del sistema.

ϵ	Factor de contracción.
$-\Delta H$	Entalpía de reacción, [cal/gr]
Θ	Parámetros de ajuste.
θ	Inversa del tiempo de residencia, [1/min].
θ_p	Tiempo característico de propagación de monómero, [min].
θ_t	Tiempo característico de terminación, [min].
μ	Viscosidad de la mezcla polimérica en el reactor, [gr/cm min].
μ_w	Viscosidad de la mezcla polimérica en la pared del reactor, [gr/cm min].
ϕ	Fracción volumétrica del monómero en el reactor (capítulo 1), funciones de la transformación no lineal (capítulo 2).
ϕ	Fracción volumétrica del monómero en el flujo de alimentación.
ρ	Densidad de la mezcla polimérica en el reactor, [gr/cm ³].
ρ_{mon}	Densidad del monómero puro, [gr/cm ³].
ρ_{pol}	Densidad del polímero puro, [gr/cm ³].

APENDICE A

PARAMETROS DEL MODELO DINAMICO

I.- PARAMETROS CINETICOS

$A_1 = 6.32 \times 10^{16}$ lt/mol	$\theta_{t3} = 637.196$ lt/mol
$A_2 = 2.95 \times 10^7$ lt/mol min	$\theta_{t4} = -17956$ °K
$A_3 = 5.88 \times 10^9$ lt/mol min	$B = 0.03$
$A_4 = 8.2479 \times 10^{-6}$ lt/mol min	$B_1 = 15430.29$ °K
$A_5 = 0.1678$	$B_2 = 2190$ °K
$\theta_{p1} = 35.110$ ln min	$B_3 = 352.8$ °K
$\theta_{p2} = -13960$ ln min	$f = 0.58$
$\theta_{t1} = 47.03$ ln min	
$\theta_{t2} = 48.85$ lt/mol	

II.- PARAMETROS DE DISEÑO

$A_{g1} = 0.74$	$L = 0.64$
$A_{g2} = 0.67$	$V = 2000$ lt
$A_{g3} = 0.33$	$q_e = 40$ lt/min
$A_{g4} = 0.14$	$C_3 = 1.6329 \times 10^{-5}$ cal/m ² min K ^{-8.6793}
$Dt = 1.2$ m	$C_4 = 3.291$
$N = 440$ 1/min	

III.- OTROS

$-\Delta H = 137.82$ cal/gr	$k = 2.768$ cal/m min K
$C_p = 0.4$ cal/gr °K	$\rho_{mon} = 0.973 - 1.164 \times 10^{-3}(T-273)$ gr/cm ³
$M_1 = 4.14 \times 10^{28}$	$\rho_{pol} = 1.2$ gr/cm ³
$M_2 = -9.6793$	$T_g = 387.17$ °K
$Da = 1.99$	

APENDICE B DESARROLLO DEL MODELO DINAMICO

A partir del modelo cinético planteado en la sección 1.3 se describen los balances de masa, para las especies reaccionantes, y de energía, que son la base para la obtención del modelo dinámico de la polimerización en radicales libres con agente de transferencia en un reactor continuo agitado.

Balance de iniciador, I;

$$\frac{d}{dt}(VI) = -Vk_d I + q_e I_e - qI \quad (B-1)$$

Balance de los radicales primarios, R;

$$\frac{d}{dt}(VR) = 2fk_d I - Vk_1 RM + q_e R_e - qR \quad (B-2)$$

Balance del Monómero, M;

$$\frac{d}{dt}(VM) = -Vk_1 RM - Vk_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - Vk_a S M + q_e M_e - qM \quad (B-3)$$

Balance del agente de transferencia, W;

$$\frac{d}{dt}(VW) = -Vk_{fm} W \sum_{n=1}^{\infty} P_n + q_e W_e - qW \quad (B-4)$$

Balance de los radicales, S';

$$\frac{d}{dt}(VS) = Vk_{fm} W \sum_{n=1}^{\infty} P_n - Vk_a S M + q_e S_e - qS \quad (B-5)$$

Balance de radicales poliméricos activos de longitud n=1;

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(VP_1) = & Vk_1 RM - Vk_p MP_1 - Vk_{fm} P_1 W + Vk_a S' M - V(k_{tc} + k_{td}) P_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n \\ & + q_e P_{1e} - qP_1 \end{aligned} \quad (B-6)$$

Balance de radicales poliméricos activos de longitud n ;

$$\frac{d}{dt}(VP_n) = V k_p M (P_{n-1} - P_n) - V k_{fm} P_n W - V(k_{tc} + k_{td}) P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n + q_e P_{ne} - q P_n \quad n \geq 2 \quad (\text{B-7})$$

Balance de Polímero inactivo de longitud n ;

$$\frac{d}{dt}(VM_n) = V k_{fm} W P_n + V k_{td} P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \frac{V}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} + q_e M_{ne} - q M_n \quad (\text{B-8})$$

Balance de energía del reactor;

$$\frac{d}{dt}(V\rho C_p T) = V(-\Delta H) k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - hA(T - T_c) + q_e \rho_e C_p T_e - q \rho C_p T \quad (\text{B-9})$$

Balance de Masa;

$$\frac{d}{dt}(\rho V) = q_e \rho_e - q \rho \quad (\text{B-10})$$

La relación densidad-conversión está definida como;

$$\rho = \frac{\rho^0}{1-\epsilon} (1 - \epsilon \frac{M}{M^0}) \quad (\text{B-11})$$

I.-SUPOSICION DE ESTADO CASI-ESTACIONARIO PARA LOS RADICALES R Y S.

Una de simplificación que es posible utilizar en el modelado de los reactores de polimerización, es la suposición de estado casi-estacionario. Es usada en la mayoría de los desarrollos cinéticos de las reacciones que involucran alguna especie intermedia altamente reactiva, (Tirrel, 1991) Esta suposición se basa en los tiempos característicos de las reacciones y su justificación puede encontrarse en la teoría de las perturbaciones singulares (Kokotovich, 1976). Bamford *et al.*, 1958, establece que, "la reacción ha avanzado tanto que, la velocidad neta de cambio de la concentración del radical intermedio es mucho menor que su su velocidad de

generación y de destrucción". Las especies altamente reactivas en este sistema son los radicales R, S y P_n .

I.I- SUPOSICION DE ESTADO CASI-ESTACIONARIO PARA EL RADICAL R.

La velocidad de cambio de los radicales R, esta dada por la ec. B-2. La suposición de estado casi-estacionario significa que:

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt}(VR) = 0 \quad (B-12)$$

es decir, el radical alcanza su concentración de equilibrio para cada valor de concentración de iniciador y monómero, antes de que ocurra un cambio significativo en estos. La ecuación B-2 se transforma entonces en:

$$0 = 2fk_d I - k_i RM + \frac{q_e}{V} R_e - \frac{q}{V} R \quad (B-13)$$

como;

$$k_i RM, k_d I \gg \left(\frac{q_e}{V} - \frac{q}{V} \right) \quad (B-14)$$

entonces;

$$2fk_d I = k_i RM \quad (B-15)$$

I.II- SUPOSICION DE ESTADO CASI-ESTACIONARIO PARA EL RADICAL S.

La velocidad de cambio de los radicales S, esta dada por la ecuación B-5, donde la suposición de estado casi-estacionario,

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt}(VS) = 0 \quad (B-16)$$

establece que:

$$0 = k_{fm} W \lambda_o - k_a S M + \frac{q_e}{V} S_e - \frac{q}{V} S \quad (\text{B-17})$$

como:

$$k_{fm} W \lambda_o, k_a S M \gg \left(\frac{q_e}{V} S_e - \frac{q}{V} S \right) \quad (\text{B-18})$$

entonces;

$$k_a S M = k_{fm} W \lambda_o \quad (\text{B-19})$$

III.-VARIACION DEL MONOMERO CON RESPECTO AL TIEMPO

Desarrollando la ecuación B-10 obtenemos;

$$\rho \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho}{dt} = q_e \rho_e - q \rho \quad (\text{B-20})$$

y derivando la ecuación B-11 con respecto al tiempo;

$$\frac{d}{dt} \rho = - \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{\rho^0}{M^0} \frac{dM}{dt} \quad (\text{B-21})$$

Sustituyendo en B-20 la densidad, B-11, y su derivada, B-21, obtenemos la ecuación de la variación del volumen con respecto a la variación de la concentración del monómero;

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\epsilon V}{M^0 (1-\epsilon M/M^0)} \frac{dM}{dt} + \left(\frac{1-\epsilon M_e/M^0}{1-\epsilon M/M^0} \right) q_e - q \quad (\text{B-22})$$

Desarrollando la ecuación del monómero B-3, sustituyendo A-22 y reorganizando, obtenemos;

$$\frac{dm}{dt} = -(1-\epsilon m)(k_p m + k_{fm} w) \lambda_o + \frac{q_e}{V} (m_e - m) \quad (\text{B-23})$$

donde $m = M/M^0$ y $w = W/M^0$.

IV.- VARIACION DEL VOLUMEN CON RESPECTO AL TIEMPO

Sustituyendo B-23 en B-22 y reordenando, obtenemos la variación del volumen con respecto al tiempo, definida como;

$$\frac{dV}{dt} = -\epsilon V(k_p m + k_{fm} w)\lambda_o + q_e - q \quad (B-24)$$

V.- VARIACION DEL INICIADOR CON RESPECTO AL TIEMPO

La tasa de la concentración de iniciador con respecto al tiempo se obtiene desarrollando la ecuación B-1, sustituyendo la variación del volumen con respecto al tiempo, ec B-22, y reorganizando;

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -k_d I - \frac{I}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{q_e}{V} I_e - \frac{q}{V} I \quad y, \\ \frac{dI}{dt} &= k_d I + \epsilon I(k_p m + k_{fm} w)\lambda_o + \frac{q_e}{V}(I_e - I) \end{aligned} \quad (B-25)$$

VI.- VARIACION DE LA TEMPERATURA DEL REACTOR CON RESPECTO AL TIEMPO

(SANCHEZ et al. 1989)

Desarrollando el balance de energía del reactor , ec. B-9;

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} + \rho C_p T \frac{dV}{dt} + VC_p T \frac{d\rho}{dt} = V(-\Delta H)k_p M\lambda_o - hA(T-T_c) + q_e \rho_e C_p T_e - q\rho C_p T \quad (B-26)$$

donde $\lambda_o = \sum_{n=1}^{\infty} P_n$. Multiplicando B-20 por $T/V\rho$, sustituyendo en la ecuación anterior y reorganizando obtenemos:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H)k_p M\lambda_o}{\rho C_p} - \frac{hA}{V\rho C_p}(T-T_c) + \frac{q_e \rho_e}{V\rho}(T_e - T) \quad (B-27)$$

VII.- VARIACION DEL AGENTE DE TRANSFERENCIA CON RESPECTO AL TIEMPO

Desarrollando la ec. B-4y sustituyendo la ec. B-16 obtenemos;

$$\frac{dW}{dt} = [\varepsilon(k_p m + k_{fm} W) - k_{fm}] W \lambda_o + \frac{q_e}{V} (W_o - W) \quad (B-28)$$

VIII.- VARIACION DE LOS POLIMEROS INACTIVOS CON RESPECTO AL TIEMPO

Desarrollando la ec. B-8, sustituyendo la B-20 y reordenando;

$$\frac{dM_n}{dt} = \varepsilon M_n (k_p m + k_{fm} W) \sum_{n=1}^{\infty} P_n + k_{fm} W P_n + k_{td} P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} + \frac{q_e}{V} (M_{ne} - M_n) \quad (B-29)$$

IX.- MOMENTOS ACTIVOS E INACTIVOS

Mediante sencillas manipulaciones algebraicas, los balances de radicales y polímeros muertos, pueden ser reescritos en términos de los momentos de las distribuciones de las cadenas activas e inactivas. Es decir:

$$\lambda_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i P_n \quad (B-30)$$

$$\mu_i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i M_n \quad (B-31)$$

donde λ_i y μ_i representan al *i-esimo* momento activo e inactivo respectivamente.

X.I.- MOMENTOS DE LAS CADENAS ACTIVAS

Si efectuamos las manipulaciones algebraicas descritas por la ec. B-30, obtenemos las expresiones para los momentos de la distribución de

cadena activas. Para esto sumamos todos los radicales poliméricos activos, representados por las ecuaciones B-6 y b-7, es decir:

Primer momento de las cadenas activas;

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left(VP_1 \right) &= V k_1 RM - V k_p MP_1 - V k_{fm} P W + V k_a SM - V k_t P \lambda_0 + q_e P_{1e} - q P_1 \\
 \frac{d}{dt} \left(VP_2 \right) &= V k_p MP_1 - V k_p MP_2 - V k_{fm} P W - V k_t P \lambda_0 + q_e P_{2e} - q P_2 \\
 &\dots \dots \dots \\
 \frac{d}{dt} \left(VP_n \right) &= V k_p MP_{n-1} - V k_p MP_n - V k_{fm} P W - V k_t P \lambda_0 + q_e P_{ne} - q P_n \\
 \frac{d}{dt} \left(V \lambda_0 \right) &= V k_1 RM - V k_{fm} \lambda_0 W + V k_a SM - V k_t \lambda_0^2 + q_e \lambda_{0e} - q \lambda_0 \quad (B-32)
 \end{aligned}$$

Segundo momento de las cadenas activas

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left(VP_1 \right) &= V k_1 RM - V k_p MP_1 - V k_{fm} P W + V k_a SM - V k_t P \lambda_0 + q_e P_{1e} - q P_1 \\
 \frac{d}{dt} \left(V2P_2 \right) &= V k_p M2P_1 - V k_p M2P_2 - V k_{fm} 2P_2 W - V k_t 2P_2 \lambda_0 + q_e 2P_{2e} - q 2P_2 \\
 &\dots \dots \dots \\
 \frac{d}{dt} \left(Vn2P_n \right) &= V k_p MnP_{n-1} - V k_p MnP_n - V k_{fm} nP_n W - V k_t nP_n \lambda_0 + q_e nP_{ne} - q nP_n \\
 \frac{d}{dt} \left(V \lambda_1 \right) &= V k_1 RM + V k_p M \lambda_0 - V k_{fm} \lambda_1 W + V k_a SM - V k_t \lambda_1 \lambda_0 + q_e \lambda_{1e} - q \lambda_1 \quad (B-33)
 \end{aligned}$$

Tercer momento de las cadenas activas

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \left(VP_1 \right) &= V k_1 RM - V k_p MP_1 - V k_{fm} P W + V k_a SM - V k_t P \lambda_0 + q_e P_{1e} - q P_1 \\
 \frac{d}{dt} \left(V2^2P_2 \right) &= V k_p M2^2P_1 - V k_p M2^2P_2 - V k_{fm} 2^2P_2 W - k_t V2^2P_2 \lambda_0 + q_e 2^2P_{2e} - q 2^2P_2 \\
 &\dots \dots \dots \\
 \frac{d}{dt} \left(Vn^2P_n \right) &= V k_p Mn^2P_{n-1} - V k_p Mn^2P_n - V k_{fm} n^2P_n W - V k_t n^2P_n \lambda_0 + q_e n^2P_{ne} - q n^2P_n \\
 \frac{d}{dt} \left(V \lambda_2 \right) &= V k_1 RM + V k_p M \lambda_0 + 2 V k_p M \lambda_1 - V k_{fm} \lambda_2 W + V k_a SM - V k_t \lambda_0 \lambda_2 + q_e \lambda_{2e} - q \lambda_2 \quad (B-34)
 \end{aligned}$$

Si aplicamos la suposición de estado casi-estacionario en los radicales activos, entonces:

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt}(V\lambda_i) = 0 \quad (i=1,2,3) \quad (\text{B-35})$$

es decir, la concentración de radicales es constante durante la reacción. Claramente esto no es cierto para $t=0$, $d(V\lambda_0)/dt=2fk_d IV$ y mientras $t \rightarrow \infty$, $d(V\lambda_0)/dt \rightarrow 0$. Sin embargo, su fundamento lo podemos encontrar en los tiempos característicos de las reacciones. Es decir, si la concentración de radicales alcanza su concentración de equilibrio para cada valor de la concentración de iniciador o agente de terminación, antes de que ocurra algún cambio significativo en la concentración de éstos, podemos usar con seguridad esta aproximación, (Tirrell, 1991). La mejor justificación para el uso de ésta aproximación es, sin duda, la buena concordancia entre los datos experimentales y las predicciones basadas en ésta suposición. Si además utilizamos la suposición de estado casi-estacionario en los radicales S y R, descrita en la sección 1, obtenemos:

$$0 = 2fk_d I - k_t \lambda_0^2 \quad (\text{B-36a})$$

$$0 = 2kf_d I + k_p M \lambda_0 - k_{fm1} \lambda_1 W + k_{fm} W \lambda_0 - k_t \lambda_1 \lambda_0 \quad (\text{B-36b})$$

$$0 = V k_p M \lambda_0 + 2V k_p M \lambda_1 + V 2f k_d I - V k_{fm2} \lambda_2 W + V k_{fm} W \lambda_0 - V k_t \lambda_0 \lambda_2 \quad (\text{B-36c})$$

si rearrreglamos, entonces:

$$\lambda_0 = \left(\frac{2fk_d I}{k_t} \right)^{1/2} \quad (\text{B-37a})$$

$$\lambda_1 = \frac{2fk_d I + (k_p M + WR_{fm}) \lambda_0}{k_{fm} W + k_t \lambda_0} \quad (\text{B-37b})$$

$$\lambda_2 = \left(1 + \frac{2k_p M}{k_{fm} W + k_t \lambda_0} \right) \lambda_1 \quad (\text{B-37c})$$

donde $k_{fm} = k_{fm} k_p$. Sustituyendo en la ec B-37a la constante de terminación, $kt = [k_t^{-1} + \theta G \lambda_o]^{-1}$, el primer momento activo se transforma en:

$$\lambda_o = \lambda_g + \left(\lambda_g^2 + \left(\frac{2fk_d I}{k_t o} \right) \right)^{1/2} \quad (B-38)$$

donde $\lambda_g = f k_d I \theta E$.

X.II.- MOMENTOS DE LAS CADENAS INACTIVAS.

Mediante un procedimiento similar al utilizado en la sección anterior se obtienen los momentos de las cadenas inactivas. En este caso no se utiliza la suposición de estado casi-estacionario en las cadenas inactivas pero si, en los radicales S y R. Colapsando el conjunto de ecuaciones que representan a las cadenas inactivas, ec. B-8 y empleando la expresión B-30, obtenemos:

Momento cero

$$\frac{d}{dt} \mu_o = \varepsilon (k_p m + k_{fm} w) \lambda_o \mu_o + k_{fm} W \lambda_c + (k_{td} + \frac{1}{2} k_{tc}) \lambda_o^2 + \frac{q_e}{V} (\mu_{oe} - \mu_o) \quad (B-39a)$$

Primer momento;

$$\frac{d}{dt} \mu_1 = \varepsilon (k_p m + k_{fm} w) \lambda_o \mu_1 + k_{fm} W \lambda_1 + (k_{td} + k_{tc}) \lambda_o \lambda_1 + \frac{q_e}{V} (\mu_{1e} - \mu_1) \quad (B-39b)$$

Segundo Momento;

$$\frac{d}{dt} \mu_2 = \varepsilon (k_p m + k_{fm} w) \lambda_o \mu_2 + k_{fm} W \lambda_2 + k_{td} \lambda_o \lambda_2 + k_{tc} (\lambda_o \lambda_2 + \lambda_1^2) + \frac{q_e}{V} (\mu_{2e} - \mu_2) \quad (B-39c)$$

APENDICE C

RELACIONES FUNDAMENTALES

$$\theta = \frac{q_e}{V} \quad (C-1)$$

$$m = \frac{M}{M^o} \quad (C-2)$$

$$m_e = \frac{M_e}{M^o} \quad (C-3)$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H)M^o}{\rho C_p} \quad (C-4)$$

$$\gamma = \frac{UA}{V\rho C_p} \quad (C-5)$$

$$\rho = \frac{\rho^o(1-\varepsilon m)}{1-\varepsilon} \quad (C-6)$$

$$\Omega(I, m, T, W) = k p \lambda_o \quad (C-7)$$

$$\delta(m, W) = (m + k f m_o \frac{W}{M^o}) \quad (C-8)$$

$$k f m = k f m_o k p \quad (C-9)$$

$$A(T) = A_4 (T - T_g)^2 + A_5 \quad (C-10)$$

$$\theta_p = \exp(\theta_{p1} - \theta_{p2}/T) \quad (C-11)$$

$$\theta_t = \exp(\theta_{t1} - \theta_{t2} I - \theta_{t3} W - \theta_{t4}/T) \quad (C-12)$$

$$k d = A_1 \exp\left(\frac{-B_1}{T}\right) \quad (C-13)$$

$$k p_o = A_2 \exp\left(\frac{-B_2}{T}\right) \quad (C-14)$$

$$k t_o = A_3 \exp\left(\frac{-B_3}{T}\right) \quad (C-15)$$

$$G = \exp\left(\frac{2.3m}{A(T)+Bm}\right) \quad (C-16)$$

$$G_{\mu} = \exp\left(\frac{-2.3mD_{\mu}A_{\mu}5}{A(T)+Bm}\right) \quad (C-18)$$

$$G_w = \exp\left(\frac{-2.3mD_wA_w5}{A(T_c)+Bm}\right) \quad (C-19)$$

$$k_p = [k_{p_o}^{-1} + \theta_p G \lambda_o]^{-1} \quad (C-20)$$

$$k_t = [k_{t_o}^{-1} + \theta_t G \lambda_o]^{-1} \quad (C-21)$$

$$M_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (C-22)$$

$$Q = \frac{\mu_o \mu_2}{\mu_o^2} \quad (C-23)$$

$$U = C_3 (T-273)^{c_4} (1-\epsilon\phi)^{A_{\epsilon}^2} G_{\mu} G_w \quad (C-24)$$

$$\text{Area} = 1.130973 + (4/1200)V \quad (C-25)$$

APENDICE D

RELACIONES DE LA SECCION

3.5.3

1.- La derivada del primero momento activo con respecto al iniciador es positiva y esta dada por (Alvarez *et al.*, 1990):

$$\frac{\partial}{\partial I} \lambda_0 = \frac{\frac{fkd}{kt_0} + fkdE\lambda_0 \theta_t(1-\theta_{t2}I)}{\lambda_0 - fkdIE\theta_t} > 0 \quad (D-1)$$

sabemos (apéndice C) que:

$$\lambda_0 = fkdI\theta_tE + \sqrt{(fkdI\theta_tE)^2 + 2fkdI/kt_0} \quad (D-2a)$$

$$\frac{1}{kp} = \frac{1}{kp_0} + \theta_p E \lambda_0 \quad (D-2b)$$

sustituyendo las expresiones anteriores en la ec. D-1 y reorganizando, obtenemos :

$$\frac{\partial}{\partial I} \lambda_0 = \frac{1 + \theta_{t2} \left(\frac{kt}{kt_0} - 1 \right) I}{\sqrt{(fkdI\theta_tE)^2 + 2fkdI/kt_0}} \quad (D-3)$$

Alvarez *et al.*, (1990) probaron que:

$$0 < \frac{\partial}{\partial I} \lambda_0 < \infty \quad (D-4)$$

para que esto se cumpla es necesario que:

$$0 < 1 + \theta_{t2} \left(\frac{kt}{kt_0} - 1 \right) I < \infty \quad (D-5)$$

es decir:

$$0 \leq I < \frac{1}{\theta_{t2} \left(1 - \frac{kt}{kto}\right)} \quad (D-6)$$

y demostraron que los valores que puede tomar I, están dentro de la zona de operabilidad del reactor.

II.- La derivada del primero momento activo con respecto al agente de transferencia es negativa y esta expresada por:

$$\frac{\partial}{\partial W} \lambda_o = - \frac{fk d I E \theta_{t3} \lambda_o}{\lambda_o - fk d I E \theta_t} = - \frac{fk d I E \theta_{t3} \lambda_o}{\sqrt{(fk d I \theta_t E)^2 + 2fk d I / k t o}} < 0 \quad (D-7)$$

III.- La relación entre las derivadas con respecto al agente de transferencia y el iniciador del primer momento inactivo, esta dada por:

$$\frac{\frac{\partial}{\partial W} \lambda_o}{\frac{\partial}{\partial I} \lambda_o} = \frac{I \theta_{t3} \left(\frac{kt}{kto} - 1\right)}{1 + \theta_{t2} I \left(\frac{kt}{kto} - 1\right)} \leq 0 \quad (D-8a)$$

$$\frac{10^{-3} 10^2 (10^{-1} - 1)}{1 + 10^1 10^{-3} (10^{-1} - 1)} \sim 10^{-1} \quad (D-8b)$$

como $kt/kto \leq 1$, la relación anterior es menor o igual a cero para:

$$0 \leq I < \frac{1}{\theta_{t2} \left(1 - \frac{kt}{kto}\right)} \quad (D-9)$$

definimos:

$$\frac{\partial}{\partial W} \lambda_o = \theta \frac{\partial}{\partial I} \lambda_o \quad (D-10)$$

donde $\theta \leq 0$.

IV.- Los momentos (segundo y tercero) de las cadenas poliméricas activas e inactivas están definidas por:

$$\lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i P_i \quad (D-11a)$$

$$\lambda_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P_i \quad (D-11b)$$

$$\mu_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i M_i \quad (D-11c)$$

$$\mu_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 M_i \quad (D-11d)$$

resulta evidente que:

$$\lambda_2 - \lambda_1 > 0 \quad (D-12a)$$

$$\mu_2 - \mu_1 > 0 \quad (D-12b)$$

y que:

$$\frac{\partial}{\partial I} \lambda_2 - \frac{\partial}{\partial I} \lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \frac{\partial}{\partial I} P_i - \sum_{i=1}^{\infty} i \frac{\partial}{\partial I} P_i > 0 \quad (D-13a)$$

$$\frac{\partial}{\partial W} \lambda_2 - \frac{\partial}{\partial W} \lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \frac{\partial}{\partial W} P_i - \sum_{i=1}^{\infty} i \frac{\partial}{\partial W} P_i < 0 \quad (D-13b)$$

V.- La derivada de $\Omega(I, m, T, W)$ y $\delta(m, W)$ con respecto al iniciador y al agente de transferencia esta definida por:

$$\frac{\partial}{\partial I} \Omega = \frac{k p^2}{k p_0} \frac{\partial}{\partial I} \lambda_0 > 0 \quad (D-14a)$$

$$\frac{\partial}{\partial W} \Omega = \frac{k p^2}{k p_0} \frac{\partial}{\partial W} \lambda_0 < 0 \quad (D-14b)$$

$$\frac{\partial}{\partial W} \delta = \frac{k f m_0}{M_0} > 0 \quad (D-14c)$$