

034000

CONTROL REGULATORIO Y SEGUIMIENTO DE TRAYECTORIAS

EN UN REACTOR CONTINUO AGITADO

DE POLIMERIZACION

TESIS QUE PRESENTA

ARTURO DEL SAGRADO CORAZON SANGHEZ CARMONA

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

868 T.  
JAM-1  
11/11/89

U. A. M. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SINODALES:

DR. JESUS ALVAREZ CALDERON, PRESIDENTE

M. C. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ, SECRETARIO

DR. RODOLFO SUAREZ CORTES, VOCAL

ING. ENRIQUE SOLIS CANEDO, VOCAL

MEXICO, D.F., 7 DE DICIEMBRE DE 1989

034000

Agradezco al Dr. Jesús Alvarez Calderón por su trabajo de asesoría que hizo posible esta tesis.

También, a todo el personal del area de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitanta-Iztapalapa, por el favorable ambiente de trabajo.

Por último, muy especialmente a José Alvarez Ramirez por las conversaciones sostenidas a lo largo de la elaboración de este trabajo.

**CONTROL REGULATORIO Y SEGUIMIENTO DE TRAYECTORIAS  
EN UN REACTOR CONTINUO AGITADO  
DE POLIMERIZACION**

**TESIS QUE PRESENTA**

**ARTURO DEL SGDO. CORAZON SANCHEZ CARMONA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA**

**AREA DE INGENIERIA QUIMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESOS E HIDRAULICA  
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**MEXICO, D.F., 1989**

## INDICE

	página
<b>INTRODUCCION</b>	2
<b>CAPITULO 1.- MOTIVACIONES Y RESUMEN DEL TRABAJO</b>	
1.1.- El Problema	6
1.2.- Objetivos del Presente Trabajo	8
1.3.- Resumen de lo realizado	8
<b>CAPITULO 2.- EL MODELO MATEMATICO</b>	
2.1.- Introducción	17
2.2.- Revisión Bibliográfica	18
2.2.1.- Modelos matemáticos para la polimeri- zación en masa por radicales libres.	18
2.2.2.- Comportamiento dinámico y análisis de estabilidad en reactores de polimeri- zación tipo tanque agitado en ope- ración continua.	23
2.3.- El Mecanismo Cinético	28
2.4.- Expresiones para El Modelo del RTCA (Caso General)	29
2.5.- Relaciones Básicas utilizadas en El Modelo	32

2.5.1.- Expresiones para las constantes cinéticas de las tasas de reacción para la propagación y la terminación con un fuerte efecto gel	33
2.5.2.- Expresión para la viscosidad	35
2.5.3.- El coeficiente de transferencia de calor	36
2.6.- El Comportamiento del Reactor	37
2.6.1.- Comportamiento del reactor en estado estacionario	38
2.6.2.- Comportamiento dinámico del reactor	40
<b>CAPITULO 3.- EL ESQUEMA DE CONTROL</b>	
3.1.- Introducción	46
3.2.- Revisión Bibliográfica	46
3.3.- Desarrollo de Las Expresiones de Control para El SNL	51
3.3.1.- La transformacion a la Forma Canónica de Brunovsky	51
3.3.2.- Determinación de los índices de Kronecker	51
3.3.3.- Construcción de la transformación	59
3.3.4.- Expresiones para las leyes de control en el SNL	62
3.3.5.- El SNL a lazo cerrado	63
3.4.- Desarrollo de Las Expresiones de Control para El Sistema Linealizado.	65
3.4.1.- Construcción del modelo linealizado	65
3.4.2.- Construcción de la transformación	66
3.4.3.- Desarrollo de las leyes de control para el SL	69
3.4.4.- El SL a lazo cerrado	70
3.5.- Sintonizado del Los Controles	71

## **CAPITULO 4.- RESULTADOS PARA REGULACION Y SEGUIMIENTO**

4.1.- Introducción	78
4.2.- Resultados para Regulación	78
4.2.1.- Cambio de los estados iniciales	81
4.2.2.- Cambio en los estados de referencia	85
4.2.3.- Variación en los parámetros	89
4.2.3.1.- Variación en la entalpía de reacción	89
4.2.3.2.- Variación en la energía de activación en la reacción de propagación a condiciones de referencia	90
4.2.3.3.- Variaciones en el tiempo caracte- rístico de difusión del monómero	92
4.2.4.- Efecto del modo de integral	94
4.2.5.- Perturbaciones en la entrada	95
4.2.5.1.- Cambios al escalón	95
4.2.5.2.- Perturbaciones sinusoidales	101
4.3.- Resultados para Seguimiento	106
4.3.1.- Seguimiento de una onda sinusoidal como referencia para la conversión	106

## **CAPITULO 5.- EL CONTROL DE ESTRUCTURA VARIABLE**

5.1.- Introducción	112
5.2.- El Control de Estructura Variable (CEV)	112
5.3.- El Desarrollo del Control Equivalente y Selección de La Superficie de Deslizamiento	114
5.4.- El Desempeño del CEV	118

<b>CONCLUSIONES</b>	<b>123</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>131</b>
<b>APENDICE I.- NOMENCLATURA</b>	<b>135</b>
<b>APENDICE II.- LISTA DE PARAMETROS DEL MODELO MATEMATICO</b>	<b>141</b>
<b>APENDICE III.- DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DEL MODELO Y SUMARIO DE FUNCIONALIDADES UTILIZADAS</b>	<b>143</b>

## INTRODUCCION



## INTRODUCCION

En los últimos años la teoría de control de sistemas no lineales ha recibido mucha atención logrando con esto un avance sustancial. También los sistemas de cómputo a alta velocidad de aplicación específica, así como la instrumentación de alto rendimiento, para medición en línea o fuera de línea han captado mucho interés generándose equipo que permite realizar mediciones de alta calidad ya sea directa o indirectamente.

Esto ha permitido diseñar esquemas de control para problemas que tradicionalmente se consideraban difíciles o a veces hasta irresolubles. Los procesos químicos son un ejemplo claro, pues estos en su mayoría, son descritos por modelos matemáticos no lineales en los que el diseño de los controles se realizaba simplificando los modelos de manera tal que fuera posible aplicar técnicas sencillas de control. Pero un porcentaje considerable de procesos (alrededor del 20%<sup>(48)</sup> en la actualidad) requieren de técnicas complejas de control para su buen funcionamiento.

Un ejemplo de lo anterior es el problema que en este trabajo se ataca y que consiste en el control regulatorio y seguimiento de trayectorias en un reactor tanque continuo agitado de polimerización en masa. Para este tipo de reactores, considerados como procesos altamente no lineales, debido a su complejidad, no existen técnicas establecidas de diseño para esquemas de control que permitan garantizar su buen funcionamiento. Aquí se presentan técnicas no lineales que permitan determinar procedimientos de diseño adecuados para el control de estos reactores y que garanticen su correcta operación.

Este trabajo está compuesto de 5 capítulos y una sección de conclusiones. Cada capítulo trata un tema específico que en conjunto cubren todos los aspectos necesarios para la resolución del problema que se plantea. El contenido de los capítulos es el siguiente:

En el capítulo 1, la primera parte consiste en una descripción del problema que se ataca así como las motivaciones existentes para resolverlo. Una vez ubicado y delimitado el problema, se plantean los objetivos a cumplir

en el presente trabajo. En la última parte de este capítulo se presenta de manera muy concisa el contenido de los capítulos siguientes, con la finalidad de dar una visión global de los alcances y profundidad del trabajo.

En el capítulo 2 se presenta el modelo matemático que se utiliza para describir el proceso bajo estudio. Primero se hace una revisión bibliográfica sobre el modelado de la polimerización en masa, análisis de estabilidad y comportamiento dinámico de reactores tipo tanque continuamente agitados de polimerización. Aparte de los artículos que se comentan exclusivamente referidos a reacciones de polimerización en masa, se incluyen algunos más que se consideran importantes para dar una idea global del estado del arte. A continuación, se hace el planteamiento del mecanismo cinético y se desarrollan las ecuaciones de los balances de materia y energía, así como de otras relaciones fundamentales requeridas que conforman el modelo.

Por último, se presentan los resultados obtenidos al resolver el modelo en estado estacionario y dinámico a lazo abierto, tanto en condiciones isotérmicas como no isotérmicas.

En el capítulo 3 se describe la técnica no lineal a utilizar y se desarrollan los esquemas de control basados en esta técnica. En la primera parte se realiza una revisión bibliográfica de los antecedentes teóricos de la técnica utilizada y de algunas aplicaciones de ésta. A continuación se plantea la estructura de la transformación que mapea el sistema no lineal al lineal equivalente y se construye ésta, así como las expresiones de los controles en el sistema no lineal.

Posteriormente, con la finalidad de comparar el desempeño de los controles obtenidos, con controles equivalentes lineales, el sistema original se linealiza por medio de series de Taylor y a partir de éste, siguiendo el mismo procedimiento que para el sistema no lineal, se encuentra la transformación para el sistema linealizado y se construyen las expresiones de los controles correspondientes.

Por último, los controles obtenidos se sintonizan en el espacio lineal equivalente por medio de técnicas tradicionales.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de las simulaciones realizadas para control regulatorio y seguimiento de trayectorias para el reactor utilizando los controles desarrollados en el capítulo anterior. Se

simuló un espectro de casos de manera tal que se cubriera la mayoría de las situaciones posibles de operación y así poder caracterizar el comportamiento de los controles en un intervalo tal que cubra la zona de operación práctica del reactor. Los resultados se consideran como muy buenos. Los controles no lineales desarrollados mostraron en general un mejor desempeño que los lineales pero se presentaron situaciones en las que los estos fallaron al realizar su función debido a causas no consideradas dentro del cuerpo teórico utilizado.

En el capítulo 5 se presenta una solución para los casos en que los controles no lineales desarrollados en el capítulo 3 no lograron estabilizar el sistema. En éste se desarrollan expresiones para controles de estructura variable que es una técnica cuya teoría ha recibido un gran impulso en los últimos años y se utilizan cuando se desea un alto desempeño dinámico y gran robustez para los controles. Estos logran estabilizar el sistema en algunos de los casos que los controles anteriores fallan.

Por último, se presenta una sección en donde se exponen las conclusiones y se hacen comentarios para futuras líneas de investigación sobre este tema.

**CAPITULO 1**  
**MOTIVACIONES Y RESUMEN**

## CAPITULO 1

### MOTIVACIONES Y RESUMEN

#### *1.1. - EL Problema.*

Tradicionalmente la polimerización en masa por radicales libres se ha realizado en procesos más o menos complicados debido a las dificultades asociadas con los polímeros que se fabrican. Sus reacciones son altamente exotérmicas, presentan problemas difusionales a conversiones intermedias y elevadas así como cambios drásticos en sus propiedades físicas (viscosidad principalmente), lo que genera problemas de transferencia de calor y provoca con mucha facilidad disparos térmicos en los reactores utilizados en estos procesos.

Por otro lado, la necesidad de cumplir con especificaciones estrictas del polímero producido para lograr las características físicas demandadas en un mercado muy competitivo y actualmente a la alza, hace que estos procesos sean considerados como problemas difíciles de control. Generalmente, las dos variables a las que tiene acceso el ingeniero de procesos para controlar las características del producto son la Distribución de Pesos Moleculares (DPM) y la Polidispersidad, pero antes de pensar en manipular estas dos variables, tiene que garantizar que el proceso es operable y estabilizable bajo ciertas condiciones. Para esto es necesario controlar tanto la temperatura como la conversión en el proceso.

El presente trabajo trata el control de la polimerización en masa por radicales libres del Metilmetacrilato (MMA) en reactores tipo tanque continuamente agitados (RTCA) operados a volumen constante, en una primera fase: garantizar la operabilidad y estabilización del reactor controlando temperatura y conversión por medio de la manipulación de la adición de iniciador y la tasa de extracción de calor. Se seleccionó como ejemplo de trabajo este monómero ya que presenta un marcado efecto gel y un gran aumento de viscosidad a medida que se incrementa la conversión, lo que genera problemas considerables en la transferencia de calor y hace el proceso altamente sensible. El modelo que describe este proceso es altamente no

lineal y presenta múltiples estados estacionarios que, dependiendo de las condiciones de operación, pueden ser uno o tres: si es uno, es estable y si son tres, uno es estable de baja conversión y baja temperatura que no tiene interés desde el punto de vista económico por su baja productividad, otro es estable de alta conversión y alta temperatura que puede considerarse como un estado catastrófico en la operación del reactor ya que el polímero alcanza viscosidades tales que se puede considerar como un sólido, y el último que es un estado estacionario no estable de conversión y temperatura intermedia que económicamente resulta el más atractivo para la operación del reactor.

Por otro lado, existen consideraciones económicas que atraen la atención sobre la producción de este polímero. El mercado de resinas acrílicas en México presenta una tendencia a la alza<sup>(1)</sup>. En la década de los setentas, México tenía que importar tanto MMA como Polimetilmetacrilato (PMMA) para satisfacer su mercado interno. Debido a la gran demanda de estos productos, en la segunda mitad de esa década se realizó una expansión en la capacidad productiva instalada de MMA y en 1981 se logró satisfacer la demanda interna de este monómero con una producción de 10,500 ton/año y con un consumo de 8,000 ton/año. Con respecto al PMMA, en ese mismo año (1981), el consumo era de 8,500 ton y aún había necesidad de importar 2,000 ton.

El mercado de estos productos continuó con su tendencia positiva y en 1985, México logró una producción de 22,500 ton/año de MMA, con un consumo de 13,500 ton/año. El resto (40% de la producción) se exportó. Por su parte, la demanda interna de PMMA también se satisfiso con una producción de 13,000 ton/año y un consumo de 10,000 ton/año. El resto también se exportó.

Actualmente, la tendencia es positiva lo que augura un desarrollo continuado en la capacidad productiva en México.

Para controlar este tipo de reactores (sistemas no lineales) no existen técnicas establecidas adecuadas y el utilizar elementos no lineales tradicionales resulta muy difícil. La selección y diseño de estos últimos depende en mucho de la experiencia del ingeniero de control en el tratamiento de este tipo de problemas<sup>(2)</sup>.

Por lo tanto, aunque desde el punto de vista de diseño los RTCA son una de las alternativas más económicas y sencillas, son poco usados en estos procesos y cuando se usan, se hace en condiciones de baja productividad.

En la década de los 80's la teoría de control de sistemas no lineales mostró un gran avance de forma tal que actualmente se cuenta con un cuerpo teórico, que aunque no es completo, permite aplicar técnicas no lineales para el diseño de esquemas de control de sistemas complejos como el caso que nos ocupa. Por otro lado, ya existe la instrumentación adecuada para medir las variables (ya sea directa o indirectamente) de estado necesarias en este proceso y ha sido utilizada con gran éxito<sup>(3)</sup>.

### *1.2. - Objetivos del Presente Trabajo.*

Ya que la infraestructura teórica está dada para plantear esquemas de control que en el futuro motiven su aplicación práctica, en este trabajo se pretende lo siguiente:

a) Establecer procedimientos de diseño para esquemas de control adecuados a los RTCA de polimerización en masa utilizando técnicas de control moderno.

b) Comparar estos esquemas con sus equivalentes lineales, ambos sintonizados por técnicas de control tradicional.

c) Realizar pruebas para evaluar el comportamiento y robustez de los esquemas propuestos para las situaciones más comunes que se dan en la operación de estos sistemas:

- cambios en estados iniciales de operación.
- cambios en estados de referencia.
- errores en los parámetros del modelo.
- respuestas a perturbaciones en la entrada.

### *1.3. - Resumen de lo Realizado.*

En esta sección se desarrolla de manera breve el contenido de cada uno de los capítulos siguientes. Esto se hace con la finalidad de dar una visión global del trabajo realizado así como de sus alcances y resultados.

El control de reactores continuos de polimerización se considera un problema al que todavía no se le ha dado una respuesta satisfactoria. Aunque los resultados del presente trabajo se pueden considerar muy buenos en lo que

respecta a la operabilidad y estabilización de estos reactores con la estructura de control planteada, es necesario garantizar que es posible controlar tanto la DPM como la polidispersidad. Esto último aún se encuentra sin respuesta.

Para realizar el planteamiento y análisis de esquemas de control para RTCA's de polimerización de MMA en masa por radicales libres, el primer paso fue contar con un modelo matemático adecuado de este proceso.

La literatura publicada sobre el modelado matemático de la polimerización por radicales libres es extensa. La gran mayoría de los trabajos atacan el problema de la predicción de la conversión y la DPM.

Como resultado de estos trabajos, se puede afirmar que ya se cuentan con modelos que predicen muy bien la conversión en estos sistemas poliméricos mientras que la predicción de la DPM es buena sólo en algunos casos.

Dentro de los modelos más conocidos se encuentra el desarrollado por Balke y Hamielec<sup>(4)</sup> que es un modelo semiempírico basado en la Teoría de Volumen Libre (TVL) y corroborado con datos experimentales para la DPM, instantánea y acumulada, así como para la conversión, obtenidos por los mismos autores. Las ecuaciones del modelo se plantean para dos etapas en la polimerización: la primera, desde conversión cero hasta conversiones relativamente altas (40%) donde se considera que los efectos difusivos son mínimos; y la segunda, en donde se incluyen funcionalidades para la tasa de polimerización que sí toman en cuenta dichos efectos difusivos. Las predicciones realizadas por este modelo se consideran bastante buenas.

Posteriormente, Marten y Hamielec<sup>(5)</sup>, basándose en el modelo anterior y en la TVL desarrollaron expresiones para las tasas de reacción de propagación y terminación en función de la conversión, temperatura y DPM para las que se plantearon tres intervalos en donde los parámetros de estas expresiones cambian para generar buenos resultados en el cálculo de la conversión y la DPM. El modelo fue corroborado con datos experimentales de diversas fuentes.

Stickler et al.<sup>(6)</sup> retomaron los trabajos anteriores y lograron plantear un modelo mejor fundamentado que no incluye ni expresiones ni parámetros a variar según el intervalo de conversión. La implementación de este modelo es bastante laboriosa y se requiere de cálculos *a priori* sobre el mismo comportamiento de la polimerización para poder estimar parámetros necesarios.

Un modelo muy detallado en cada uno de los mecanismos de iniciación, propagación y terminación es el elaborado por Arai y Saito<sup>(7)</sup>. Este requiere



de una gran cantidad de parámetros (11). Los resultados obtenidos para la conversión y peso molecular promedio en peso y en número fueron comparados contra datos experimentales obtenidos por ellos mismos y otros publicados en la literatura.

Otro modelo de menor importancia es el desarrollado por Brooks<sup>(8)</sup>. Este modelo se plantea para situaciones de "baja conversión" y el autor afirma que es necesario que se modifique para situaciones de "muy alta viscosidad". Los resultados obtenidos (se presenta sólo una gráfica para la DPM) no son buenos comparados con los experimentales.

El último modelo a comentar y es el que se utiliza en este trabajo, es el elaborado por Chiu et al.<sup>(9)</sup>. Se eligió este modelo ya que las expresiones de las constantes cinéticas están solidamente fundamentadas por la TVL y dependen sólo de los estados del sistema ( $I$ ,  $\chi$ ,  $T$ ). El modelo cuenta con 4 parámetros a ajustar. Las expresiones cinéticas obtenidas así como los parámetros son únicos para todo el intervalo de conversión.

Este modelo predice muy bien los resultados experimentales para la conversión y aceptablemente los de DPM.

La manera como se utilizaron los conceptos de la TVL para desarrollar las expresiones cinéticas del modelo ( $k_p$  y  $k_t$ ) que se ven afectadas por limitaciones difusionales, permiten incorporar con la misma metodología la dependencia de la viscosidad con respecto a la conversión y la temperatura para, de esta manera, lograr un modelo en donde el tratamiento resulta unificado.

En lo que respecta al análisis del comportamiento (en estado estacionario y dinámico) y de estabilidad para los RTCA en general y particularizados a polimerización, existe una gran cantidad de trabajos publicados. En 1961, Liu y Amundson<sup>(10)</sup> presentaron un estudio de estabilidad para un RTCA con una homopolimerización por adición sin tomar en cuenta efectos difusionales. En éste, por medio de diagramas de Van-Heerden, encontraron uno o tres estados estacionarios (si es sólo uno, este es estable; en caso contrario, dos son estable y uno inestable). El análisis de estabilidad se realizó linealizando el modelo y caracterizando las raíces por medio del criterio de Routh-Hurwitz.

Un trabajo muy interesante es el realizado por Uppal et al.<sup>(11)</sup> para un RTCA con una reacción de primer orden irreversible y exotérmica. En éste también se encontraron uno o tres estados estacionarios y se clasificaron hasta en 17 tipos los comportamientos dinámicos del reactor.

Este último trabajo fue particularizado a reactores de polimerización por Jaisinghani y Ray<sup>(12)</sup> utilizando como ejemplo la homopolimerización en masa del MMA y del Estireno (ST). Se encontró que estos sistemas también presentan uno o tres estados estacionarios según las condiciones de operación pudiendo generar un ciclo límite inestable en el estado estacionario de alta conversión-alta temperatura cuando éste ocurre.

Schmidt y Ray<sup>(13)</sup> realizaron un estudio experimental en este tipo de sistemas de polimerización en solución demostrando la existencia de multiplicidad de estados. Badder y Brooks<sup>(14)</sup> y Brooks y Raman<sup>(15)</sup> también corroboraron la existencia de múltiples estados estacionarios pero en reactores de polimerización en emulsión.

Otro trabajo interesante es el realizado por Henderson<sup>(16)</sup> en donde determina la existencia de múltiples estados estacionarios para reactores de polimerización en masa tanto industriales como a nivel planta piloto. El estudio se hizo en estado estacionario utilizando un modelo bastante realista que incluye la variación de la viscosidad en función de la conversión y de la temperatura, la adición de energía por parte del sistema de agitación y la variación del coeficiente de transferencia global de calor con la conversión de la mezcla polimérica.

Tomando como antecedente estas evidencias, al hacer el análisis de la reacción de polimerización del MMA en un RTCA en el presente trabajo, se encontraron tres estados estacionarios (dos estables y uno inestable). Tanto estos resultados, como las trayectorias generadas al resolver el sistema dinámico, concuerdan en su comportamiento cualitativo con los resultados ya publicados.

En lo que respecta al desarrollo de los esquemas de control para el RTCA, las herramientas matemáticas utilizadas se sustentaron en las publicaciones realizadas, principalmente en los últimos diez años, sobre sistemas no lineales en donde se presentan técnicas de transformación de estos sistemas a sus equivalentes lineales donde el análisis es más sencillo

y puede aplicarse un cuerpo teórico sumamente amplio.

La estructura del modelo matemático del reactor de polimerización bajo estudio cae en una clase que ha sido estudiada intensivamente. Uno de los primeros trabajos publicados fue el de Su<sup>(17)</sup> donde se analizan localmente sistemas múltiples estados-una entrada del tipo  $\dot{x}=f(x)+g(x)\phi(x,u)$  y se determinan condiciones necesarias y suficientes para transformar dicho sistema a su equivalente lineal. Estas condiciones presentadas en forma de teoremas permiten plantear un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) de donde, al resolverlo, se puede obtener la transformación.

La versión local para sistemas multiestados-multientradas se publicó en<sup>(18)</sup> donde los teoremas desarrollados en<sup>(17)</sup> se extienden a esta nueva versión, presentando el sistema de EDP que se debe resolver para encontrar la transformación. La versión global de este tipo de transformación se puede encontrar en<sup>(19)</sup>.

Calvet y Arkun<sup>(20)</sup> desarrollaron un análisis semejante al elaborado por Su, incluyendo en su análisis perturbaciones medidas y no medidas para sistemas mutiestados-una entrada que se pueden caracterizar de la siguiente forma:

$$\dot{x}=f(x)+\phi(x,u,d_1)+\Phi(x)[d_1,d_2]^T \quad (1.1)$$

donde  $d_1$  y  $d_2$  son vectores de perturbaciones medidas y no medidas respectivamente.

Los sistemas no lineales de la forma de la ecuación (1.1) son equivalentes a sistemas cuasilineales que se pueden escribir

$$\dot{z}=Az+Bv+\xi(z)d \quad (1.2)$$

En el caso de que todas las perturbaciones aparezcan en el término  $\phi$  del sistema (1.1), el sistema cuasilineal (1.2) se transforma a un lineal de la forma  $\dot{z}=Az+Bv$ , por lo que se puede utilizar el mismo procedimiento propuesto en<sup>(17,18,19)</sup> para encontrar la transformación correspondiente.

Este último caso, que no es tratado por Calvet y Arkun, se presenta aquí.

En lo que respecta al planteamiento de los esquemas de control, el objetivo principal del trabajo que a continuación se presenta es encontrar una transformación  $T(x,d,u)$  para el modelo matemático que representa al reactor de polimerización que es un sistema tres estados-dos entradas. Al ser este trabajo un caso de aplicación principalmente, se propone dicha transformación y de manera constructiva se desarrolla encontrando el espacio de validez de ésta. No se presentan demostraciones rigurosas ni formalizaciones ya que el trabajo teórico no fue desarrollado por el autor y aún no ha sido publicado por los autores correspondientes.

En lo que respecta a aplicaciones de la técnica de transformación propuesta en <sup>(17, 18 y 19)</sup>, ya existen varias publicadas.

Hoo y Kantor <sup>(21)</sup> aplicaron la versión global de la transformación en un RTCA adiabático con una reacción de primer orden (sistema dos estados-una entrada) que presenta múltiples estados estacionarios. En el esquema de control se utilizó sólo control proporcional obteniendo buenos resultados.

Otra aplicación a un sistema dos estados-una entrada fue un reactor biológico <sup>(22)</sup> donde se utilizaron filtros de Kalman para estimar los estados y se hicieron pruebas de robustez por medio de la introducción de errores en el modelo. Los resultados fueron sólo aceptables.

Alvarez et al. <sup>(23)</sup> utilizaron la versión global en un RTCA con una reacción de primer orden (dos estados-una entrada) incluyendo en el esquema de control modos P y PI. Los resultados se compararon contra los generados por controles PID lineales. Aunque ambos controles lograron estabilizar el sistema, el desempeño del PI no lineal fue muy superior.

También Alvarez et al. <sup>(24)</sup> aplicaron esta técnica a un reactor de polimerización (sistema tres estados-dos entradas) siendo ésta una de las pocas aplicaciones reportadas de múltiples estados-múltiples entradas. El modelo matemático utilizado para describir el sistema fue bastante realista y los resultados obtenidos muy buenos.

En el caso del presente trabajo, como ya se mencionó, para encontrar la transformación se utilizó una versión de la técnica desarrollada originalmente por Su pero generalizada para incluir perturbaciones medidas. Se propuso la transformación y de manera constructiva se encontró ésta. Por medio de la transformación se mapeó el sistema no lineal a uno lineal

equivalente en la Forma Canónica de Brunovsky en donde se realizó el diseño del esquema de control incluyendo modos PID.

Con la finalidad de comparar el desempeño de los esquemas de control desarrollados con la técnica antes mencionada, se elaboraron esquemas de control a partir del modelo del reactor linealizado por series de Taylor pero aplicando la misma técnica de transformación para llevar el sistema linealizado a una Forma Canónica de Brunovsky.

En ambos casos (sistema no lineal o sistema linealizado), la transformación mapea el sistema multivariable original a uno lineal compuesto por dos sistemas una entrada-una salida: uno de tercer orden para la conversión y uno de segundo orden para la temperatura. En ambos se incluyen modos PID que se sintonizan por medio de técnicas tradicionales. Una vez realizado esto, se encontraron las expresiones de los controles en el espacio original por medio de la transformación inversa.

El desempeño de ambos esquemas de control para el caso de regulación se comparó en diferentes circunstancias tales que cubren las situaciones de operación del reactor más comunes: cambios en los estados iniciales de operación, cambio en los estados de referencia, error en los parámetros del modelo y rechazo de perturbaciones. También se delimitó el efecto de la integral en la acción de control.

Los resultados, en general, se consideran muy buenos. En la mayoría de los casos el desempeño de los controles no lineales (CNL) fue mucho mejor que el de los lineales (CL). Se identificó que el lazo más problemático es el de conversión ya que es de un orden mayor que el de temperatura. Por su parte, este último generalmente no presentó problemas.

Esto se cumple para cambios en los estados iniciales del reactor y cambios en la referencia siempre y cuando los controles no operen en sus cotas de saturación. En estos casos, es difícil explicar el comportamiento del reactor ya que la teoría de control aquí aplicada no considera la saturación de los controles.

En lo que respecta al rechazo de perturbaciones, el desempeño de los CNL fue mucho mejor que el de los CL siempre y cuando la información sobre las perturbaciones que se alimenta al reactor sea la adecuada. En caso de que exista algún error en esta información, la estructura introducida por el esquema de control sensibiliza de tal manera al sistema que el desempeño de los controles resulta mejor cuando no se les proporciona información sobre la

perturbación.

En la variación de parámetros del modelo, se encontró que algunos de ellos son determinantes para el buen funcionamiento de los controles. La introducción de un error en estos parámetros fundamentales puede provocar que los controles fallen al tratar de estabilizar el reactor, conduciéndolo a un estado de operación catastrófica.

Para probar el desempeño de los controles en el seguimiento de trayectorias se introdujeron ondas sinusoidales para la conversión de referencia. El CNL logró realizar los seguimientos impuestos, siempre y cuando las acciones de control no sufrieran saturación. En cambio, el CL falló sistemáticamente.

Para tratar de mejorar las respuestas del reactor en los casos de regulación en que las trayectorias de los estados son muy pronunciadas o cuando los controles no logran estabilizar el reactor, se implementó un esquema de control de estructura variable (CEV) que genera un desempeño dinámico de mayor calidad.

Estos esquemas han recibido mucha atención debido a que la teoría de control de sistemas de estructura variable ha experimentado un gran avance<sup>(25)</sup> y han mostrado ser muy robustos con respecto a perturbaciones y errores en parámetros<sup>(26)</sup>.

El CEV se introdujo únicamente en el lazo de conversión que fue el que presentó mayores problemas en las simulaciones anteriores de regulación. Este esquema se probó para aquellos casos en que el CNL generó trayectorias demasiado pronunciadas en los estados o falló en la estabilización del reactor en el punto nominal de control cuando se alimentó un error en los parámetros.

Los resultados obtenidos por el CEV fueron excelentes ya que logró generar trayectorias menos oscilatorias y estabilizar más rápido el reactor en el caso en donde el CNL provocaba trayectorias pronunciadas y logró controlar el reactor en el caso que el CNL con error en los parámetros llevó al reactor a una situación catastrófica.

**CAPITULO 2**  
**EL MODELO MATEMATICO**

## CAPITULO 2

### EL MODELO MATEMATICO

#### *2.1. - Introducción.*

En el presente capítulo se desarrolla el modelo matemático para la polimerización en masa por radicales libres en un RTCA con un fuerte efecto gel, particularizado a la polimerización del MMA.

Se eligió como caso de trabajo este sistema ya que la reacción es altamente exotérmica y el incremento pronunciado de viscosidad a medida que aumenta la conversión, así como la baja conductividad térmica de la mezcla, que provoca problemas en la transferencia de calor, hace que la reacción se dispare térmicamente con cierta facilidad resultando muchas veces incontrolable y provocando problemas de oclusión en el equipo. Esto se debe a dos razones: a la autoaceleración térmica característica de las reacciones exotérmicas, pero principalmente a las limitaciones difusionales inherentes a las reacciones de terminación. Este último fenómeno se conoce como efecto gel (o efecto Tromsdorff). Por otro lado este polímero es de gran interés debido a que es de alto valor agregado y tiene un gran mercado, tanto a nivel nacional como internacional.

El presente modelo trata a las reacciones de polimerización desde un punto de vista unificado partiendo de fenómenos moleculares y funciona en todo el intervalo de conversión. El modelo ya ha sido comprobado con datos experimentales de reactores por lotes dando excelentes resultados al predecir conversión y buenos resultados en la predicción de la (DPM)<sup>(9)</sup>. Otra característica importante es que todas las expresiones son diferenciables al menos una vez, condición necesaria para poder aplicar posteriormente la teoría de control no lineal.

En la primera parte del capítulo se hace una descripción de trabajos anteriores en lo que respecta a modelado y comportamiento del mecanismo cinético para la polimerización en masa por radicales libres y de los reactores tipo tanque de polimerización en continuo. A continuación, se



plantean las expresiones cinéticas para un mecanismo de iniciación-propagación-terminación, y a partir de balances de materia y energía, se escriben las ecuaciones dinámicas que modelan el proceso propuesto.

Para completar el modelo matemático, en las dos secciones siguientes se desarrollan expresiones que describen adecuadamente las tasas de las reacciones de propagación y terminación, así como el coeficiente de transferencia de calor.

Por último, se presentan los resultados para el comportamiento en estado estacionario y dinámico del reactor.

## *2.2. - Revisión Bibliográfica.*

A continuación se presentan los trabajos que se consideran más relevantes en lo que se refiere a modelado, comportamiento y análisis de estabilidad en reactores de polimerización.

### *2.2.1. - Modelos matemáticos para la polimerización en masa por radicales libres.*

Existe una gran cantidad de trabajos publicados sobre el modelado matemático de la polimerización en masa por radicales libres. El objetivo de éstos ha sido contar con modelos lo más generales posible que permitan la predicción adecuada de la conversión y la distribución de pesos moleculares.

Muchos han atacado casos a baja conversión por la falta de entendimiento de la participación de los procesos difusivos en la polimerización. Otros han encontrado expresiones empíricas. Los menos, han logrado desarrollar modelos semiempíricos generales.

A continuación se describen los trabajos más relevantes tomando como criterio para su selección que tan buenos resultados generan en la predicción de la conversión y la DPM y el impacto que han causado como auxiliares en la comprensión de los fenómenos que tratan de describir así como por su uso por otros investigadores.

Dentro de los modelos más conocidos se encuentran los elaborados por

Hamielec para la polimerización en masa del MMA iniciada con AIBN. Balke y Hamielec<sup>(4)</sup> en 1973 presentaron un modelo semiempírico basado en la Teoría de Volumen Libre (TVL) con la finalidad de reproducir sus resultados experimentales de DPM, instantánea y acumulada, así como la conversión.

El modelo está desarrollado con un esquema cinético de iniciación-propagación-transferencia-terminación aunque en el mismo trabajo por mediciones experimentales encontraron que la reacción de transferencia tiene poca importancia y que la reacción por desproporción es determinante en el proceso de terminación. Se utilizan la suposición de estado cuasiestacionario y la hipótesis de cadena larga.

El modelo está dividido en dos partes: la primera corresponde a la polimerización antes del efecto gel. En ésta, la tasa de polimerización muestra una dependencia de primer orden con respecto a la concentración de monómero hasta conversiones relativamente altas (40%) y las expresiones para la constante cinética de la reacción sólo depende de T.

En la segunda parte, para el cálculo de la tasa de polimerización se utiliza la expresión desarrollada por Sawada<sup>(27)</sup>. Los parámetros necesarios para las expresiones de ambas partes se ajustaron a partir de los datos experimentales por medio de mínimos cuadrados.

Para tener en cuenta los efectos difusivos en la reacción de terminación en el cálculo de la distribución de pesos moleculares, se correlacionó el volumen libre estimado a partir de datos experimentales con la relación  $k_t/k_p$ , obteniendo un buen ajuste. Este modelo es capaz de predecir la bimodalidad de la DPM acumulada.

La predicción de la conversión se considera muy buena ( $\pm 1\%$  antes del efecto gel,  $\pm 5\%$  durante el efecto gel). Es importante mencionar que los autores afirman que mantener condiciones isotérmicas en estos sistemas es difícil debido al carácter altamente exotérmico de la reacción y al efecto gel.

Se hicieron mediciones en el equipo experimental utilizado y se encontraron gradientes de  $6^\circ\text{C}$  del centro al extremo en dirección radial de un reactor tubular de vidrio de 5mm de diametro externo a  $90^\circ\text{C}$  y durante el efecto gel.

Posteriormente, Marten y Hamielec<sup>(5)</sup> basados en el modelo anterior y en la TVL desarrollaron expresiones para las tasas de propagación y terminación en función de la temperatura, conversión y peso molecular haciendo la

suposición de que las tasas para estas reacciones son proporcionales a un coeficiente de difusividad crítico que corresponde a las condiciones donde se inicia el efecto gel. Aunque no se menciona explícitamente, en la derivación de las expresiones matemáticas del modelo se utilizaron la suposición de estado cuasiestacionario y la hipótesis de cadena larga.

El modelo cuenta con tres intervalos donde tres parámetros deben ser ajustados según el intervalo donde se resuelva el modelo. Dos de estos parámetros es posible calcularlos *a-priori* y el tercero es necesario ajustarlo a partir de datos experimentales.

El modelo se corroboró con datos isotérmicos experimentales de diferentes fuentes publicadas, con un sólo tipo de iniciador a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas, obteniéndose muy buenos resultados.

Con la finalidad de lograr una mejor fundamentación fenomenológica del modelo anterior, Stickler et al.<sup>(6)</sup> lo retomaron e incluyeron expresiones para las tasas de propagación y terminación por combinación y reacciones de difusión que toman en cuenta las restricciones difusionales del proceso en la zona del efecto gel, logrando así un modelo que no tiene intervalos en donde cambien los parámetros o las expresiones de las ecuaciones.

Este modelo cuenta con seis parámetros, sin tomar en cuenta los cinéticos, cuatro de los cuales se calculan *a-priori* y los dos restantes se ajustan a partir de datos experimentales. Estos dos últimos parámetros son función de la temperatura y no dependen del tipo de iniciador aunque si muestran una ligera dependencia con la concentración de éste, pero que puede despreciarse.

La predicción de la conversión en todo su intervalo por este modelo se considera excelente, pero su implementación resulta laboriosa pues requiere de cálculos *a-priori* para estimar los parámetros (peso molecular promedio en peso acumulado al inicio del efecto gel y parámetros de ajuste para que se cumplan algunas de las igualdades del modelo).

Otro modelo basado en fenómenos difusionales y que desarrolla a detalle cada uno de los mecanismos de iniciación, propagación y terminación en todo el intervalo de conversión es el elaborado por Arai y Saito<sup>(7)</sup>. Estos encuentran una expresión analítica para el factor de efectividad del iniciador en función de las velocidades de difusión y recombinación que

sufren las moléculas del iniciador.

En el proceso de propagación-terminación se hace diferencia entre los radicales que tienen capacidad de seguir creciendo (por estar rodeados en alta proporción por cadenas monoméricas) y los que no (por estar rodeados de cadenas poliméricas). La concentración de cada uno de estos tipos de radicales se calcula por medio de distribuciones binomiales. Se afirma que si no hay entrelazamiento de las moléculas poliméricas la suposición de estado cuasiestacionario es válida aún para los radicales en crecimiento ya que el incremento en la tasa de desaparición de radicales corresponde al decremento en la tasa de difusión segmental.

Las ecuaciones del modelo utilizan a los momentos como variables de estado. Cuenta con once parámetros, tres de los cuales se calculan *a-priori*, tres se igualan a la unidad por falta de datos y cinco se ajustan a partir de datos experimentales. Para resolverlo se requiere información acerca del peso molecular promedio instantáneo en peso y en número.

Los valores calculados para la conversión y la DPM por el modelo para ST y MMA se compararon contra datos experimentales obtenidos por ellos mismos y contra publicados en la literatura, resultando bastante buenos.

Otro modelo para este tipo de polimerización, es el elaborado por Brooks<sup>(a)</sup>. Este se menciona no tanto por su rigurosidad ni precisión pero muestra otra manera de acercarse a la solución del problema que nos atañe y puede proporcionar información valiosa para entender la operación de este tipo de reactores.

Este modelo, aunque no se indica, puede ser utilizado para polimerizaciones en masa o solución pues se incluye un término para transferencia a solvente. Tampoco se indica el intervalo de conversiones en el que se probó pero debe ser para bajas conversiones, cuando mucho para el inicio del efecto gel pues el autor menciona que es necesario ampliar el modelo para situaciones de "muy alta viscosidad" por lo que éste no funcionará para polimerizaciones en masa con efecto gel marcado.

El modelo utiliza un esquema tradicional de iniciación-propagación-transferencia-terminación por combinación e incluye dos reacciones más de terminación: reacciones de cadenas poliméricas de movilidad restringida con cadenas poliméricas sin restricciones y reacciones de cadenas poliméricas de movilidad restringida con otras del mismo tipo.

El criterio para determinar si una cadena polimérica es de movilidad

restringida, es un tamaño crítico de cadena (que corresponde al tamaño de la cadena cuando inicia el efecto gel). La cantidad de estas cadenas así como las que no están restringidas se calcula *a-priori*, y se plantean ecuaciones por separado para el cálculo del crecimiento de cadenas poliméricas menores y mayores que el tamaño crítico.

Los parámetros cinéticos necesarios se obtiene de Duerksen<sup>(28)</sup>. El modelo se resuelve en estado estacionario con pequeños incrementos en tiempo. Los resultados obtenidos (se presenta sólo una gráfica de la DPM para el ST sin indicar condiciones) no son buenos comparados con los resultados experimentales.

El último modelo a comentar y es el que se utiliza en el presente trabajo, es el elaborado por Chiu et al<sup>(29)</sup>. Se eligió éste ya que las expresiones para las constantes cinéticas son muy sencillas y dependen únicamente de los estados del sistema (I,  $\lambda$ , T). Por otro lado, las expresiones desarrolladas para la constante de difusividad por Fujita-Dolittle con conceptos de la TVL se usan directamente por lo que es posible utilizar las mismas funcionalidades para expresar otra propiedad de transporte de interés que es la viscosidad y así lograr un modelo unificado.

También, este mismo modelo ya se ha utilizado en trabajos de este tipo<sup>(29)</sup>.

El modelo contempla un esquema de iniciación-propagación-terminación.

Para desarrollar las ecuaciones se utilizaron la hipótesis de cadena larga y la suposición de estado cuasiestacionario. Las reacciones de propagación y terminación se consideran matemáticamente como procesos análogos y se asume que la difusión traslacional es la responsable del acercamiento entre moléculas y que la difusión segmental es la que las orienta espacialmente de manera tal que se realice la reacción. Como criterio de reacción se determina una distancia  $r_m$  entre radicales que se define como la separación mínima promedio dentro de la cual las difusiones traslacionales y segmentales se han realizado a tal grado que permiten que las reacciones se lleven a cabo. Si la distancia es menor a  $r_m$ , las constantes cinéticas (estrictas) caracterizan al proceso. En esta región ya no existen impedimentos difusionales.

Por otro lado, si la distancia es mayor que un  $r_d$ , la concentración se considera como la concentración del medio. La migración de los radicales desde  $r_d$  a  $r_m$  se considera matemáticamente como un proceso de caminata

aleatoria.

De lo anterior y junto con conceptos de la TVL es posible derivar expresiones semiempíricas sencillas para  $k_p$  y  $k_t$  que toman en cuenta tanto efectos difusionales como cinéticos. Estas se incorporan a los balances de materia y energía para completar el modelo.

El modelo cuenta con cuatro parámetros a ajustar según el tipo de polímero que se utilice. Dos de ellos dependen del tipo de iniciador y la temperatura. El tercero depende de la temperatura únicamente y el cuarto es una constante.

Este modelo predice de manera excelente los resultados experimentales de conversión en todo el intervalo y aceptablemente los pesos moleculares promedio en peso y en número.

En este mismo trabajo se repitieron los cálculos de conversión y DPM sin hacer la suposición de estado cuasiestacionario para observar sus efectos y se encontró que dicha suposición una vez en la zona del efecto gel sobreestima la concentración de radicales vivos por un factor de 2. Esto se refleja en una baja acentuada en los pesos moleculares sobre todo alrededor de 0.6 de conversión. Para la conversión, los resultados se pueden considerar iguales.

Una discusión más detallada sobre la derivación de las expresiones de las tasas de reacción se hace en la sección 2.5.1.

### *2.2.2. - Comportamiento dinámico y análisis de estabilidad en reactores de polimerización tipo tanque agitado en operación continua.*

A continuación se presentan los trabajos que se consideran más relevantes en lo que se refiere a comportamiento y análisis de estabilidad en reactores de polimerización tipo tanque en operación continua.

Uno de los primeros trabajos que trata el tema del comportamiento dinámico y determina criterios de estabilidad para reactores de polimerización tipo tanque continuamente agitados fue realizado por Liu y Amundson<sup>(10)</sup> en 1961. En éste, se estudia una homopolimerización por adición, con un tiempo espacial constante y sin tomar en cuenta efectos de control por difusión. El modelo asume la hipótesis de cadena larga.

Utilizando los diagramas de Van-Heerden, se encontró que el sistema

presenta uno o tres estados estacionarios. Si se presenta sólo uno, es estable; en caso contrario, dos son estables y el tercero inestable.

El análisis de estabilidad se realizó linealizando el modelo por series de Taylor y tomando el primer término. De este nuevo modelo se obtuvo el polinomio característico de su determinante, resultando de tercer orden y se evaluó el signo de las raíces por medio del criterio de Routh-Hurwitz.

Por último, se resolvieron las ecuaciones dinámicas obteniéndose en los planos-fase los mismos estados estacionarios estables que en el análisis del sistema en estado estacionario pero sin presentar ciclos límite estables o inestables.

Posteriormente Uppal et al.<sup>(11)</sup> realizaron un estudio riguroso del comportamiento dinámico de un RTCA utilizando un modelo constituido por una reacción de primer orden, irreversible y exotérmica y clasificando los diferentes casos a partir del tiempo de residencia como parámetro a variar.

Se analizó el comportamiento en estado estacionario, su estabilidad y puntos de bifurcación a ciclos límite, clasificándolo en cinco posibles tipos con uno o tres estados estacionarios (ver fig.11 ref. 11). También se realizó la clasificación del comportamiento dinámico encontrándose hasta 17 posibles tipos con uno o tres estados estacionarios que incluyen focos, puntos silla y ciclos límite estables e inestables.

Este trabajo fue particularizado a reactores tipo tanque continuos de polimerización por Jaisinghani y Ray<sup>(12)</sup>. Como casos tipo de análisis se seleccionaron las homopolimerizaciones en masa del MMA Y ST. El modelo utilizado fue uno de iniciación-propagación-terminación-transferencia a monómero. En éste, se consideran la suposición de estado cuasiestacionario y la hipótesis de cadena larga, así como también el efecto gel.

Para incluir éste último, se utilizaron las correlaciones para las tasas de terminación y propagación elaboradas por Friis y Hamielec<sup>(30)</sup>.

Los resultados encontrados no fueron tan ricos en variedad como en el trabajo anterior pero en el análisis en estado estacionario sí se encontraron uno o tres estados estacionarios aún en condiciones isotérmicas para un intervalo muy amplio de parámetros.

Con el estudio dinámico se determinó que cuando existen tres estados estacionarios, dos de ellos pueden ser inestables y uno estable, o uno inestable y dos estables pudiendo existir o no, en este último caso, un ciclo límite inestable en el estado estacionario de alta conversión.

Hasta la aparición de este artículo (1977) aparentemente no se habían reportado trabajos experimentales mostrando múltiples estados estacionarios en reactores de polimerización. No fue hasta 1981 que Schmidt y Ray publicaron el primero<sup>(13)</sup>. La motivación de este trabajo fueron los artículos que presentaban resultados teóricos con múltiples estados estacionarios así como conversaciones privadas con gente de la industria que les dejaron ver que algunos reactores industriales si mostraban estos fenómenos.

El sistema utilizado experimentalmente fue la polimerización en solución del MMA iniciada con peróxido de benzoilo en un RTCA isotérmico.

De este sistema se contaba con el modelo elaborado en esencia por Cárdenas y O'Driscoll<sup>(31)</sup>, y O'Driscoll et al.<sup>(32)</sup>, que no tiene parámetros ajustables y se utilizaron las correlaciones de Duerksen y Hamielec<sup>(33)</sup> y Friis y Hamielec<sup>(30)</sup> para el efecto gel. Este modelo predice múltiples estados estacionarios a bajas concentraciones de solvente y uno solo a altas concentraciones (50% de solvente).

El reactor experimental tenía un volumen de 500 ml y se mantenía isotérmico por medio de una chaqueta y un condensador de reflujo, por lo que se operaba en el punto de ebullición de la solución.

El sistema presentó problemas de operación ya que alrededor del 40% de conversión se formaba mucha espuma debido al arreglo mismo del reactor (cuatro difusores en el tanque con un agitador de cuatro paletas) lo que obligó a operar el agitador por abajo de la velocidad de diseño. También mostró una formación acelerada de geles. Por lo anterior, no fue posible operar el reactor más allá del 70% de conversión.

Aún así, se encontraron trayectorias que conducían a un punto estacionario estable de baja conversión o aparentemente a otro punto estacionario de alta conversión ( $X > 0.70$ ) que por el acuerdo entre las trayectorias calculadas por el modelo y las encontradas experimentalmente hasta el 70% de conversión permiten afirmar la existencia de multiplicidad.

Otro trabajo experimental donde se presentaron múltiples estados estacionarios, aunque no se les nombra como tales (se les llamó "comportamiento a largo plazo"), es el elaborado por Badder y Brooks<sup>(14)</sup>.

El sistema experimental está compuesto por un RTCA isotérmico donde se realiza la polimerización en emulsión del ST y el trabajo está enfocado a probar diferentes procedimientos de arranque para observar su comportamiento



oscilatorio en el tiempo y determinar si estos procedimientos alteran el "comportamiento a largo plazo" (leese estado estacionario en el cual el sistema se estabiliza).

Se probaron siete procedimientos de arranque que a continuación se transcriben:

- Carga inicial en el reactor con agua.
- Carga inicial con agua y emulsificante
- Carga inicial con agua, emulsificante y monómero.
- Carga inicial con agua, emulsificante e iniciador.
- Carga inicial con agua, emulsificante, monómero e iniciador.
- Carga inicial igual que el caso anterior más un periodo de operación por lotes antes de iniciar operación continua.
- Igual que el caso anterior pero la conversión inicial del monómero es diferente de cero.

Las temperaturas de operación fueron  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$  y los tiempos de residencia se variaron entre 30 y 188 minutos.

Para cada procedimiento se probaron diferentes valores iniciales para los estados del reactor.

Los resultados se clasificaron según el comportamiento a largo plazo que se generaba en el reactor, pero se observó claramente la existencia de dos estados estacionarios estables (uno de alta conversión y otro de baja conversión). En algunos casos, según los parámetros utilizados, las trayectorias presentaron un comportamiento oscilatorio.

Posteriormente, Brooks y Raman<sup>(15)</sup> extendieron el trabajo anterior para la polimerización en emulsión del MMA utilizando los mismos procedimiento de arranque que en el caso anterior, a excepción del último y haciendo experimentos sólo a  $50^{\circ}\text{C}$  y con dos diferentes tiempos de residencia (40 y 80 minutos). Las concentraciones iniciales de cada compuesto se variaron en un intervalo muy amplio.

El comportamiento cualitativo de las trayectorias fue muy parecido a las del trabajo anterior. En casi todos, éste fue oscilatorio con un máximo en su inicio. El número de estados estacionarios estables que se encontró fue de dos (uno de alta y otro de baja conversión).

Un artículo sobre estabilidad en reactores de polimerización que merece ser mencionado por su enfoque de aplicación es el de L.H. Henderson<sup>(16)</sup>. En

éste se realiza un análisis de estabilidad en estado estacionario para la polimerización en masa del ST en un reactor industrial (19,000 l) y en un reactor de planta piloto (27.3 l). En el modelo, se toma en cuenta lo siguiente:

-Coeficiente de transferencia de calor en función de la viscosidad de la mezcla en el reactor.

Este es el primer trabajo en que se reporta el uso de un coeficiente de transferencia de calor variable. Ya que en los sistemas poliméricos la viscosidad cambia en varios órdenes de magnitud en el intervalo de conversión, el efecto sobre el proceso de transferencia de calor es notorio.

-Viscosidad en función de temperatura y conversión a través de correlaciones semiempíricas.

-Adición de energía al sistema por parte del agitador.

Al inicio del efecto gel, el aumento en el consumo de potencia debido al aumento de viscosidad puede provocar una entrada de energía apreciable en el sistema, que dependiendo del tamaño del reactor que se utilice puede ser necesario tomar en cuenta en algunos casos. Las simulaciones realizadas para el reactor tipo planta piloto así lo demuestran. Aún para escala comercial, para tiempos de residencia muy largos, el calor proporcionado por la agitación puede ser significativo.

-La capacidad calorífica del material con el que está construido el tanque, ya que en algunos reactores comerciales representa alrededor de la mitad del  $C_p$  total.

-Diferentes parámetros para el cálculo del coeficiente interno de transferencia de calor según el valor del número de Reynolds.

En este trabajo, por medio de diagramas de Van Heerden, se encuentran uno o tres estados estacionarios, pero las curvas que se reportan son un tanto diferentes a las presentadas en otros trabajos sobre el mismo tema. En la mayoría de los casos, la curva de calor removido presenta siempre un mínimo en la zona de máxima generación de calor. Esto puede provocar disparos térmicos.

Por otro lado, si para evitar disparos térmicos se baja demasiado la

temperatura de la chaqueta, es posible tener problemas en la extracción de calor por aumentos en la viscosidad en la película de polímero cercana a la pared del tanque.

También se comenta que es importante tomar en cuenta las características no Newtonianas de las mezclas poliméricas si las concentraciones de polímeros van más allá del 50% en peso.

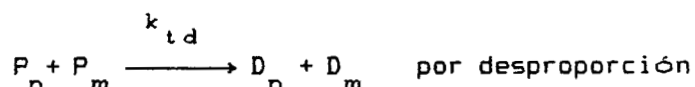
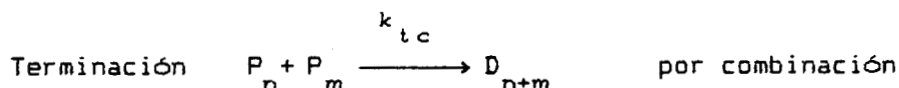
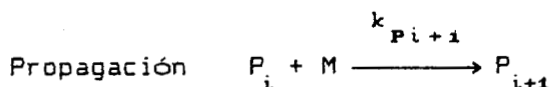
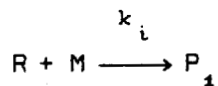
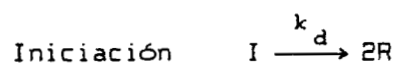
Por último, Henderson y Cornejo<sup>(34)</sup> comentan que el reactor con chaqueta como sistema de enfriamiento es el más sencillo de diseñar pero es el que proporciona un servicio menos eficiente y un control pobre de temperatura.

Sistemas con refrigeración por condensación pueden resultar atractivos si no existen problemas de reacción en la fase vapor o en el sistema de condensado. Si no, los problemas por ensuciamiento son inevitables.

Si este último problema se presenta, los sistemas de recirculación con intercambio de calor externo se prefieren y gracias a la nueva tecnología en intercambio de calor y bombeo, éstos se están volviendo muy atractivos.

### 2.3. - Mecanismo Cinético

El mecanismo cinético utilizado en este trabajo consiste en uno tradicional de iniciación-propagación-terminación:



Donde I es el iniciador, R es el radical activo producido por el iniciador, M es el monómero, P<sub>j</sub> es el polímero vivo de tamaño j, D<sub>j</sub> es el polímero muerto con grado de polimerización j y k<sub>i</sub> es la constante de velocidad de reacción.

Aplicando la hipótesis de cadena larga, las expresiones cinéticas son las siguientes:

Iniciador  $r_I = -k_d I$

Monómero  $r_m = -k_p M P$

Radicales  $r_R = 2fk_d I - k_p R M$

Polímero Vivo  $r_p = k_p M P - k_t P^2$

donde  $k_t = k_{tc} + k_{td}$

y  $P = \sum_{n=1}^{\infty} P_n$

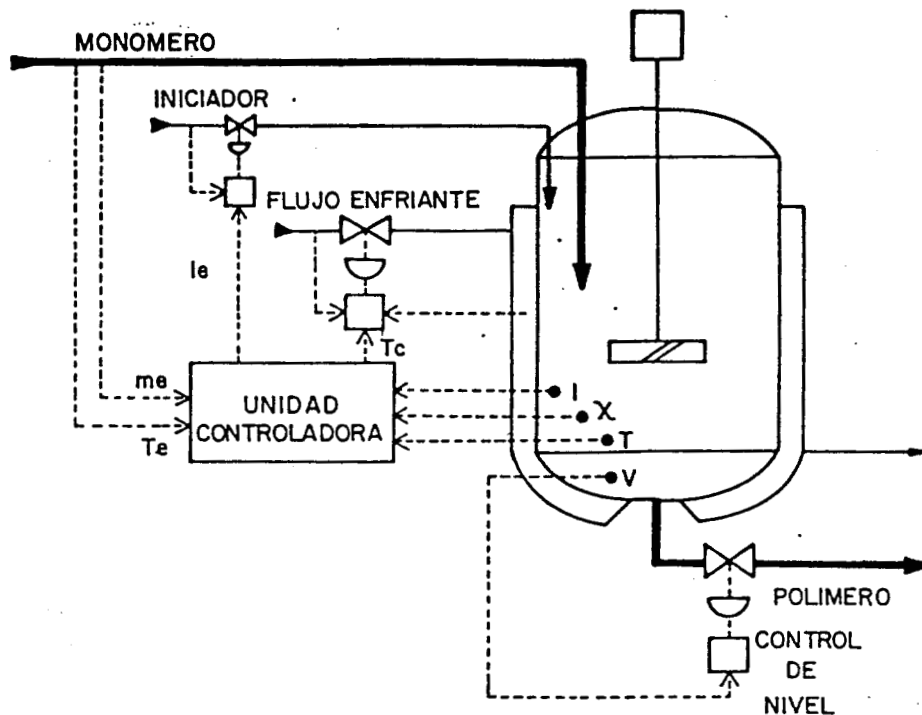
#### 2.4- Expresiones para el Modelo del RTCA (Caso General)

Un esquema del proceso a modelar se presenta en la figura 2.1. El monómero se alimenta continuamente al reactor. La generación de radicales es inducida por el iniciador que se añade junto con el monómero. El calor generado por la reacción es removido por el flujo de salida del reactor y por transferencia a un fluido de enfriamiento que circula en una chaqueta externa.

El objetivo de control de este proceso es mantener dentro de un margen aceptable ciertas características de la población de cadenas producidas (distribución de pesos moleculares y polidispersidad), pero antes es necesario asegurar la operabilidad del proceso (respuesta dinámica y estabilización), controlando conversión (fracción de monómero) y temperatura.

En la mayoría de las situaciones prácticas la dinámica de la chaqueta de enfriamiento es muy rápida en comparación con la dinámica del reactor y por lo tanto, si se elige como variable de control a la temperatura del

enfriante, la esencia del problema de control se mantiene. La otra variable de control elegida es la concentración de iniciador en la corriente de entrada en el reactor. El uso de la concentración de iniciador en la corriente de entrada tiene antecedentes en reactores de polimerización por lotes programados<sup>(35)</sup>.



**Fig. 2.1.- El reactor de polimerización y su esquema de control**

Las expresiones para los balances de materia y energía del proceso descrito con un esquema de reacción como el presentado en la sección anterior, son las siguientes:

Balace de Iniciador

$$\frac{d(VI)}{dt} = -V k_d I + q_e I_e - q I \quad (2.1.a)$$

Balace de Radicales

$$\frac{d(VR)}{dt} = 2fk_d I - vk_i RM + q_e R_e - qR \quad (2.1.b)$$

Balance de Polímeros Vivos

$$\frac{d(VP)}{dt} = vk_i RM - vk_t P^2 + q_e P_e - qP \quad (2.1.c)$$

$$\text{donde } P = \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

Balance de Monómero

$$\frac{d(VM)}{dt} = -vk_p MP + q_e M_e - qM \quad (2.1.d)$$

Balance de Energía en El Reactor

$$\frac{d(V\rho C_p T)}{dt} = V(-\Delta H)k_p MP - UA(T - T_c) + q_e \rho_e C_{pe} T_e - q\rho C_p T \quad (2.1.e)$$

Balance de Masa Total

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = q_e \rho_e - q\rho \quad (2.1.f)$$

En el presente trabajo, como una primera etapa, el objetivo es controlar los dos estados anteriormente mencionados, dejando para un trabajo futuro el control de la distribución de pesos moleculares y polidispersidad.

Manipulando estas ecuaciones y haciendo la suposición de estado cuasi estacionario para el número de radicales y polímeros vivos se llega al siguiente arreglo (el significado de las variables y los detalles del desarrollo se describen en apéndice III).

$$\text{Iniciador} \quad \frac{dI}{dt} = (\Omega \varepsilon \phi - \theta - k_d) I + \theta I_e \quad (2.2.a)$$

$$\text{Fracción Monómero} \quad \frac{d\phi}{dt} = \phi(-\Omega(1-\varepsilon\phi) - \theta) + \theta \phi_e \quad (2.2.b)$$

Temperatura en El Reactor

$$\frac{dT}{dt} = -T \left( \gamma + \theta \frac{(1-\varepsilon\phi)}{(1-\varepsilon\phi_0)} \right) + \beta \Omega \phi + \gamma T_c + \theta \frac{(1-\varepsilon\phi_0)}{(1-\varepsilon\phi)} T_0 \quad (2.2.c)$$

Volumen del Reactor

$$\frac{dV}{dt} = -\varepsilon \Omega \phi V + q_0 - q \quad (2.2.d)$$

La fracción monómero está relacionada con la conversión ( $\chi$ ) por medio de la siguiente relación:

$$\phi = \frac{1-\chi}{1-\varepsilon\chi}$$

Aunque en las ecuaciones el desarrollo se realiza con  $\phi$ , por claridad, los resultados se presentan en conversión.

Las ecuaciones 2.2.a a 2.2.d constituyen los balances de materia y energía que se utilizan para modelar el comportamiento del reactor. Según se desee, pueden ser utilizadas para modelar un reactor por lotes, semicontinuo o RTCA, con operación a volumen o masa constante, o con el tanque en proceso de llenado o vaciado.

Aunque en este trabajo se ha elegido a la polimerización en masa del MMA y operar el reactor a volumen constante para ilustrar la metodología, la misma estructura del modelo que se presenta puede ser utilizada para cualquier homopolimerización por radicales libres ya sea masa, solución o suspensión.

## 2.5. - Relaciones Básicas utilizadas en El Modelo.

A continuación, con la finalidad de describir adecuadamente este proceso que involucra una reacción altamente exotérmica limitada por difusión y viscosidad, se desarrollan expresiones para aquellos términos del modelo que dependen de estas dos propiedades de la mezcla de reacción, propiedades que se ven fuertemente afectadas por el efecto gel. Estos términos son las

expresiones de las constantes de reacción de propagación y terminación así como la del coeficiente de transferencia de calor.

*2.5.1. - Expresiones para las constantes cinéticas de las tasas de reacción para la propagación y terminación con un fuerte efecto gel.*

El efecto gel se ha estudiado extensivamente y ya se cuenta con modelos matemáticos que lo describen adecuadamente<sup>(9)</sup>. A este fenómeno se le reconoce como una de las principales causas de la no linealidad en las cinéticas de polimerización y éste, a su vez, es provocado por una reducción en el volumen libre de la mezcla a medida que aumenta la conversión. Este efecto ocurre aún en condiciones isotérmicas<sup>(36)</sup> y es completamente diferente en naturaleza que la autoaceleración térmica.

El efecto gel fue identificado por Tromsdorff (1947), que determinó que la tasa de polimerización no es acelerada por un incremento en la tasa de iniciación, sino por un decremento en la tasa de terminación. La reacción de terminación está mucho más limitada por efectos difusivos que la reacción de propagación porque la primera involucra reacciones entre macrorradicales cuya movilidad es seriamente reducida por la disminución del volumen libre de la mezcla de polimerización. Un radical se puede mover por difusión, por crecimiento de la cadena debido a la reacción de polimerización o por movimiento reptante. Por lo tanto, a medida que las cadenas poliméricas crecen, les es más difícil encontrarse con otras para realizar la reacción de terminación.

Si la conversión en la mezcla alcanza la transición vítrea a la temperatura de reacción, el movimiento de las moléculas de monómero se ve también impedida. Entonces la tasa de propagación también disminuye y la reacción se detiene antes que el iniciador o el monómero se agoten.

Con estas ideas en mente, es posible derivar una expresión para las tasas de propagación y terminación que dependan de la temperatura, migración espacial de las cadenas y composición del medio y así describir adecuadamente estas reacciones.

Suponiendo que la reacción se lleva a cabo entre dos radicales sólo cuando se encuentran en una esfera de radio  $r_m$  donde la concentración de radicales es  $C_m$ , y que los radicales arriban a esta esfera por un proceso de



caminata aleatoria, se puede expresar  $k_t$  de la siguiente forma<sup>(9)</sup>:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2 P}{3D} \quad (2.3)$$

El primer término sólo depende de T, mientras que el segundo toma en cuenta las dependencias de la tasa de terminación con la difusividad y la temperatura.

Utilizando la expresión desarrollada por Fujita, Kishimoto y Matsumoto para el coeficiente de difusividad a partir de la TVL,<sup>(37)</sup>

$$\log\left(\frac{D_1}{D_0}\right) = Bd \left[ \frac{1}{f(\phi_0, T)} - \frac{1}{f(\phi_1, T)} \right] \quad (2.4)$$

donde  $f(\phi, T)$  es el volumen libre en el medio con fracción volumen  $\phi$  del elemento diluyente,

$D_1$  es el coeficiente de difusividad de medio con un volumen libre  $f$  con fracción volumen  $\phi_1$  de diluyente,

$Bd$  es una medida del tamaño mínimo requerido por los orificios para acomodar a la molécula que se difunde.

Y reorganizando en funcionalidades que dependan de  $\phi$  y T, la ecuación (2.4) se puede reescribir de la siguiente forma

$$\log\left(\frac{D_1}{D_0}\right) = \left[ \frac{\phi}{A(T) + B\phi} \right] \quad (2.5)$$

Utilizando la ecuación anterior se puede proponer la siguiente expresión para la tasa de terminación:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0} + \theta_t \frac{P}{\exp\left[\frac{2.3\phi}{A(T) + B\phi}\right]} \quad (2.6)$$

De la misma forma se obtiene la expresión para  $k_p$ :

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \theta_p \frac{P}{\exp \left[ \frac{2.3\phi}{A(T) + B\phi} \right]} \quad (2.7)$$

Lo anterior fue desarrollado por Chiu et al.<sup>(36)</sup> y también determinaron las expresiones para  $\theta_p$ ,  $\theta_t$ ,  $A(T)$  y  $B$ , para el MMA. Estas y los parámetros necesarios se encuentran en los apéndices II y III.

### 2.5.2. - Expresión para la viscosidad.

Con la finalidad de mantener un punto de vista unificado en el modelo matemático, se ha utilizado también la TVL para encontrar una expresión para la viscosidad en función de  $T$  y la composición del medio.<sup>(38)</sup>

Fujita y Kishimoto<sup>(39)</sup> haciendo una analogía a partir de <sup>(37)</sup>, desarrollaron la siguiente expresión:

$$\log \left( \frac{\mu_1}{\mu_0} \right) = B\eta \left[ \frac{1}{f(\phi_0, T)} - \frac{1}{f(\phi_1, T)} \right] \quad (2.8)$$

donde  $B\eta$  es una medida del tamaño mínimo de los orificios para que se realice el flujo viscoso,

$\mu_i$  es la viscosidad del medio con fracción volumen  $\phi_i$  de diluyente.

Combinando las ecuaciones (2.4) y (2.8) se obtiene:

$$\log \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right) = \frac{Bd}{B\eta} \log \left( \frac{D}{D_0} \right) \quad (2.9)$$

Sustituyendo ésta en la ecuación (2.5) y acomodando, se logra una expresión para la viscosidad en función de las expresiones encontradas por Chiu et al.<sup>(36)</sup>

$$\mu = \mu_0 \exp \left[ \frac{-2.3\phi Da}{A(T) + B\phi} \right] \quad (2.10)$$

donde  $Da$  es la relación de tamaños de agujeros para el flujo viscoso y el proceso difusivo ( $Bd/B\eta$ ) y

$\mu_0$  es la viscosidad a condiciones de referencia:

$$\mu_0 = M_1(T-273)^{M_2} \quad (2.11)$$

Los parámetros  $Da$ ,  $M_1$  y  $M_2$  se ajustaron a partir de datos experimentales<sup>(40)</sup> y se incluyen en el apéndice II.

### 2.5.3. - El coeficiente de transferencia de calor.

La expresión utilizada para el coeficiente de transferencia de calor es

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_o} \quad (2.12)$$

donde los coeficientes interno ( $h_i$ ) y externo ( $h_o$ ) son correlaciones que dependen del tipo de agitador, geometría del tanque, tipo de la chaqueta y condiciones de operación. El coeficiente externo de transferencia de calor se asume despreciable en comparación con el coeficiente interno. Esta suposición es válida si se tiene un diseño adecuado para la chaqueta de enfriamiento.

El coeficiente interno tienen la siguiente forma<sup>(41)</sup>:

$$h_i = \frac{k}{D_t} Ag_1 Re^{Ag_2} Pr^{Ag_3} \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{Ag_4} \quad (2.13)$$

En este trabajo, dado el intervalo de operación a simular se seleccionó un agitador tipo turbina de seis aspas<sup>(42)</sup> por lo que los valores de los parámetros  $Ag_1$ ,  $Ag_2$ ,  $Ag_3$  y  $Ag_4$  dependen del régimen de flujo donde opere el reactor. Estos están dados en<sup>(43)</sup> y se mantienen constantes a lo largo del intervalo de operación.

Utilizando las definiciones de números de RE y PR y reacomodando la ecuación (2.13) se llega a la siguiente expresión para el coeficiente de transferencia de calor.

$$h_i = C_2 [(1-\epsilon\phi)^{Ag_2} \mu^{(Ag_3 + Ag_4 - Ag_2)} \mu_v^{-Ag_4}] \quad (2.14)$$

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

Como se observa, esta expresión depende de una potencia de la viscosidad de la mezcla en el reactor a temperatura T y otra a temperatura de la pared Tc. Sustituyendo la ecuación (2.10) para la viscosidad y reorganizando se llega a la expresión definitiva a utilizar para el coeficiente de transferencia de calor

$$U = h_i = C_3(T-273)^{C_4} (1-\varepsilon\phi)^{A_{g2}} G_\mu^{A_{g2}} G_v \quad (2.15)$$

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

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

$$C_4 = M_2 (A_{g5} - A_{g4})$$

$$G_\mu = \exp(-2.3 D_a \phi A_{g5} / A(T) + B\phi)$$

$$G_v = \exp(-2.3 D_a \phi A_{g5} / A(\bar{T}_c) + B\phi); \bar{T}_c \text{ es la temperatura de referencia del enfriante.}$$

## 2.6. - El Comportamiento del Reactor.

Las ecuaciones 2.2.a. a 2.2.c. que modelan el comportamiento del reactor a volumen constante, se pueden escribir con la siguiente notación simplificada, comunmente usada en el area de control:

$$\dot{x}_1 = f_1(x) + g_{11} u_1 \quad (2.16.a)$$

$$\dot{x}_2 = f_2(x, d_1) \quad (2.16.b)$$

$$\dot{x}_3 = f_3(x, d) + g_{32} u_2 \quad (2.16.c)$$

donde  $x = (x_1, x_2, x_3)$ ,  $d = (d_1, d_2)$

$$x_1 = I$$

$$x_2 = \phi$$

$$d_1 = \phi_e$$

$$d_2 = T_e$$

$$U_1 = I_e$$

$$U_2 = T_c$$

$$g_{11} = \theta$$

$$g_{32} = \gamma$$

$$x_3 = T$$

y

$$f_1(x) = (\Omega \varepsilon \phi - \theta - k_d) I$$

$$f_2(x, d_1) = \phi(-\Omega(1-\varepsilon\phi) - \theta)$$

$$f_3(x, d) = -T \left( \gamma + \theta \frac{(1-\varepsilon\phi_e)}{(1-\varepsilon\phi)} \right) + \beta \Omega \phi + \theta \frac{(1-\varepsilon\phi_e)}{(1-\varepsilon\phi)} T_e$$

y que también puede escribirse en forma simplificada como

$$\dot{x} = f(x) + \sum_{i=1}^m g_i u_i \quad (2.17)$$

o en forma matricial

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} g_{11} & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & g_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Los parámetros utilizados para analizar el comportamiento del reactor se seleccionaron con base en trabajos anteriores<sup>(16, 29, 44)</sup> de manera tal que éste se encuentre en una zona difícil de operación ( $0.4 < x < 0.6$ ), y que no rebase límites establecidos por consideraciones físicas ( $T < 120^\circ\text{C}$  para asegurar irreversibilidad en las reacciones y validez de las relaciones incluidas para el efecto gel). Una lista completa de éstos se encuentra en el apéndice II.

### 2.6.1. - Comportamiento del reactor en estado estacionario.

Utilizando las ecuaciones y los parámetros descritos en la sección anterior se resolvieron las ecuaciones (2.16.a) a (2.16.c) en estado estacionario para el reactor autónomo ( $I_e = 0.002 \text{ mol/l}$ ,  $T_c = 315 \text{ K}$ ). Este juego de parámetros hacen que el sistema sea muy sensible. Se hicieron pruebas relajando las condiciones de operación y diseño y se encontró que el volumen es uno de los parámetros que más influencia tienen en la operación del reactor, ya que de éste depende en buena medida la capacitancia del

sistema. Se seleccionó un volumen relativamente pequeño (2000 l) para garantizar un sistema altamente sensible.

Por medio de manipulaciones algebraicas es posible reducir el sistema a una sola ecuación en función de la conversión donde interviene la temperatura del reactor como parámetro. Esta ecuación se resuelve por un método simple de Newton-Raphson.

Para determinar el número de estados estacionarios del sistema se elaboró el diagrama de Van-Heerden que se muestra en la figura 2.2. Como se observa, el sistema presenta tres estados estacionarios: dos estables (conversión alta-temperatura alta y conversión baja-temperatura baja) y un inestable (conversión media-temperatura media). Estos puntos son los siguientes

	$\chi$ baja-T baja	$\chi$ media-T media	$\chi$ alta-T alta
I, mol/l	2.001365(10-3)	1.627355(10-3)	0.0003735
X	1.023995(10-2)	0.48583536	0.6037532
T, K	315.9556	353.6155	375.5173

Desde el punto de vista de la operación del reactor los dos estados estacionarios estables no interesan, ya que el de baja conversión significa baja productividad, mientras que el de alta conversión puede llevar a una situación difícil o catastrófica (muy alta viscosidad). Por lo tanto, el punto en donde operar el reactor es el inestable, que es un punto de alta sensibilidad. También se encontró que el reactor presenta tres estados estacionarios aún isotérmicamente en un intervalo de temperaturas bastante amplio. En la figura 2.3 se grafica la conversión contra temperatura en el reactor y se muestra con claridad dicho intervalo.

Para el caso del valor de temperatura seleccionado como punto de operación ( $T=353.6155$ ), considerando al reactor en operación isotérmica, las conversiones y concentraciones de iniciador de los tres estados estacionarios son:

estable	$\chi=0.21154$	$I= 0.001539$ mol/l
inestable	$\chi=0.48583$	$I=0.0016273$ mol/l
estable	$\chi=0.8785$	$I=0.0017729$ mol/l

### 2.6.2. - Comportamiento dinámico del reactor

Con la finalidad de corroborar la existencia de los estados estacionarios encontrados y para determinar el comportamiento dinámico del reactor en el espacio fase se resolvió el sistema dinámico (2.16) por medio de la subrutina GEAR incluida en el paquete IMSL (International Mathematical System Library).

Esta subrutina resuelve ecuaciones diferenciales de primer orden de la forma  $y'=f(x,y)$  con condiciones iniciales por medio de un método implícito basado en fórmulas de diferencias hacia atrás (hasta de quinto orden). Este tipo de esquemas son utilizados para la resolución de ecuaciones diferenciales rígidas. La presente subrutina es una adaptación basada en la subrutina DIFSUB elaborada por C. W. Gear<sup>(45)</sup>.

Se seleccionó este método ya que las ecuaciones que describen el modelo son rígidas sobre todo en la zona del efecto gel.

En la figura 2.4 se muestra el plano fase para la operación del reactor isotérmico. Las simulaciones realizadas se listan en la tabla 2.1.

Como se observa, todas las trayectorias convergen a los estados estacionarios estables determinados en la subsección anterior. De esto, se puede concluir que la multiplicidad de estados estacionarios se presenta aún en condiciones isotérmicas y no es debida solamente a la introducción de la ecuación para la temperatura en el reactor.

Las simulaciones realizadas para determinar las trayectorias en operación no isotérmica del reactor se listan en la tabla 2.2. Los resultados se grafican en la figura 2.5.

Los dos estados estacionarios determinados en la sección 2.6.1 para el caso no isotérmico, se repiten en estas simulaciones, generando el de alta conversión un ciclo límite inestable.

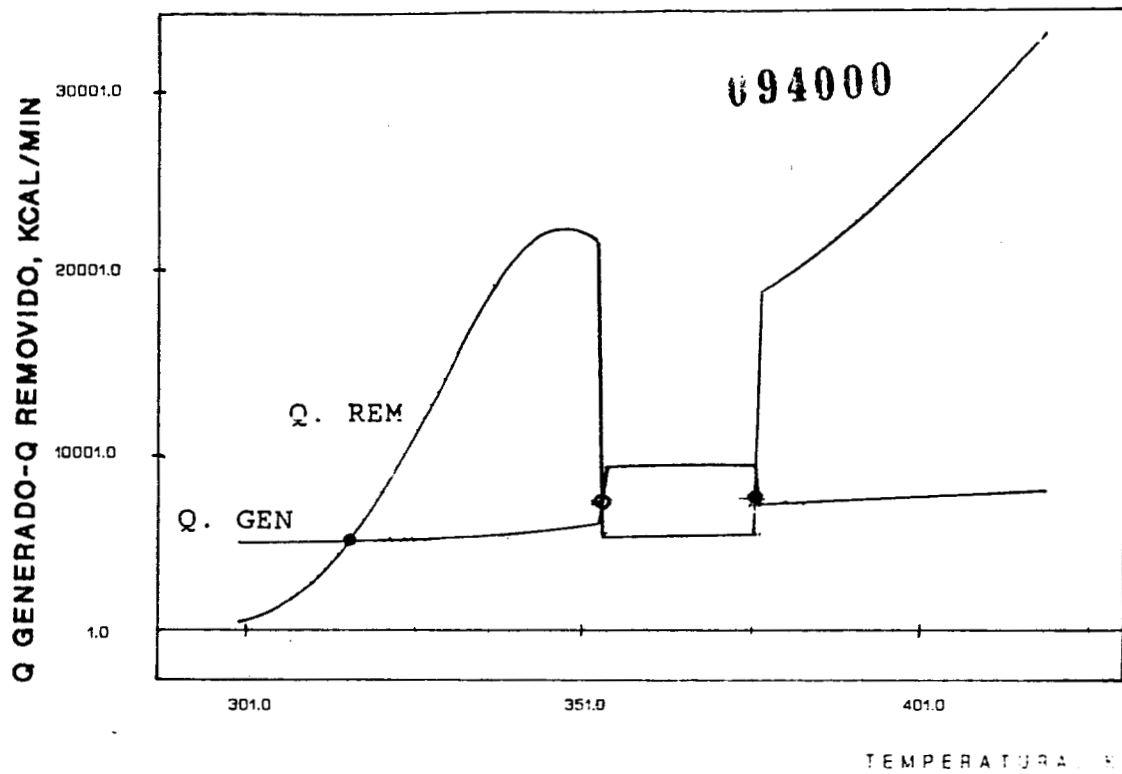


Fig. 2.2.- Diagrama de Van-Heerden para el reactor autónomo

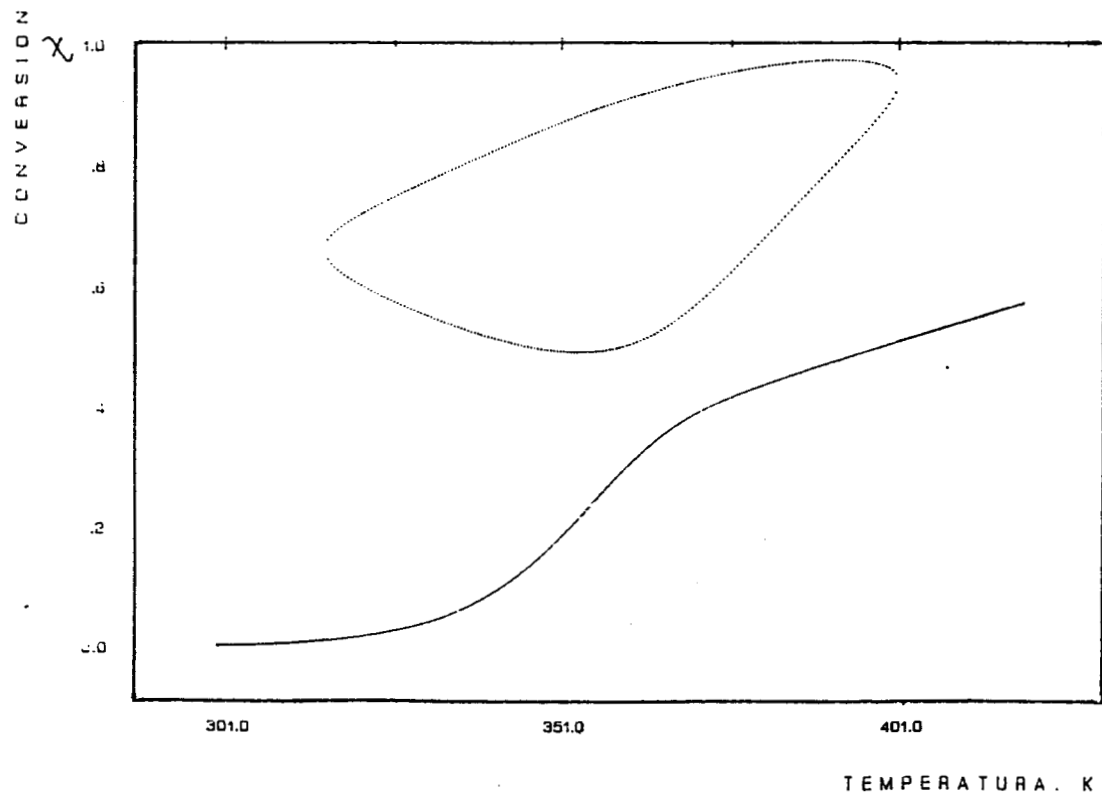
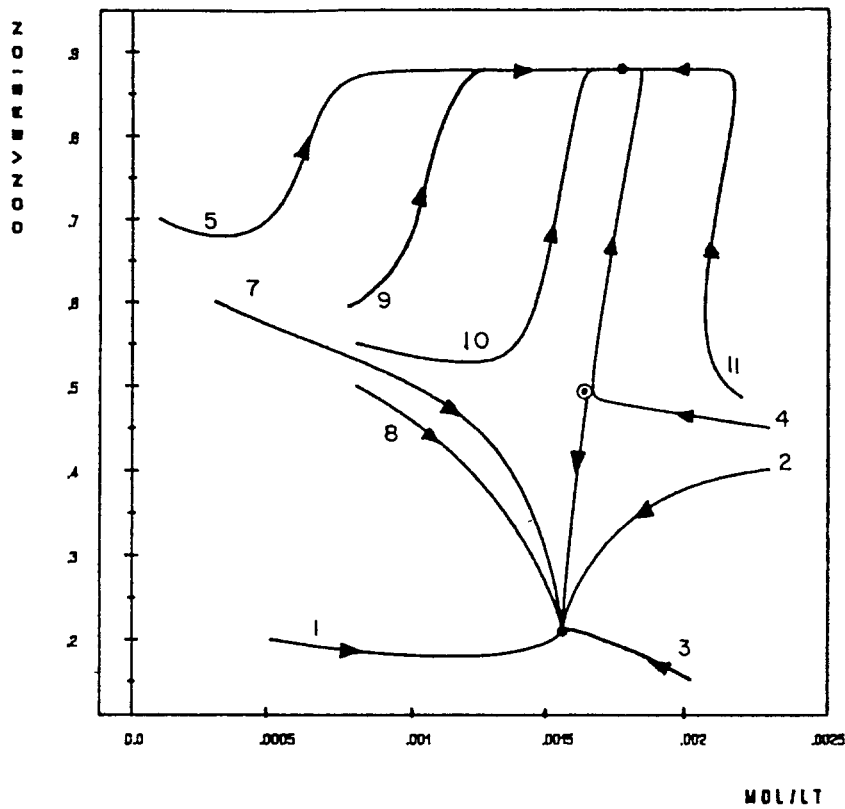


Fig. 2.3.- Diagrama de Bifurcación para el reactor autónomo isotérmico en estado estacionario, utilizando como parámetro de bifurcación la temperatura del reactor



Estos resultados están en total acuerdo con los reportados por Jaisinghani y Ray<sup>(12)</sup> que por medio de análisis de bifurcaciones y estabilidad determinaron la existencia de tres estados estacionarios para este tipo de sistemas: un estado estable y dos inestables, o dos estados estables (que es el presente caso), donde el de alta conversión puede o no presentar un ciclo límite inestable, y un estado inestable.

CONVERSION VS. INICIADOR



• Estado Estable  
 ⊙ Estado Inestable

Fig. 2.4.- Retrato-Fase del reactor autónomo isotérmico

No.	Conversión Inicial	Conc. Inic. Inicial	Conversión Final	Conc. Inic. Final
1	0.2	0.0005	0.2115	0.001539
2	0.4	0.0023	0.2115	0.001539
3	0.15	0.0020	0.2115	0.001539
4	0.45	0.0023	0.8785	0.001772
5	0.70	0.0001	0.8785	0.001772
6	0.4858	0.00163	0.2115	0.001539
7	0.6	0.0003	0.2115	0.001539
8	0.5	0.0008	0.2115	0.001539
9	0.6	0.0008	0.8785	0.001772
10	0.55	0.0008	0.8785	0.001772
11	0.4858	0.0022	0.8785	0.001772

Tabla 2.1.- Simulaciones Dinámicas Isotérmicas realizadas para el Reactor Autónomo

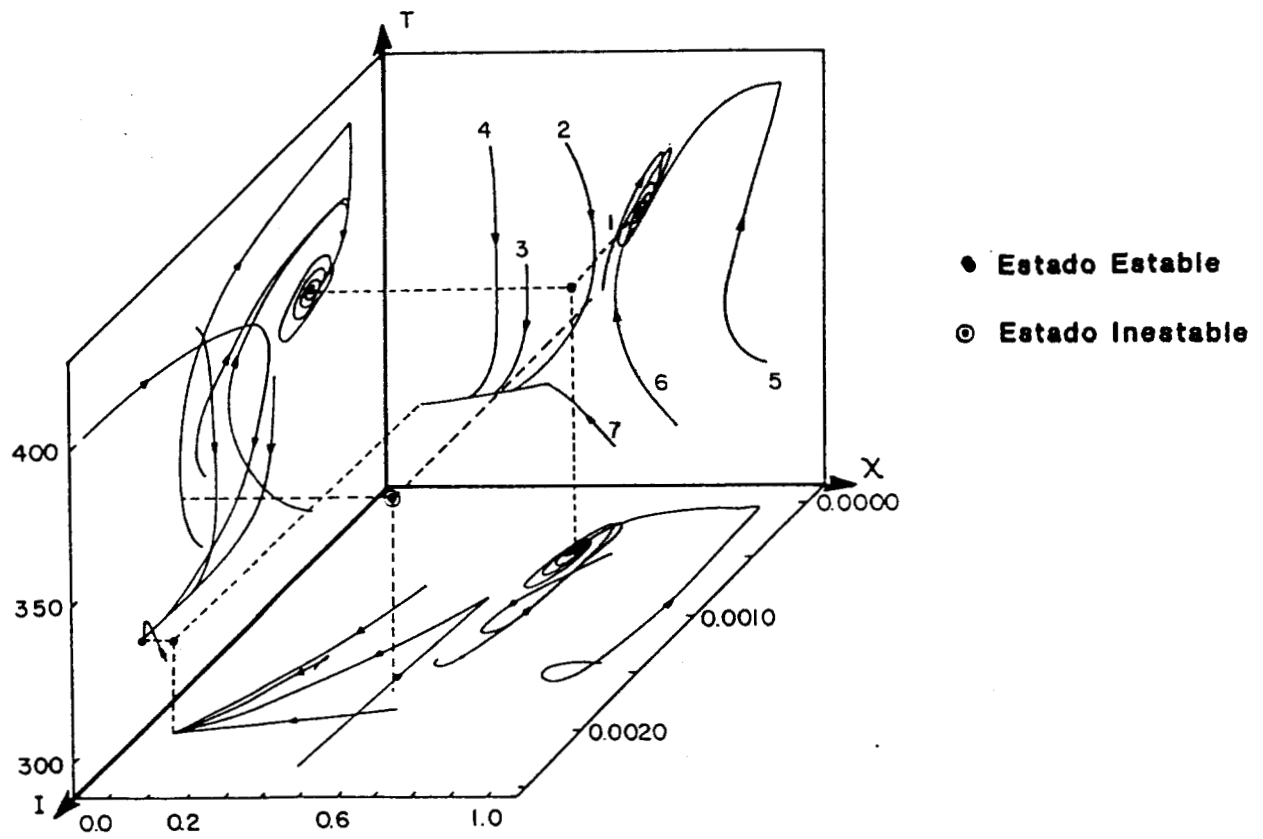


Fig. 2.5.- Retrato-Fase del reactor autónomo no isotérmico

No.	Conv. Inicial	Conc. Inic. Inicial	Temp. Inicial	Conv. Final	Conc. Inic. Final	Temp. Final
1	0.5139	0.001413	358.53	0.60375	0.000374	375.5173
2	0.4200	0.002350	400.00	0.0102	0.002000	315.9556
3	0.3000	0.000700	360.00	0.0102	0.00200	315.9556
4	0.2000	0.001413	400.00	0.0102	0.00200	315.9556
5	0.9500	0.001413	330.00	0.60375	0.000374	375.5173
6	0.7000	0.000400	305.00	0.60375	0.000374	375.5173
7	0.5500	0.001800	300.00	0.0102	0.00200	315.9556

Tabla 2.2.- Simulaciones Dinámicas No Isotérmicas Realizadas para el Reactor Autónomo.

**CAPITULO 3**  
**EL ESQUEMA DE CONTROL**

## CAPITULO 3. EL ESQUEMA DE CONTROL

### *3.1. - Introducción*

En este capítulo se presenta el esquema de control desarrollado para el reactor de polimerización. La idea es, dado el sistema no lineal (SNL) a controlar, encontrar una transformación por medio de técnicas geométricas diferenciales que lleven el SNL a uno equivalente lineal controlable en donde sea posible utilizar la teoría de control lineal y facilite el diseño de los controles.

En la primera parte de este capítulo se hace una revisión somera de la literatura en donde se soporta dicha técnica, así como de las aplicaciones ya publicadas. A continuación, después de introducir las definiciones de algunas operaciones a utilizar, se expone brevemente la idea geométrica de la técnica que se utiliza y se plantea la estructura del SL al que se desea transformar el SNL, así como la transformación necesaria para lograrlo. También se exponen algunas particularidades de la forma del SL.

Posteriormente se construye la transformación y se encuentran las expresiones para las leyes de control.

Con la finalidad de comparar el desempeño de las leyes de control desarrolladas, en la siguiente sección del capítulo se construyen leyes de control a partir del modelo linealizado pero utilizando la misma técnica de transformación.

Por último, los controles que resultan se sintonizan en el espacio lineal transformado por medio de técnicas de control lineal.

### *3.2. - Revisión Bibliográfica.*

De la teoría de control lineal se sabe que cualquier sistema lineal controlable es transformable a uno equivalente donde la estructura del sistema facilita el análisis dinámico y el diseño de las leyes de control. Estos sistemas se dice que están en una Forma Canónica General de Control.

A principios de la década de los ochentas se publicaron trabajos con la

misma idea mencionada arriba, donde se analizaron sistemas no lineales del tipo  $\dot{x}=f(x)+g(x)u$  para buscar su caracterización y encontrar condiciones necesarias y suficientes que determinaban si el sistema no lineal era transformable a un sistema lineal controlable. Dicha transformación se realiza por medio de un cambio de coordenadas en el estado-espacio y en el control-espacio.

Uno de los primeros trabajos publicados fue el de Su<sup>(17)</sup>, donde se desarrolla la teoría para sistemas múltiples estados-una entrada. En éste se presentan las siguientes condiciones necesarias y suficientes para que un sistema de la forma  $\dot{x}=f(x)+g(x)\phi(x,u)$ ;  $x \in \mathbb{R}^n$ ,  $u \in \mathbb{R}$ ,  $\phi$  función escalar, pueda ser mapeado por una transformación  $T(x,u): \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^{n+1}$ ;  $\phi(x(0),0)=0$  y  $\partial\phi/\partial u \neq 0$ , a un sistema lineal controlable. Estas son:

a) Los vectores  $\{g, (ad^1 f(g)), \dots, (ad^{n-1} f(g))\}$  generan a  $\mathbb{R}^n$  en una vecindad  $U(x(0))$ , donde  $ad^1 f(g)=[f,g]=\frac{\partial g}{\partial x}f - (\frac{\partial f}{\partial x})g$  se define como el corchete de Lie y es un campo vectorial; y  $ad^{n-1} f(g)=[f, ad^{n-2} f(g)]$ .

b) El conjunto de campos vectoriales  $\{g, (ad^1 f(g)), \dots, (ad^{n-2} f(g))\}$  es involutivo en una vecindad  $U(x(0))$ .

c) La transformación  $T(x,u)$  es un difeomorfismo  $C^\infty$  con la siguiente forma:

$$T(0,u)=0 \quad \forall t$$

$T_i = T(x, t)$  son los nuevos estados en el sistema transformado;  $1 \leq i \leq n$ .

$T_{n+1}$  a  $T_{n+m} = T(x,u,t)$ , son las nuevas entradas en el sistema transformado.

El sistema lineal controlable se establece que esté en la Forma Canónica de Brunovsky (FCB) ya que si el sistema no lineal (SNL) es transformable a un sistema lineal (SL), todo SL controlable tiene asociado una FCB.

Estas condiciones presentadas en forma de teoremas permiten plantear un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) de donde se pueden obtener las expresiones para la transformación. Esta transformación en realidad es una combinación de un cambio de coordenadas en el estado-espacio y de un cambio de coordenadas en el control-espacio. La demostración de la existencia de estas transformaciones se hace de manera constructiva.

La versión local multiestados-multientradas se publicó posteriormente<sup>(18)</sup>, donde los teoremas antes desarrollados en<sup>(17)</sup> se

extienden a esta nueva versión, presentando el sistema de EDP que se debe resolver para encontrar la transformación. La versión global de este tipo de transformación se puede encontrar en <sup>(19)</sup>.

Calvet y Arkun<sup>(20)</sup> realizaron un desarrollo igual al elaborado por Su para sistemas multiestados-una entrada incluyendo en el análisis perturbaciones medidas y no medidas que se pueden caracterizar de la siguiente forma:

$$\dot{x} = f(x) + \phi(x, u, d_1)g(x) + \Phi(x)D \quad (3.1)$$

Donde  $D(t) \in \mathbb{R}^m$ ,  $D = [d_1, d_2]^{-1}$ ,  $d_1 \in \mathbb{R}^{m_1}$  variables de perturbación medidas,  $d_2 \in \mathbb{R}^{m-m_1}$  variables de perturbación no medidas,  $x(t) \in \mathbb{R}^n$ ,  $f: \mathbb{R}^{n+m+1} \rightarrow \mathbb{R}^n$ ,  $\phi$  función escalar y  $\partial\phi/\partial u \neq 0$ .

Estos sistemas son equivalentes a sistemas cuasilineales de la forma

$$\dot{z} = Az + bv + \xi(z)D \quad (3.2)$$

si existe una transformación que se propone con la siguiente estructura:

$$\begin{aligned} z_i &= T_i(x), \quad i=1, 2, \dots, n \\ v &= T_{n+1}(x, u, d_1) \end{aligned}$$

Donde todas las variables de perturbación que aparecen en el término  $\Phi(x)D$  del sistema 3.1 aparecen en el término  $\xi(z)D$  del sistema 3.2.

En el caso en que todas las perturbaciones se incluyan en el término  $\phi(x, u, d_1)$  de sistema 3.1 (es decir, todas las perturbaciones se pueden medir), el sistema cuasilineal 3.2 se transforma a uno lineal equivalente del tipo  $\dot{z} = Az + bv$ , idea que no se desarrolla en este trabajo.

De lo anterior, se observa que en principio se utilizó la misma técnica que Su, Hunt y Meyer pero el cambio en las coordenadas de control se realiza no solamente por la retroalimentación no lineal en los estados, sino también por la prealimentación no lineal de las perturbaciones  $d_1$ .

Aplicaciones de la técnica de transformación elaborada por Su, Hunt y Meyer a reactores, comenzaron a aparecer en 1985. Hoo y Kantor<sup>(21)</sup> aplicaron

la versión global a un RTCA adiabático con una reacción de primer orden (sistema 2 estados-1 entrada), que presenta múltiples estados estacionarios. Por medio de un control proporcional diseñado en el SL controlable en la FCB y encontrando la expresión para el control en el SNL a través de la transformación inversa lograron estabilizar el reactor en el estado estacionario inestable dejando un offset en la respuesta final.

Otra aplicación a sistemas 2 estados-1 entrada fue un reactor biológico para la generación de metanol en un substrato limitante<sup>(22)</sup>. En este sistema se utilizaron filtros de Kalman para estimar ambos estados (concentración de metanol y densidad celular). También se hicieron pruebas de robustez introduciendo errores en el modelo. Los resultados obtenidos sólo fueron aceptables.

Alvarez et al.<sup>(23)</sup> aplicaron la teoría global a un RTCA con una reacción de primer orden (2 estados-1 entrada). En este trabajo se determinó la región donde la transformación es válida y se encontró que es lo suficientemente grande para cubrir la zona de operación práctica.

Se probaron esquemas de control proporcional y proporcional-integral (PI) diseñados en el sistema lineal transformado. Para el control proporcional se hicieron pruebas para cambios de referencia, perturbaciones en la entrada y variación de parámetros, obteniendo muy buenos resultados.

El control PI no lineal se comparó con un PID lineal. Aunque los dos lograron estabilizar el sistema, la trayectoria con el PI no lineal es mucho menos oscilatoria y sensiblemente más rápida.

Se hace notar que las ganancias de los controles para el PI no lineal fueron seleccionadas por colocación de polos en el sistema lineal transformado, mientras que el control PID lineal se sintonizó a prueba y error.

Una de las pocas aplicaciones de esta técnica de transformación para sistemas múltiples entradas-múltiples salidas, es la publicada por Alvarez et al.<sup>(24)</sup>. La teoría se aplica a un RTCA de polimerización en masa para controlar su temperatura y conversión (sistema 3 estados-2 entradas). Aparte de ser un sistema de múltiples entradas, el modelo matemático utilizado es bastante realista (toma en cuenta el efecto gel y las limitaciones en



transferencia de calor debido al aumento de viscosidad de la mezcla con el aumento de conversión). El modelo presenta tres estados estacionarios donde el estado deseable de operación es el inestable.

La transformación para este sistema se construye y se determina la región de validez de la transformación resultando ésta mucho más grande que la región de operabilidad práctica del reactor.

El control se diseña en el SL equivalente por medio de técnicas de control óptimo encontrando por medio de la transformación inversa su expresión en el sistema original. El control resultante es de la forma proporcional derivativo para la conversión y proporcional para la temperatura. Dicho esquema de control logra estabilizar el reactor en el estado inestable.

En el trabajo que aquí se desarrolla, se realiza una generalización de las técnicas desarrolladas por Su, Hunt y Meyer y ampliadas por Calvet y Arkun.

El sistema a considerar es de la siguiente forma:

$$\dot{x} = f(x, d) + \sum_{l=1}^m g_l(x) u_l$$

donde  $x(t) \in \mathbb{R}^n$ ,  $u(t) \in \mathbb{R}^m$ ,  $d(t) \in \mathbb{R}^l$ .  $f: \mathbb{R}^{n+m+l} \rightarrow \mathbb{R}^n$ ,  $g$  es una función escalar.

Para este sistema múltiples entradas-múltiples salidas se propone una transformación no singular del tipo

$$\begin{aligned} z_i &= T_i(x, d), & i &= 1, 2, \dots, n \\ v_j &= T_j(x, u, d), & j &= n+1, \dots, n+m. \end{aligned}$$

La elaboración y demostración de teoremas generalizados para estas estructuras de SNL's y sus transformaciones quedan fuera del alcance de este trabajo, por lo que éste se concreta a encontrar de manera constructiva la transformación propuesta para el sistema de interés.

Antes de comenzar el desarrollo constructivo de la transformación del sistema que nos ocupa (el reactor de polimerización), se definen las siguientes operaciones:

094000

$$[f, g] = g_x f - f_x g = ad_f(g)$$

donde  $g_x, f_x = \partial / \partial x$ .

$$d_f^0 g = [f, g], \quad d_f^1 g = g, \quad d_f^k g = d_f[d_f^{k-1} g]$$

$$D_f^0 g = g, \quad D_f^1 g = [f, g] + g_t, \quad D_f^k g = D_f[D_f^{k-1} g]$$

donde  $g_t = dg/dt$

$$\langle dg, f \rangle = L_f(g) = g_x f$$

$$L_f^k(g) = L_f(L_f^{k-1}(g))$$

### 3.3. - Desarrollo de Las Expresiones de Control para El SNL.

A continuación se desarrollan las expresiones de las transformaciones que llevan el SNL a su equivalente lineal. De éstas, se obtienen las expresiones para los controles en el SNL.

En el presente desarrollo, la obtención de las transformaciones y las expresiones de control se realiza de manera constructiva y particularizada al caso que nos ocupa. Para un tratamiento más formal y riguroso de la teoría involucrada se remite al lector a la literatura citada en la sección 3.2.

#### 3.3.1. - La transformación a la Forma Canónica de Brunovsky (FCB).

Como se indicó arriba, el objetivo es encontrar una transformación no singular, uno a uno, diferenciable al menos una vez, que mapee el sistema no lineal (2.16),

$$\dot{x}_1 = f_1(x, d) + g_{11} u_1 \quad (2.16.a)$$

$$\dot{x}_2 = f_2(x, d) \quad (2.16.b)$$

$$\dot{x}_3 = f_3(x, d) + g_{32} u_2 \quad (2.16.c)$$

a un sistema lineal controlable (SLC) invariante en el tiempo donde es posible usar la teoría de control para sistemas lineales para controlar este sistema.

Ya que todo SLC tiene como invariantes de control los índices de Kronecker ( $\kappa_i$ ) y con ellos, una Forma Canonica de Brunovsky (FCB) <sup>(18)</sup>:

$$(3.3) \quad \begin{bmatrix} z_1 \\ \vdots \\ z_{\kappa_1} \\ \hline z_{\kappa_1+1} \\ \vdots \\ z_{\kappa_1+\kappa_2} \\ \hline \vdots \\ z_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots & & & \vdots \\ & & & & 1 & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & & & \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & & & 0 & \dots & \dots & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_1 \\ \vdots \\ z_{\kappa_1} \\ \hline z_{\kappa_1+1} \\ \vdots \\ z_{\kappa_1+\kappa_2} \\ \hline \vdots \\ z_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \dots & 0 \\ 0 & \vdots & \vdots \\ \vdots & 0 & \vdots \\ 1 & \dots & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_m \end{bmatrix}$$

donde  $z \in \mathbb{R}^n$  y  $v \in \mathbb{R}^m$ .

se pide que la transformación mapee el SNL (2.16) directamente a una FCB de tal forma que la transformación sea la siguiente:

$$\begin{aligned} T_1(x, d) &= z_1, & T_{n+1}(x, u, d) &= v_1 \\ & & \vdots & \\ T_2(x, d) &= z_2, & & \\ & \vdots & & \\ T_{\kappa_1}(x, d) &= z_{\kappa_1}, & T_{n+m}(x, u, d) &= v_m \\ & \vdots & & \\ T_{\kappa_1+\kappa_2}(x, d) &= z_{\kappa_1+\kappa_2} \end{aligned}$$

y

etc., hasta  $\sum_{i=1}^m \kappa_i = n$

donde a los  $\kappa_i$  se les conoce como índices de Kronecker y se cumple que

$$\kappa_1 < \kappa_2 < \dots < \kappa_m; \quad \sum \kappa_i = n$$

Como se observa, el sistema (3.3) está compuesto por  $m$  subsistemas desacoplados donde cada uno tiene  $\kappa_i$  estados y una entrada de control y es posible reconstruir el  $z_{\kappa_i}$  estado integrando la entrada de control  $v_i$ , el estado  $z_{\kappa_i-1}$  integrando el  $z_{\kappa_i}$  y así sucesivamente, hasta llegar al primer estado de cada subsistema.

La idea de la FCB surge como una herramienta para, por medio de transformaciones no singulares, tratar de determinar las interrelaciones entre las variables de estado (acoplamiento) y, en caso de ser posible, definir subsistemas más pequeños y más fáciles de tratar compuestos por uno o varios de los estados del sistema original donde cada subsistema esté desacoplado de los demás.

Esta idea de desacoplamiento puede visualizarse a través de la matriz de controlabilidad de un sistema lineal,  $\dot{z} = Az + bv$ ; donde  $z \in \mathbb{R}^n$  y  $v \in \mathbb{R}^m$ :

$$M_c = [b, Ab, A^2b, \dots, A^{n-1}b]$$

Para esta matriz de controlabilidad, el rango es  $n$ , por lo que ésta tiene  $n$  columnas independientes. Esto significa que el espacio de controlabilidad es generado por  $n$  columnas de la matriz  $M_c$ .

Si se seleccionan las  $n$  columnas que generen el espacio de controlabilidad de tal manera que se incluyan las  $m$  entradas, la matriz  $M_c$  se puede reescribir

$$M_c = [b_1, Ab_1, \dots, A^{\kappa_1-1}b_1, b_2, \dots, A^{\kappa_2-1}b_2, b_m, \dots, A^{\kappa_m-1}b_m] \quad (3.4)$$

donde los  $\kappa_i$  se definen como los índices de Kronecker.

Reescribiendo el sistema a partir de la matriz de controlabilidad (3.4) se llega a la forma del sistema (3.3) donde el número de los índices de Kronecker determinan el número de subsistemas desacoplados donde cada

subsistema tiene  $k$  estados y una entrada de control. La suma de estos índices es igual a  $n$  ya que los subsistemas deben generar el espacio de controlabilidad del sistema (3.3).

De esta manera, una vez calculados los índices de Krónecker, que también se conocen como invariantes de control, que se puede hacer a partir de la matriz de controlabilidad del sistema original, ya que éstos son invariantes en sistemas equivalentes, la estructura de la FCB queda determinada, y con ella, también la estructura de la transformación.

Por lo tanto, para nuestro caso, calculando los índices de Kronecker en la matriz de controlabilidad del sistema original se puede obtener la FCB y la transformación que se busca.

### 3.3.2. - Determinación de los índices de Kronecker

Dada la expresión generalizada de la matriz de controlabilidad del sistema (2.16)

$$[g_1(x,t), g_2(x,t), [D_f g_1, D_f g_2, [D_f^2 g_1, D_f^2 g_2]] \quad (3.5)$$

para determinar los índices de Kronecker es necesario determinar las columnas linealmente independientes en esta matriz de controlabilidad.

El primer paso será determinar la independencia lineal entre  $g_1$  y  $g_2$ .

$$\text{Dados } g_1 = \begin{bmatrix} \theta \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \text{ y } g_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \gamma(x) \end{bmatrix}, \text{ en } g_1, \theta \text{ siempre es diferente de cero, por}$$

lo tanto  $\gamma(x)$  debe ser diferente de cero para que  $g_1$  y  $g_2$  sean linealmente independientes.

Ya que  $\gamma = \frac{U \text{ Area}}{V \rho C_p}$  (ecuación III.6), donde Area,  $V$ ,  $\rho$  y  $C_p$  son siempre diferentes de cero y menores que infinito, la única posibilidad es que  $U$  sea igual a cero.

De la ecuación (2.15),

$$U = C_3(T - 273) C_4 (1 - \varepsilon \phi)^{A g_2} G_\mu G_v \quad (2.15)$$

Como  $0 \leq \phi \leq 1$  y  $0 \leq \varepsilon \leq 1$ , para que  $U$  sea cero, existen dos posibilidades: que  $(1 - \varepsilon \phi)$  sea igual a cero, lo que es físicamente imposible o que  $G_\mu$  sea igual a cero.

Para que esto se cumpla, es necesario que, de la ecuación (III.13) se cumpla que

$$A(T) = -B\phi \quad (3.6)$$

Sustituyendo la expresión de  $A$  (ecuación (III.15)), la ecuación (3.6) queda como sigue

$$-A_4(T - T_g)^2 + A_5 = -B\phi \quad (3.7)$$

Despejando  $T$  obtenemos el contorno del conjunto donde  $G_\mu$  es igual a cero

$$T = \pm \left( \frac{B\phi + A_5}{A_4} \right)^{1/2} + T_g \quad (3.8)$$

La expresión (3.8) es la ecuación de una parábola que delimita la región donde  $g_1$  y  $g_2$  son linealmente independientes. Esta región se identifica con la letra  $D$ .

Sustituyendo valores, se observa que la región  $D$  de validez de la independencia lineal es mucho más grande que la zona de operabilidad práctica del reactor ya que  $244.11 \text{ K} < T < 530.18 \text{ K}$  que son los valores más alto de la rama inferior de la parábola y más bajo de la rama superior. En la figura 3.1 se muestra esta región  $D$  de validez.

Después de determinar la independencia lineal de  $g_1$  y  $g_2$  en una región adecuada, sólo basta encontrar la tercer columna que genere el espacio de controlabilidad. Para la prueba de independencia se elige a  $D_f g_1$ , que se puede escribir:

$$D_f g_1 = [f, g_1] + \dot{g}_1$$

Como  $\dot{g}_1=0$  y  $\frac{\partial g_1}{\partial x}$ , entonces

$$[f, g_1] = -\frac{\partial f}{\partial x} g_1$$

Desarrollando el Jacobiano indicado y la multiplicación con  $g_1$ , la expresión para  $[f, g_1]$  queda como sigue:

$$[f, g_1] = - \begin{bmatrix} f_{11} \theta \\ f_{21} \theta \\ f_{31} \theta \end{bmatrix}$$

Si  $g_1$ ,  $g_2$  y  $D_f g_1$  son linealmente independientes, entonces su determinante debe ser diferente de cero:

$$|g_1, g_2, D_f g_1| = \begin{vmatrix} \theta & 0 & -f_{11} \theta \\ 0 & 0 & -f_{21} \theta \\ 0 & 0 & -f_{31} \theta \end{vmatrix} = \theta^2 \gamma f_{21} \neq 0$$

Como  $\theta$  y  $\gamma$  son diferentes de cero, sólo es necesario probar que  $f_{21}$  es diferente de cero.

Ya que  $f_2 = -[(1-\varepsilon\phi)\Omega + \theta]\phi + \theta\phi$ , la derivada con respecto a  $x_1$  es

$$f_{21} = -\phi(1-\varepsilon\phi) \frac{\partial \Omega}{\partial x_1}$$

Por lo tanto, para que  $f_{21}$  sea cero, existen dos posibilidades:

- 1)  $1-\varepsilon\phi=0$
- 2)  $\frac{\partial \Omega}{\partial x_1} = 0$

Para que se cumpla la primera alternativa  $\phi$  debe ser igual a  $1/\varepsilon$  lo que es físicamente imposible. Entonces, sólo es necesario probar que  $\frac{\partial \Omega}{\partial x_1}$  no es igual a cero.

La derivada de  $\Omega$  con respecto al iniciador se puede escribir como

$$\frac{\partial \Omega}{\partial x_1} = \frac{k_p^2}{k_t} \frac{\partial P}{\partial x_1} \quad (3.9)$$

Ahora, el problema es demostrar que la derivada de  $P$  con respecto al iniciador no es cero, y ya que  $P$  es la concentración de polímeros vivos, físicamente se debe cumplir que  $\partial P / \partial I > 0$ . Si se escribe la ecuación (III.22) para  $P$

$$P^2 - 2fk_d I \exp[-(A_0 + A_0 I + A_1 \theta / T) G_\mu(\theta, T)] P - 2fk_d I / k_t^0 \quad (III.22)$$

Derivando implícitamente esta ecuación con respecto a  $I$  y utilizando las definiciones de  $\theta_t$  y  $k_t$  (ecuaciones III.20 y III.18), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial P}{\partial I} = \frac{1 - A_0 (1 - k_t / k_t^0) I}{k_t [( \theta_t G_\mu I )^2 + \frac{2I}{fk_d k_t^0}} \quad (3.11)$$

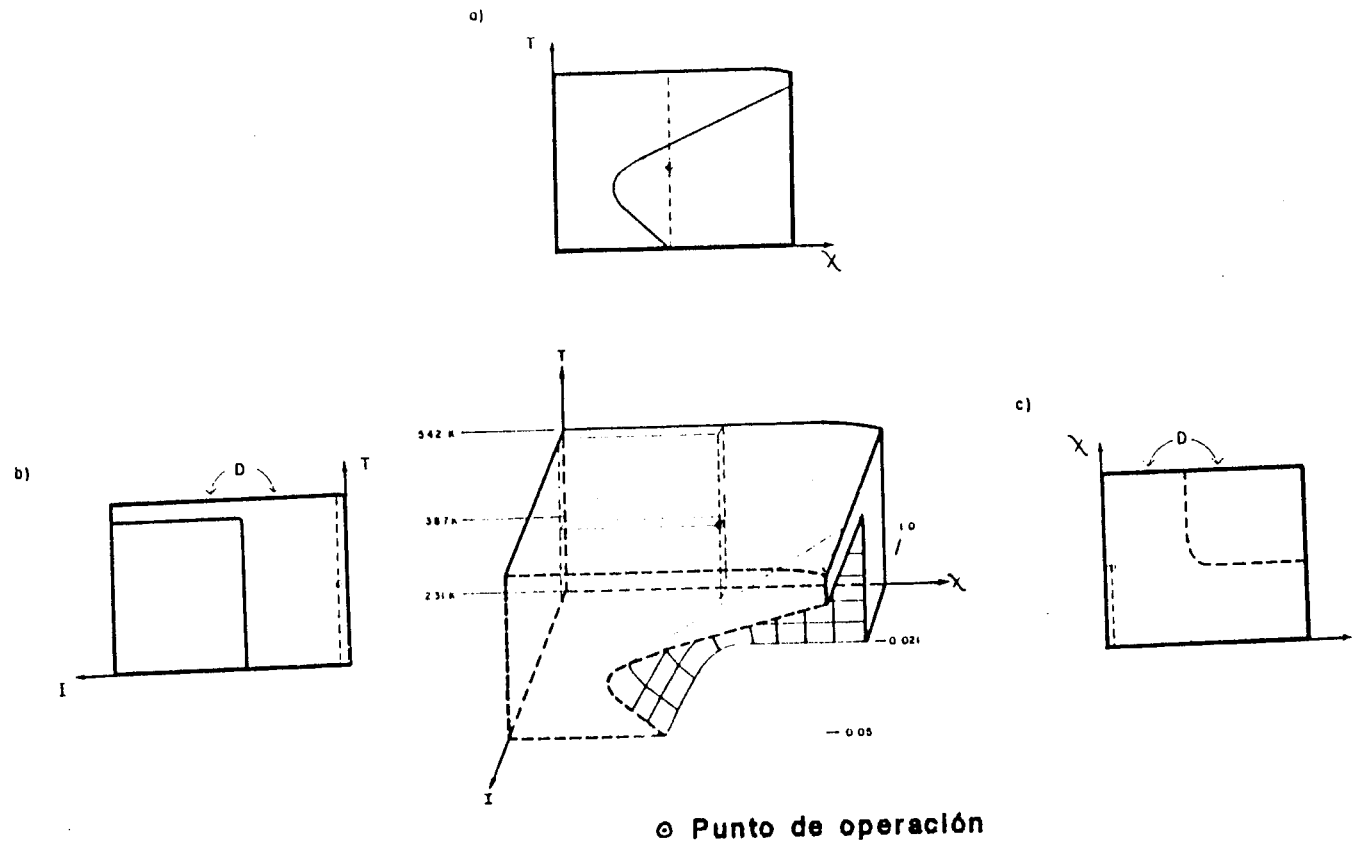
Entonces para que  $\frac{\partial P}{\partial I} > 0$ ,

$$0 < I < \frac{1}{A_0 (1 - k_t / k_t^0)}$$

De esta forma queda delimitado la región  $D$  en el cual existe una independencia lineal entre  $g_1$ ,  $g_2$  y  $D_f g_1$ , ya que se han encontrado límites para el iniciador, fracción monómero y temperatura. La figura 3.1 muestra dicho espacio  $D$ . El punto que se indica, ubicado por líneas punteadas es el estado estacionario inestable determinado por el análisis en estado estacionario y que más adelante se utilizará como punto de control.

Los índices de Kronecker pueden calcularse por medio del algoritmo presentado en la referencia 29, donde  $\alpha_0$  es el número de vectores independientes entre  $g_1$  y  $g_2$ ,  $\alpha_2$  es el número de vectores independientes





**Fig. 3.1.- Región D donde el reactor es transformable a su lineal equivalente y se garantiza la operación con un único atractor. El punto de operación seleccionado (estado estacionario inestable) se ubica por medio de líneas punteadas.**

**a) Proyección en las coordenadas X-T**

**b) Proyección en las coordenadas I-T**

**c) Proyección en las coordenadas I-X**

entre  $g_1, g_2, D_f g_1$  y  $D_f g_2$  y  $\alpha_2$  es el número de vectores independientes entre  $g_1, g_2, D_f g_1, D_f g_2, D_f^2 g_1$  y  $D_f^2 g_2$ . Ya que la dimensión del sistema a analizar es tres, el número de vectores linealmente independientes en la matriz de controlabilidad debe ser tres. Al haber demostrado la independencia lineal de  $g_1, g_2$  y  $D_f g_1$  en un espacio suficientemente grande,  $\alpha_0$  es igual a 2,  $\alpha_1$  es igual a 3 y  $\alpha_2$  es igual a tres. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \alpha_0 = 2 \\ \kappa_2 &= \alpha_1 - \alpha_0 = 1 \\ \kappa_3 &= \alpha_2 - \alpha_1 = 0 \end{aligned}$$

Una vez dados los índices de Kronecker, con la ayuda de la sección 3.3.1 se obtiene la siguiente estructura para la transformación propuesta:

$$\begin{aligned} T_1 &= z_1 \\ T_2 &= z_2 \\ T_3 &= z_3 \\ T_4 &= v_1 \\ T_5 &= v_2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

### 3.3.3. - Construcción de la transformación.

Una vez determinada las estructuras de la FCB y de la transformación  $T$ , en esta sección se desarrollarán las expresiones de  $T$ .

Derivando con respecto al tiempo la transformación (3.12) y valiéndose de la estructura de la FCB, se obtiene

$$\begin{aligned} \dot{T}_1 &= T_2 \\ \dot{T}_2 &= T_4 \\ \dot{T}_3 &= T_5 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Que es un subsistema compuesto por dos subsistemas un estado-una salida,

ambos desacoplados.

Aplicando la regla de la cadena, el sistema (3.13) queda como sigue

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_1}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial T_1}{\partial u} \dot{u} + \frac{\partial T_1}{\partial d} \dot{d} + \frac{\partial T_1}{\partial t} &= T_2 \\ \frac{\partial T_2}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial T_2}{\partial u} \dot{u} + \frac{\partial T_2}{\partial d} \dot{d} + \frac{\partial T_2}{\partial t} &= T_4 \\ \frac{\partial T_3}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial T_3}{\partial u} \dot{u} + \frac{\partial T_3}{\partial d} \dot{d} + \frac{\partial T_3}{\partial t} &= T_5 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Con las condiciones

$$\frac{\partial T_1}{\partial x} g_1 = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial x} g_2 = 0 \quad (3.16)$$

Ya que la transformación en los estados no depende de  $u$ , el sistema (3.14) y las ecuaciones (3.15) y (3.16) proporcionan la transformación. Reescribiendolos en la forma  $\langle \dots \rangle$

$$\langle dT_1, g_1 \rangle = 0 \quad (3.17.a)$$

$$\langle dT_1, g_2 \rangle = 0 \quad (3.17.b)$$

$$\langle dT_1, f \rangle + \frac{\partial T_1}{\partial t} = T_2 \quad (3.17.c)$$

$$\langle dT_2, f + g_{11} u_1 + g_{22} u_2 \rangle + \frac{\partial T_2}{\partial t} = T_4 \quad (3.17.d)$$

$$\langle dT_3, f + g_{11} u_1 + g_{22} u_2 \rangle + \frac{\partial T_3}{\partial t} = T_5 \quad (3.17.e)$$

donde las derivadas de  $T_i$  contra el tiempo son cero porque es un sistema invariante en el tiempo.

Desarrollando las ecuaciones (3.17.a) y (3.17.b)

$$\sum_{i=1}^2 \frac{\partial T_1}{\partial x_i} g_i = \frac{\partial T_1}{\partial x_1} = 0 \quad (3.18)$$

y

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_1}{\partial x_i} g_2 = \gamma \frac{\partial T_1}{\partial x_3} = 0 \quad 094000 \quad (3.19)$$

se observa que  $T_1$  no depende de  $x_1$  ni de  $x_3$ , ya que  $\theta$  y  $\gamma$  son diferentes de cero. Por lo tanto, se asigna arbitrariamente

$$T_1 = x_2 \quad (3.20)$$

De la ecuación (3.17.c)

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_1}{\partial x_i} f_i + \frac{\partial T_1}{\partial t} = T_2 \quad (3.21)$$

y utilizando los resultados anteriores, se obtiene que

$$T_2 = f_2 \quad (3.22)$$

Desarrollando la ecuación (3.17.d)

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_2}{\partial x_i} (f + g_{11} u_1 + g_{22} u_2) = T_4$$

la expresión para  $T_4$  es

$$T_4 = \langle df_2, f \rangle + \theta f_{21} u_1 + \gamma f_{23} u_2 \quad (3.23)$$

De igual manera, con la ecuación (3.17.e)

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_3}{\partial x_i} (f + g_{11} u_1 + g_{22} u_2) = T_5 \quad (3.24)$$

Como no tenemos una ecuación para  $T_3$ , asignamos arbitrariamente  $T_3 = x_3$  y se obtiene

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial x_3}{\partial x_i} (f + g_{11} u_1 + g_{22} u_2) = T_5 \quad (3.25)$$

entonces,

$$T_5 = f_3 + g_2 u_2 \quad (3.26)$$

De lo anterior, la transformación es

$$T_1 = x_2 \quad (3.27.a)$$

$$T_2 = f_2 \quad (3.27.b)$$

$$T_3 = x_3 \quad (3.27.c)$$

$$T_4 = \langle df_2, f \rangle + \theta f_{21} u_1 + \gamma f_{23} u_2 = v_1 \quad (3.27.d)$$

$$T_5 = f_3 + g_2 u_2 = v_2 \quad (3.27.e)$$

donde  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$  corresponden a los nuevos estados y  $T_4$  y  $T_5$  a las nuevas entradas en el sistema lineal equivalente.

### 3.3.4. - Expresiones para las leyes de control en el SNL

Las expresiones (3.27.a) a (3.27.e) proporcionan la transformación del SNL al SL controlable elegido. De éstas es posible obtener las expresiones de los controles en el sistema original.

Si asignamos una trayectoria a seguir  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$ ,  $\bar{x}_3$ , las acciones de control en el espacio transformado toman la siguiente forma:

$$\bar{v}_1 = \langle df_2, f \rangle_x + \theta \bar{f}_{21} \bar{u}_1 + \gamma \bar{f}_{23} \bar{u}_2$$

$$\bar{v}_2 = \bar{f}_3 + \bar{g}_2 \bar{u}_2$$

y que se pueden escribir también como a continuación:

$$\bar{v}_1 = \langle df_2, \dot{\bar{x}} \rangle_x \quad (3.28)$$

$$\bar{v}_2 = \dot{\bar{x}}_3 \quad (3.29)$$

Con la finalidad de corregir cualquier desviación del sistema y cancelar perturbaciones no medidas se introduce una ley  $L_i$  de control PID. De esta manera, las acciones de control son las siguientes:

$$v_1 = \bar{v}_1 + L_1(T_1, T_2) \quad (3.30)$$

$$v_2 = \bar{v}_2 + L_2(T_3) \quad (3.31)$$

donde  $L_1 = k_p^m (\bar{T}_1 - T_1) + k_i^m \int (\bar{T}_1 - T_1) dt + k_d^m dT_1/dt$  y

$$L_2 = k_p^t (\bar{T}_3 - T_3) + k_i^t \int (\bar{T}_3 - T_3) dt + k_d^t dT_3/dt$$

Combinando las ecuaciones (3.27.e), (3.29) y (3.31) se obtiene una expresión para el control de temperatura en el espacio original:

$$u_2 = \frac{L_2 - f_3 + \dot{x}_3}{g_2} \quad (3.32.a)$$

De la misma manera se puede obtener la expresión para el control de la conversión. Combinando las ecuaciones (3.27.d), (3.30) y (3.32) y despejando para  $u_1$  se obtiene:

$$u_1 = \frac{L_1 - \langle df_2, f \rangle - f_{23} (L_2 + \dot{x}_3 - f_3) + \ddot{x}_2 - \theta \ddot{\delta}_1}{\theta f_{21}} \quad (3.32.b)$$

Para el caso de regulación de estados, las expresiones de los controles son las mismas que las ecuaciones 3.32.a y 3.32.b eliminando los términos que corresponden a las derivadas de las trayectorias a seguir, ya que éstas son cero.

$$u_2 = \frac{L_2 - f_3}{g_2} \quad (3.33.a)$$

$$u_1 = \frac{L_1 - \langle df_2, f \rangle + f_{23} (L_2 - f_3) - \theta \ddot{\delta}_1}{\theta f_{21}} \quad (3.33.b)$$

### 3.3.5. - El SNL a lazo cerrado

Una vez desarrolladas las expresiones para los controles se sustituyen éstas en el sistema (2.16) para cerrar los lazos de control y las expresiones que se obtienen para el caso de seguimiento de trayectorias son las siguientes:

$$\dot{x}_1 = \frac{L_1 - f_{22} f_2 - f_{23} (L_2 + \dot{x}_3) + \langle df_2, x \rangle_x - \theta \dot{d}_1}{f_{21}} \quad (3.34.a)$$

$$\dot{x}_2 = f_2(x, d_1) \quad (3.34.b)$$

$$\dot{x}_3 = L_2 + \dot{x}_3 \quad (3.34.c)$$

Y para el caso de regulación:

$$\dot{x}_1 = \frac{L_1 - f_{22} f_2 - f_{23} L_2 - \theta \dot{d}_1}{f_{21}} \quad (3.35.a)$$

$$\dot{x}_2 = f_2(x, d_1) \quad (3.35.b)$$

$$\dot{x}_3 = L_2 \quad (3.354.c)$$

De aquí se observa que el lazo de temperatura se encuentra desacoplado del lazo de conversión-iniciador y que existe una cancelación perfecta de perturbaciones en la entrada para el lazo de temperatura.

En lo que respecta a las ecuaciones 3.34.a y 3.34.b (así como para las ecuaciones 3.35.a y 3.35.b que son las que corresponden a regulación), se puede ver que una perturbación en la conversión de entrada ( $d_1$ ) no puede ser cancelada inmediatamente por el control de conversión ( $u_1$ ) ya que la perturbación aparece tanto en (3.34.a) como en (3.34.b).

También es importante hacer notar la existencia de una dinámica para el iniciador (ecuación 3.34.a) y que es imposible evitar, así como la ausencia de acción directa de control en la ecuación de la conversión. Esto hace más difícil de predecir el comportamiento dinámico del iniciador y la temperatura para el presente caso.

Si se deriva con respecto al tiempo la ecuación 3.34.b se obtiene:

$$\ddot{x}_2 = f_{21} \dot{x}_1 + f_{22} \dot{x}_2 + f_{23} \dot{x}_3 + \theta \ddot{d}_1 \quad (3.36)$$

Sustituyendo las expresiones de las derivadas con respecto al tiempo se obtiene la siguiente expresión:

$$\ddot{x}_2 = L_1 \ddot{x}_2 \quad (3.37)$$

Aquí se muestra que el sistema para el caso de seguimiento de trayectorias, en realidad está desacoplado en la derivada del estado  $x_2$  (fracción mol o conversión) y el estado  $x_1$  (temperatura). Por lo tanto, es posible determinar el comportamiento de  $T$  y  $f_2$  pero no directamente el de  $x_2$ .

Lo mismo se puede decir para el caso de regulación.

### 3.4. - Desarrollo de Las Expresiones de Control para El Sistema Linealizado.

La manera como tradicionalmente se diseñan los controles para un sistema no lineal es por medio de una linealización de las ecuaciones del modelo matemático que describe el proceso. Con la finalidad de tener un marco de comparación para evaluar el desempeño de los controles desarrollados en la sección anterior, a continuación se desarrollan controles para un modelo linealizado por medio de series de Taylor donde sólo se toman en cuenta los términos de primer orden.

La idea es, dado el modelo linealizado, plantear una transformación que lo mapee a una FCB, donde se construye el control. Por lo tanto, la metodología a emplear es la misma que para el desarrollo de los controles no lineales.

#### 3.4.1. - Contrucción del modelo linealizado.

Dado el sistema (2.16), escrito en la forma simplificada (2.17)

$$\dot{x} = f(x, d) + \sum_{i=1}^m g_i u_i \quad (2.17)$$

por medio de una expansión en series de Taylor, tomando sólo los términos de primer orden, se obtiene su expresión linealizada:



$$\begin{aligned} \dot{x} = & f_x^{\circ} + f_x^{\circ}(x-x^{\circ}) + f_d^{\circ}(d-d^{\circ}) + g_1^{\circ} u_1^{\circ} + g_1^{\circ} u_1^{\circ} + g_1^{\circ} u_1^{\circ}(x-x^{\circ}) + g_1^{\circ} u_1^{\circ}(d-d^{\circ}) + g_1^{\circ}(u_1-u_1^{\circ}) \\ & + g_2^{\circ} u_2^{\circ} + g_2^{\circ} u_2^{\circ}(x-x^{\circ}) + g_2^{\circ} u_2^{\circ}(d-d^{\circ}) + g_2^{\circ}(u_2-u_2^{\circ}) \end{aligned} \quad (3.38)$$

donde  $d^{\circ}(t)$ ,  $u^{\circ}(t)$ ,  $x^{\circ}(t)$ ,  $0 \leq t < \infty$

$^{\circ}$  representa una trayectoria de diseño para la linealización que no forzosamente coincide con la trayectoria de referencia.

$b_x$  representa la matriz jacobiana de  $b$  con respecto a  $x$

Reagrupando términos, la ecuación (3.38) se puede reescribir:

$$\dot{x} = A(t)x + D(t)d + B(t)u + \beta(t) \quad (3.39)$$

donde  $A(t) = f_x^{\circ} + g_{1x}^{\circ} u_1^{\circ} + g_{2x}^{\circ} u_2^{\circ}$

$$B(t) = [g_1^{\circ}, g_2^{\circ}]$$

$$D(t) = f_d^{\circ} + g_{1d}^{\circ} u_1^{\circ} + g_{2d}^{\circ} u_2^{\circ}$$

$$\beta(t) = x^{\circ} + \delta(t)$$

$\delta(t) = -[A(t)x^{\circ} + D(t)d^{\circ} + B(t)u^{\circ}]$  son arreglos matriciales de tamaño apropiado.

que es la expresión linealizada en series de Taylor del sistema (2.16) que se cumple alrededor de la trayectoria de diseño ( $^{\circ}$ ).

### 3.4.2. - Construcción de la transformación.

El objeto de la presente sección es desarrollar una transformación para llevar el sistema lineal (3.39) a una FCB donde diseñar los controles.

Siendo el sistema (3.39) una linealización del sistema (2.16) se puede afirmar que en una vecindad del punto  $x^{\circ}$ , el sistema es controlable por lo que tiene asociada una FCB y con ella, sus índices de Kronecker. Dados los resultados de las secciones 3.3.1 y 3.3.2, donde se desarrolló la expresión

de la transformación del SNL a un SL en la FCB, se calcularon los invariantes de control y se encontró la FCB asociada a este sistema, se puede afirmar que ya que el sistema (3.39) es un caso particular del sistema (2.16) que se cumple en una vecindad alrededor de  $x^0$ , la FCB asociada y los índices de Kronecker son los mismos, y por lo tanto, la forma de la transformación es la misma que para el SNL. Para encontrar las expresiones se siguen los mismos pasos que en la sección 3.3.3.

Para el sistema linealizado se propone la siguiente transformación:

$$z = T(x, u, d, \beta)$$

Derivando con respecto al tiempo y aplicando la regla de la cadena:

$$\dot{z} = \begin{bmatrix} \dot{z}_1 \\ \dot{z}_2 \\ \dot{z}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{f}_1 \\ \dot{f}_2 \\ \dot{f}_3 \end{bmatrix} = T_x \dot{x} + T_u \dot{u} + T_d \dot{d} + T_{\beta} \dot{\beta} = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z \\ v_1 \\ v_2 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

Sustituyendo las expresiones escalares de la ecuación (3.40) por la forma  $\langle \dots \rangle$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle dT_1, \dot{x} \rangle_x + \langle dT_1, \dot{d} \rangle_d + \langle dT_1, \dot{u} \rangle_u + \langle dT_1, \dot{\beta} \rangle_{\beta} &= T_2 \\ \langle dT_2, \dot{x} \rangle_x + \langle dT_2, \dot{d} \rangle_d + \langle dT_2, \dot{\beta} \rangle_{\beta} &= v_1 \\ \langle dT_3, \dot{x} \rangle_x + \langle dT_3, \dot{d} \rangle_d + \langle dT_3, \dot{u} \rangle_u &= v_2 \end{aligned} \quad (3.41)$$

Por construcción,  $T_2$ ,  $v_1$  y  $v_2$  no dependen de  $\dot{u}$  y  $\dot{\beta}$ ; por lo tanto  $dT_2 = dT_3 = 0$  y  $dT_{\beta} = 0$ ;  $T_2$  no depende de  $\dot{d}$ , por lo que  $dT_1 = 0$ . Entonces el sistema (3.41) se puede reescribir:

$$T_2 = \langle dT_1, \dot{x} \rangle_x \quad (3.42.a)$$

$$v_1 = \langle dT_2, \dot{x} \rangle_x + \langle dT_2, \dot{d} \rangle_d \quad (3.42.b)$$

$$v_2 = \langle dT_3, \dot{x} \rangle_x + \langle dT_3, \dot{d} \rangle_d \quad (3.42.c)$$

Substituyendo el lado derecho de la ecuación (3.39) en el lado derecho de la ecuación (3.42.a),

$$T_2 = \langle dT_1, (Ax + Dd + Bu + \beta) \rangle$$

Se sabe, también, que  $T_2$  no depende de  $u$  por lo que

$$\langle dT_1, g_1^0 \rangle = 0 \quad (3.43.a)$$

$$\langle dT_1, g_2^0 \rangle = 0 \quad (3.43.b)$$

Por lo que la expresión para  $T_2$  es la siguiente:

$$T_2 = \langle dT_1, Ax + Dd + \beta \rangle \quad (3.44)$$

Desarrollando la ecuaciones (3.43.a) y (3.43.b),

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial T_1}{\partial x_1} & \frac{\partial T_1}{\partial x_2} & \frac{\partial T_1}{\partial x_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0 \quad y$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial T_1}{\partial x_1} & \frac{\partial T_1}{\partial x_2} & \frac{\partial T_1}{\partial x_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \gamma \end{bmatrix} = 0$$

se observa que  $\frac{\partial T_1}{\partial x_2}$  debe ser diferente de cero.

Siguiendo la construcción de la transformación no lineal, se asigna  $T_1 = x_2$ , por lo que  $\frac{\partial T_1}{\partial x_2}$  es igual a 1. Así, se obtiene la expresión para  $T_2$

$$T_2 = a_2^T x + d_2^T d + \delta_2^T x_2 + \delta_2 \quad (3.45)$$

donde  $a_2$ ,  $d_2$  y  $\delta_2$  son los renglones correspondientes de las matrices definidas en la sección 3.4.1.

Para hacer coincidir  $T_3$  con  $x_3$  y así obtener la misma transformación que en el caso del SNL, se asigna

$$\frac{\partial T_3}{\partial x_1} = \frac{\partial T_3}{\partial x_2} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial T_3}{\partial x_3} = 1$$

Con lo anterior la transformación para el sistema lineal es:

$$T_1 = x_2 \quad (3.46.a)$$

$$T_2 = a_2^T x + d_2^T d + \dot{x}_2^0 + \delta_2 \quad (3.46.b)$$

$$T_3 = x_3 \quad (3.46.c)$$

$$v_1 = a_2^T (Ax + Dd + \dot{x}^0 + \delta) + \theta a_{21} u_1 + \gamma^0 a_{23} u_2 + \theta \dot{d}_1 \quad (3.46.d)$$

$$v_2 = a_3^T x + d_3^T d + \dot{x}_3^0 + \delta_3 + \gamma^0 u_2 \quad (3.46.e)$$

### 3.4.3. - Desarrollo de las expresiones para los controles

Supóngase que se asignan trayectorias  $\bar{x}_2$  y  $\bar{x}_3$  (que no necesariamente coinciden con las trayectorias de linealización  $x_2^0$  y  $x_3^0$ ). Entonces, las expresiones de los controles para estas trayectorias en el espacio transformado son:

$$\bar{v}_1 = a_2^T (A\bar{x} + D\bar{d} + \dot{\bar{x}}^0 + \bar{\delta}) + \theta a_{21} \bar{u}_1 + \gamma^0 a_{23} \bar{u}_2 + \theta \dot{\bar{d}}_1 \quad (3.47.a)$$

$$\bar{v}_2 = a_3^T \bar{x} + d_3^T \bar{d} + \dot{\bar{x}}_3^0 + \bar{\delta}_3 + \gamma^0 \bar{u}_2 \quad (3.47.b)$$

Incluyendo leyes de control PID  $L_1(T_1, T_2)$  y  $L_2(T_3)$  como en el caso no lineal, las expresiones de control en el sistema transformado quedan como siguen:

$$v_1 = \bar{v}_1 + L_1 (T_1, T_2)$$

$$v_2 = \bar{v}_2 + L_2 (T_3)$$

Sustituyendo en estas las ecuaciones (3.46. d. y e.) y las ecuaciones (3.47) y reacomodando para despejar  $u_1$  y  $u_2$ , se encuentran las expresiones para los controles en el sistema lineal:

$$u_2 = \frac{L_2 + \dot{x}_3 - (a_{32}^T x + d_3^T d + \beta_3)}{\gamma_0} \quad (3.48.a)$$

$$u_1 = \frac{L_1 + a_{21}^T \dot{x}_1 - \theta \dot{d}_1 - \gamma^0 a_{23} u_2 - a_2^T (Ax + Dd + \beta)}{\theta f_{21}^0} \quad (3.48.b)$$

Para el caso de regulación, las expresiones son las mismas pero eliminando las derivadas con respecto a las trayectorias de los estados.

#### 3.4.4. - El SL a Lazo Cerrado.

En términos de partes lineales y no lineales el sistema (2.16) puede representarse como sigue:

$$\dot{x} = Ax + Hd + Bu + \delta + \eta(X, d) \quad (3.50)$$

donde  $\eta$  es un vector que toma en cuenta los términos de orden mayor a uno de la representación en series de Taylor del sistema 2.16.

Si se sustituyen las expresiones de control (3.48. a y b) en el sistema (3.50) para cerrar los lazos, los controles sólo logran desacoplar la parte lineal del proceso, ya que estos están derivados tomando sólo en cuenta la parte lineal del sistema. Es de esperar que la presencia del vector  $\eta$  induzca interacciones no lineales difíciles de cuantificar entre la temperatura y la conversión.

### 3.5. - Sintonizado de Los Controles.

El sintonizado de los lazos de conversión y temperatura se hizo en el sistema equivalente lineal aplicando conceptos bien conocidos de la teoría de control lineal, ya que la correspondencia con las variables de estado de interés, conversión (o fracción monómero) y temperatura, es directa con los estados  $T_1$  y  $T_3$  en el espacio transformado. Esto permite lograr una respuesta dinámica deseada en ambos lazos con relativa facilidad.

El proceso de sintonizado se hace para el caso de regulación con cambios en los estados del reactor por lo que las derivadas de las trayectorias de referencia se toman como cero.

Dado el sistema (3.13) en el espacio lineal equivalente

$$\dot{T}_1 = T_2 \quad (3.13.a)$$

$$\dot{T}_2 = v_1 \quad (3.13.b)$$

$$\dot{T}_3 = v_2 \quad (3.13.c)$$

Incluyendo leyes de control PID, tales que  $v_1=L_1(T_1, T_2)$  y  $v_2=L_2(T_3)$  queda de la siguiente forma:

$$T_1 = k_p^m (\bar{T}_1 - T_1) + k_i^m \int (\bar{T}_1 - T_1) dt + k_d^m \dot{T}_1 \quad (3.51.a)$$

$$T_3 = k_p^t (\bar{T}_3 - T_3) + k_i^t \int (\bar{T}_3 - T_3) dt + k_d^t \dot{T}_3 \quad (3.52.a)$$

Donde  $k_p^i$ ,  $k_i^i$  y  $k_d^i$  ( $i=m, t$ ) son las ganancias para los modos proporcional, integral y derivativo de los lazos de conversión y temperatura respectivamente.

Rearreglando estas ecuaciones se obtiene lo siguiente:

$$\frac{1}{k_i^m} \ddot{T}_1 - \frac{k_d^m}{k_i^m} \dot{T}_1 + \frac{k_p^m}{k_i^m} T_1 + T_1 = \bar{T}_1 \quad (3.52.a)$$

$$\frac{1}{k_i^t} \ddot{T}_3 - \frac{k_p^t}{k_i^t (1 - k_d^t)} \dot{T}_3 + T_3 = \bar{T}_3 \quad (3.52.b)$$

Estas ecuaciones (de segundo orden para la temperatura ( $T_3$ ) y de tercer orden para la conversión ( $T_1$ )) se pueden reescribir en notación estandar de control lineal:

$$\text{Para la conversión} \quad \tau_m^3 \ddot{T}_1 + 3\zeta_m \tau_m^2 \dot{T}_1 + \tau_m \mu T_1 + T_1 = cte \quad (3.53)$$

$$\text{Para la temperatura} \quad \tau_t^2 \ddot{T}_3 + 2\zeta_t \tau_t \dot{T}_3 + T_3 = cte \quad (3.54)$$

donde  $\tau$  es la constante de tiempo,

$\zeta$  es el coeficiente de amortiguamiento

$\mu$  es un coeficiente no caracterizado

Por lo tanto, por lo menos para la ecuación de temperatura, es posible fijar de antemano el tipo de respuesta deseada ya que se puede manipular la constante de tiempo y el coeficiente de amortiguamiento que para sistemas de segundo orden ya están bien caracterizados.

Por medio de los polinomios característicos correspondientes a estas ecuaciones, es posible encontrar la relación de los valores propios de éstas, con los parámetros que aparecen en las expresiones 3.53 y 3.54 y con las ganancias de cada lazo. Dichas relaciones se escriben a continuación.

Lazo Conversión

$$k_i^m = \frac{1}{\tau_m} = -\lambda_1^m \lambda_2^m \lambda_3^m \quad (3.55.a)$$

$$k_p^m = \frac{\mu}{\tau_m^2} = \lambda_1^m \lambda_2^m + \lambda_3^m (\lambda_1^m + \lambda_2^m) \quad (3.55.b)$$

$$k_d^m = -3\zeta_m / \tau_m = \lambda_1^m + \lambda_2^m + \lambda_3^m \quad (3.55.c)$$

Lazo de temperatura

$$k_i^t = \frac{1}{\tau_t} = \lambda_1^t \lambda_2^t \quad (3.56.a)$$

$$\frac{k_p^t}{1-k_d^t} = \frac{2\zeta}{\tau_t} = -(\lambda_1^t + \lambda_2^t) \quad (3.56.b)$$

Aunque el proceso de selección de parámetros para ambos lazos es iterativo, para el lazo de temperatura es muy sencillo pues como se mencionó anteriormente, el papel de cada uno de los parámetros de la ecuación que intervienen en la respuesta dinámica, está bien caracterizado.

A continuación se describe el proceso de sintonizado de cada lazo.

Como paso inicial se seleccionó una frecuencia para ambos lazos igual a un tiempo de residencia (50 minutos/periodo). Por lo tanto, la constante de tiempo ( $\tau$ ) es igual a 7.9577 min.

### Lazo de Temperatura

Para el lazo de temperatura se seleccionó un coeficiente de amortiguamiento igual a 0.71 para evitar tener un máximo en el valor de sobredisparo en caso de ser necesario aumentar o disminuir la frecuencia de respuesta del sistema<sup>(46)</sup>.

Por otro lado, este valor para el coeficiente de amortiguamiento genera una respuesta poco oscilatoria.

Con estos dos datos es posible calcular de las ecuaciones 3.56.a y 3.56.b los valores característicos de este lazo:

$$\lambda_1^t, \lambda_2^t = -0.0983 \pm 0.0885i$$

Para encontrar  $k_p^t$  y  $k_d^t$  se probaron varios valores y se encontró que con la relación  $k_i^t/k_d^t = 13$ , se obtiene una respuesta aceptable..

Así, los valores de las ganancias para el lazo de temperatura son:

$$k_p^t = 0.1783$$

$$k_i^t = 0.0158$$

$$k_d^t = 0.0012$$



La respuesta para un cambio de +10 K en el estado inicial del reactor con estas ganancias se muestra en la figura (3.2).

### Lazo de Conversión

Como una primera aproximación, para calcular los valores de los parámetros de este lazo, con el lado izquierdo de la ecuación (3.55.a) y la constante de tiempo seleccionada, se calculó  $k_i^m$ .

Se substituyeron los valores característicos del lazo de temperatura y la constante de tiempo en la parte derecha de la ecuación (3.55.a) y se despejó  $\lambda_3^m$ .

$$\lambda_3^m = -0.12524$$

La razón de utilizar los valores característicos del lazo de temperatura fue el tratar de hacer coincidir las respuestas dinámicas de ambos lazos.

Con estos valores se calculó  $k_p^m$  de la ecuación 3.55.b y  $k_d^m$  de la ecuación 3.55.c:

$$k_p^m = 0.03818$$

$$k_i^m = 0.002$$

$$k_d^m = 0.30384$$

La respuesta dinámica del lazo de conversión generada con estos parámetros es casi igual a la respuesta del lazo de temperatura para cambios pequeños en el estado inicial (menores al 2%). Pero para cambios mayores, el control de iniciador se satura con facilidad en su cota mínima. Por esta razón, la constante de tiempo de este lazo se aumentó para que la respuesta fuera más lenta y así evitar saturaciones.

Se decidió que el lazo pudiera manejar cambios de aproximadamente 10%, por lo que el cálculo se hizo de manera iterativa con el procedimiento delineado arriba: a) Suposición de la constante de tiempo; b) Cálculo de los valores característicos  $\lambda_1^t$  y  $\lambda_2^t$  en el lazo de temperatura, c) Cálculo del tercer valor característico y de  $k_i^m$  con la ecuación 3.55.a, substituyendo los

nuevos valores característicos y la nueva constante de tiempo y d) Cálculo de  $k_p^m$  y  $k_d^m$  con las ecuaciones 3.55.b y 3.55.c). Los valores generados para este lazo fueron:

$$\tau_m = 19.89 \text{ min.}$$

$$k_t^m = 0.00012709$$

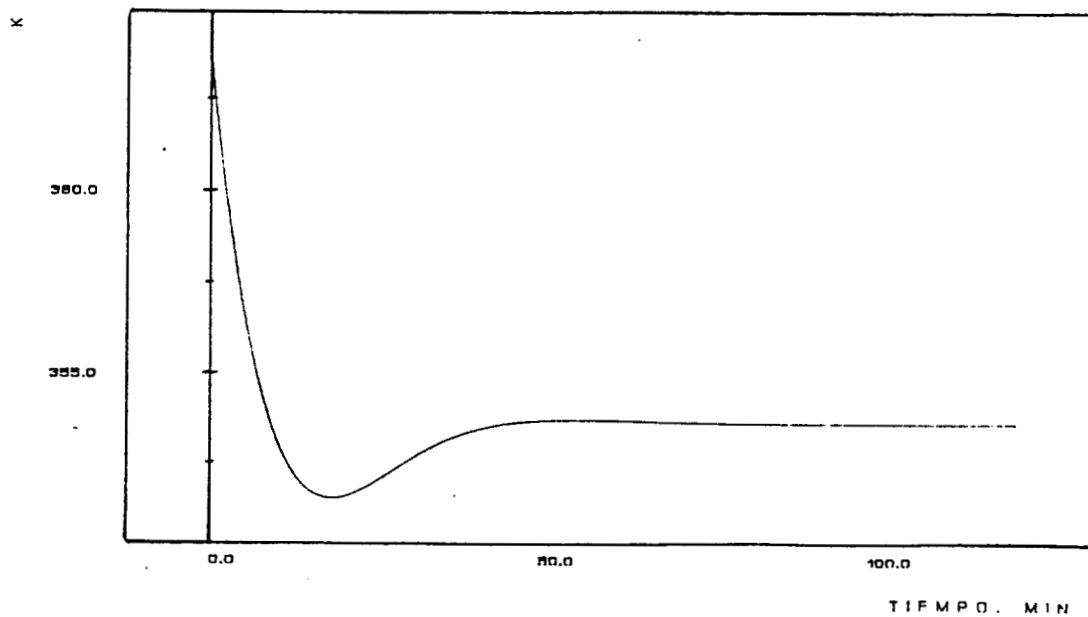
$$k_p^m = 0.0061173$$

$$k_d^m = 0.12167$$

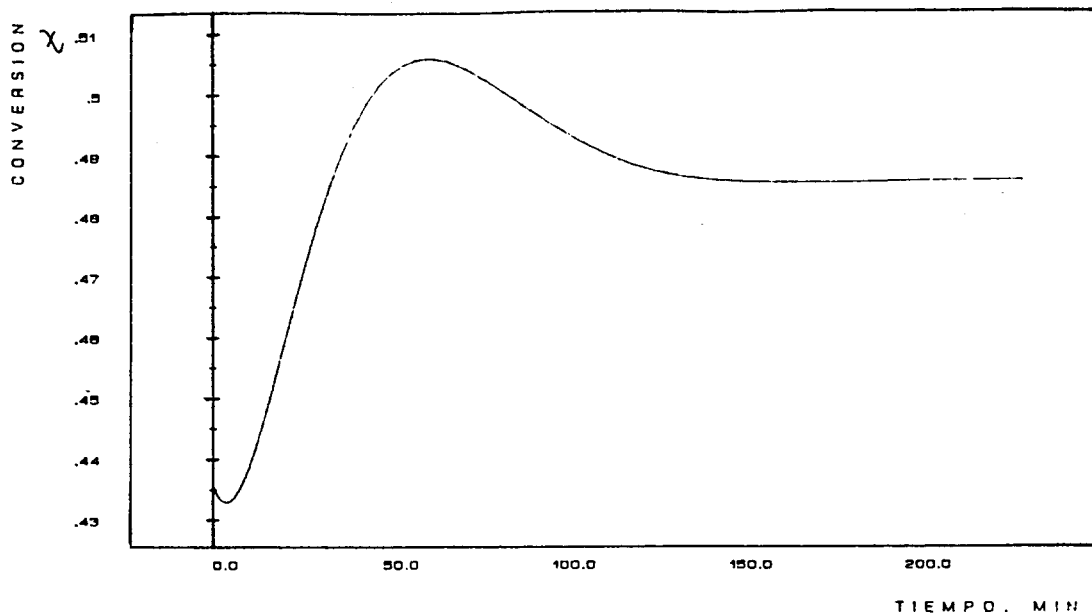
$$\lambda_1^m, \lambda_2^m = -0.035698 \pm 0.035407i$$

$$\lambda_3^m = -0.050273$$

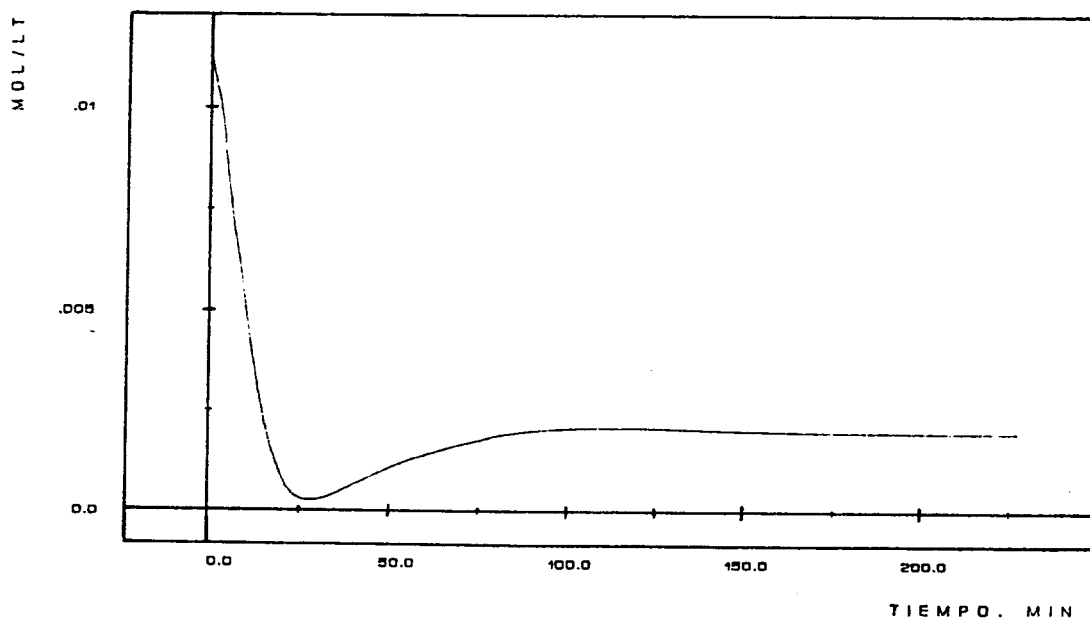
Las respuestas de la conversión y el control de iniciador con estas ganancias se muestran en las figuras (3.3.a) y (3.3.b) respectivamente.



**Fig. 3.2.- Respuesta de la temperatura en el reactor contra tiempo para un cambio de +10 K en el estado inicial de temperatura, manteniendo los demás estados iniciales en el en el punto nominal de operación**



**Fig. 3.3.a.-** Respuesta de la conversión en el reactor contra tiempo para un cambio de -10% en el estado inicial de conversión, manteniendo los demás estado iniciales en el punto nominal de operación



**Fig. 3.3.b.-** Respuesta de la acción de control de iniciador para un cambio de -10% en el estado inicial de conversión

**CAPITULO 4**  
**RESULTADOS PARA**  
**REGULACION Y SEGUIMIENTO**

## CAPITULO 4

### RESULTADOS PARA REGULACION Y SEGUIMIENTO

#### 4.1. - *Introducción*

En este capítulo se presentan los resultados para regulación y seguimiento. Junto con cada resultado se presenta la descripción de la simulación y las razones para realizarla así como un pequeño comentario.

#### 4.2. - *Resultados para Regulación*

Las simulaciones para regulación sobre los estados se realizaron de manera tal, que a lo largo de ellas se barriera todo el espacio fase para conocer el comportamiento del reactor a lazo cerrado en diferentes circunstancias.

Los casos analizados son los siguientes:

- 4.2.1.- Cambios en los estados iniciales
- 4.2.2.- Cambios en los estados de referencia
- 4.2.3.- Varaiación en los parámetros.
- 4.2.4.- Efecto del modo integral.
- 4.2.5.- Perturbaciones en las entradas.

Con estos casos se cubren la mayoría de las situaciones posibles en la operación del reactor, así como un análisis de robustez de los controles. De esta manera es posible caracterizar el comportamiento de los controles en un intervalo tal que cubra la zona de operación práctica del reactor.

A continuación se presentan los resultados para cada uno de los casos. Un sumario de las simulaciones realizadas, así como los valores numéricos de interés para cada una de éstas se muestran en la tabla 4.1.

TABLA 4.1.- SIMULACIONES REALIZADAS

Fig.	No.de Simulac.	Descripción	Estados Iniciales			Estados de Referencia			Lazo de Temperatura				Lazo de Conversión			
			T, K	X	I, mol/l	T, K	X	I, mol/l	Comportamiento		Estabilizac. minutos		Comportamiento		Estabilizac. minutos	
								CL	CNL	CL	CNL	CL	CNL	CL	CNL	
		<b>Cambios en estados iniciales</b>														
4.1	IN1		363.000	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	monótono decrece	monótono decrece	42	40	monótono decrece	monótono decrece	140	137
4.2	IN2		325.000	0.7000	0.000100	353.616	0.4858	0.001673	monótono decrece	monótono decrece	80	60	monótono decrece	saturación	170	200
4.2	IN4		363.000	0.4400	0.001800	353.636	0.4858	0.001673	monótono decrece	monótono decrece	65	56	monótono decrece	monótono decrece	134	165
4.2 y 4.4	IN5		375.000	0.6500	0.000100	353.636	0.4858	0.001673	monótono decrece	monótono decrece	41	39	monótono decrece	monótono decrece	185	160
4.3	IN6		330.000	0.1500	0.002000	353.636	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico				a edo. catastrófico			
4.3	IN7		335.000	0.2500	0.002000	353.636	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico				a edo. catastrófico			
4.3	IN8		335.000	0.4000	0.001800	353.636	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico				a edo. catastrófico			
4.3	IN9		315.000	0.4000	0.001800	353.636	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico				a edo. catastrófico			
4.3	IN10		365.000	0.3800	0.002000	353.636	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico				a edo. catastrófico			
4.3	IN11		363.000	0.4000	0.001800	353.636	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico				a edo. catastrófico			
		<b>Cambios en puntos de referencia</b>														
4.5	SP1		353.616	0.4858	0.001673	360.000	0.5000		monótono decrece	monótono decrece	99	38	monótono decrece	monótono decrece	323	127
4.6	SP2		353.616	0.4858	0.001673	363.000	0.5175		osc. degrad.	monótono decrece	387	41	muy osc. satura	monótono decrece	680	109
	SP3		353.616	0.4858	0.001673	363.000	0.5300		osc. muy degrad.	a edo.cat	343		osc. muy degrad.	a edo.cat	527	

TABLA 4.1.- (cont.) SIMULACIONES REALIZADAS

		Variación de Par metros														
	PA1	AH mod=AH real±10%	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	osc1 monótono decrece	monótono decrece			monótono decrece	monótono decrece		
4.7	PA2	ΔH mod=ΔH real-20%	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	monótono decrece	monótono decrece	94	61	monótono decrece	monótono decrece	295	133
	PA3	B2 mod=1.1B2 real	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico				a edo. catastrófico			
4.8	PA4	B2 mod=0.8B2 real	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	osc. degrada.	monótono decrece	1160	502	osc. degrada.	monótono decrece	3925	2115
	PA5	A6 mod=A6 real- $\frac{10\%}{10\%}$	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	oscilaciones<0.05%				oscilaciones<0.05%			
	PA6	A6 mod=1.1A6 real	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	monótono decrece	monótono decrece	14	14	monótono decrece	monótono decrece	135	135
	PA7	A6 mod=1.2A6 real	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858	0.001673	a edo. catastrófico							
		Efecto del Modo Integral														
4.8	MI1	Cambio en referencia	353.616	0.4858	0.001673	360.000	0.5000		2do.orden c/ offset	1er.orden c/ offset			2do.orden c/ offset	2do.orden c/offset		
4.9	MI2	Cambio en referencia	353.616	0.4858	0.001673	363.000	0.5175		monótono decrece	a edo.cat.			monótono decrece	a edo.cat.		
		Perturbaciones en las entradas														
4.11	PR1	Escalón en Te y Xe	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858		osc. cte <0.05%	no cambio			monótono decrece	no cambio	190	
4.11	PR2	Escalón con error a ctrl	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858		monótono decrece	no cambio	65		monótono decrece	monótono decrece	190	155
4.11	PR3	Escalón sin info. a ctrl	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858		monótono decrece	monótono decrece	28	28	monótono decrece	monótono	144	120
4.12	PR4	Sinusoidal en Te y Xe	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858		seno <0.05%	no cambio	125		seno A=.41%	seno A=.41%	125	30
4.13	PR5	Sinusoidal con retraso	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858		seno A=.112%	seno A=.112%	75	35	seno A=.504%	seno A=.504%	125	30
4.14	PR6	Sinusoidal sin info. a control	353.616	0.4858	0.001673	353.616	0.4858		seno A=.096%	seno A=.096%	30	30	seno A=.14%	seno A=.14%	125	30
		Seguimiento														
4.15	SE1	Senó en conversión 15 min/periodo, A=0.002 T cte.							seno 1.6K	no cambios			no seguimiento			
4.16	SE2	Senó en conversión 30 min/periodo, A=0.002 T cte.							seno A=.69K	no cambios			no seguim.	seguim.		125
	SE3	Senó en conversión 300 min/periodo, A=0.002							seno A=.05K	no cambios			seno A=.0042	seguim.		

#### 4.2.1. - Cambio en los estados iniciales.

Con la finalidad de mostrar que el Control Lineal (CL) es equivalente al Control no Lineal (CNL) en una vecindad, las primeras simulaciones que se realizaron fueron sobre cambios en los estados del reactor utilizando como estado de referencia (punto nominal de control) el estado estacionario inestable ( $\bar{I}=0.0016372$ ,  $\bar{X}=0.4858$ ,  $\bar{T}=353.6155$ ).

Se comenzó con cambios pequeños en la temperatura del reactor ( $\Delta T=+0.01$  K), siendo los resultados para el sistema con CL iguales a los del sistema con CNL. Esto demuestra que el CL en una vecindad del punto de control es equivalente al CNL.

A medida que se aumentó el  $\Delta T$ , el comportamiento entre ambos sistemas comenzó a diferir, siendo las respuestas de CNL más rápidas. Pero ambos controles, sólo con diferencias mínimas, siempre lograron estabilizar el sistema. El caso más drástico que se probó fue para  $\Delta T=+10$  K (figura 4.1) y las respuestas no presentan diferencias sustanciales. Las respuestas para el CNL (en la figura 4.1., CNL), comparadas con las del CL (en la figura 4.1., CL), son más violentas y sólo ligeramente más rápidas.

También se variaron simultáneamente ambos estados iniciales. En la figura 4.2 se muestran las trayectorias generadas por el CNL en el espacio fase para diferentes condiciones iniciales (ver tabla 4.1 para valores numéricos) que convergen al punto de referencia elegido. Se hace notar que en algunos casos (simulación IN2) el control de adición de iniciador (CI) se saturó en su cota mínima.

Pero se encontró que para algunas condiciones iniciales (simulaciones IN6 a IN11), las trayectorias del reactor se disparan a un estado catastrófico de alta conversión y alta temperatura ( $X=0.9505$ ,  $T=456.12$  K) (figura 4.3). Estas trayectorias son provocadas, en principio, por una alta concentración de iniciador en el tanque ( $I>0.0033$ ) durante un intervalo de tiempo demasiado largo.

Esta situación de alta concentración es ocasionada por una acción del control de iniciador (CI) muy violenta (en algunos casos, hasta en su cota superior de saturación) en el principio de las simulaciones y durante un intervalo de tiempo prolongado. Este periodo es seguido por la saturación del CI en su cota mínima ( $I_c=0.0$ ), pero la cantidad de iniciador en el reactor es



Fig. 4.1.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para un cambio de 10 K arriba de  $\bar{T}$  (temperatura nominal de control) en la temperatura inicial.

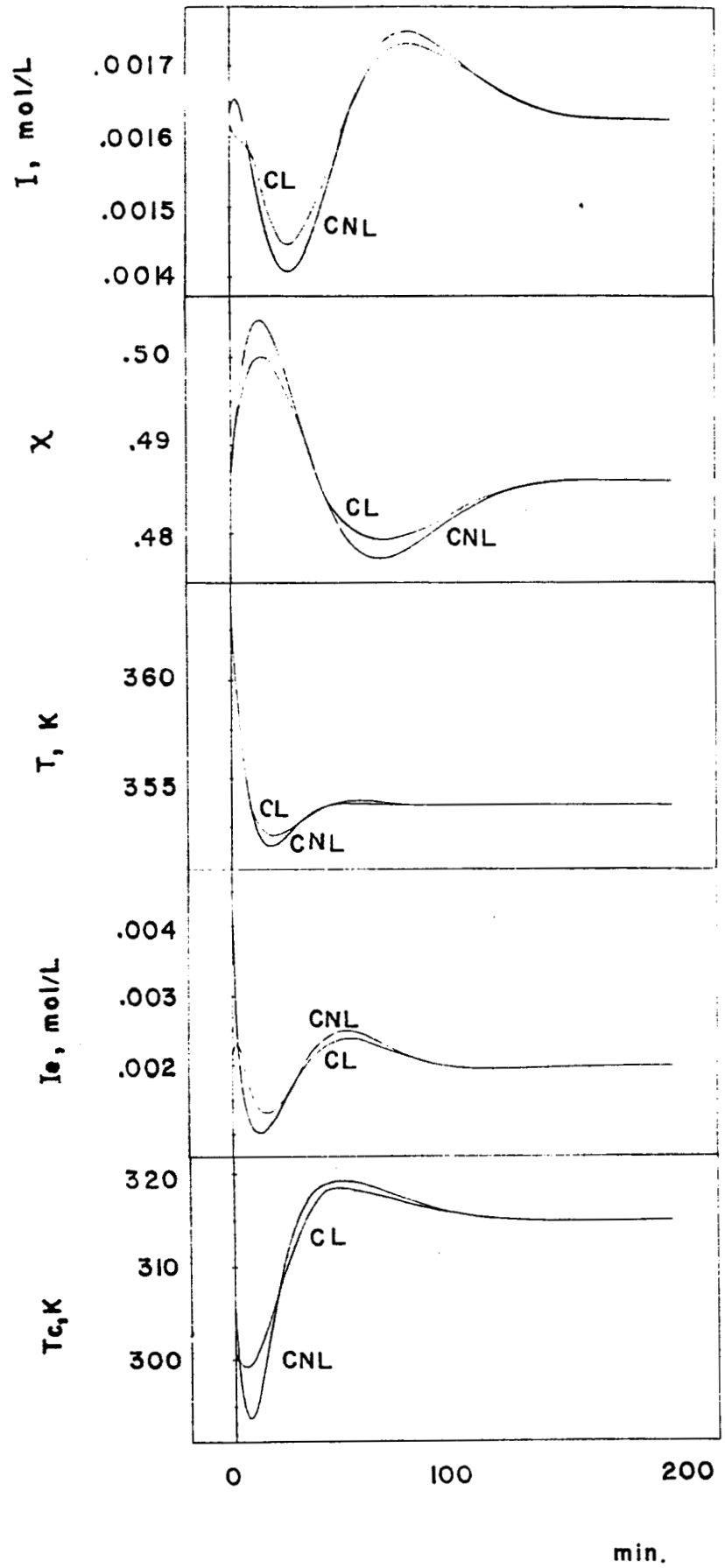
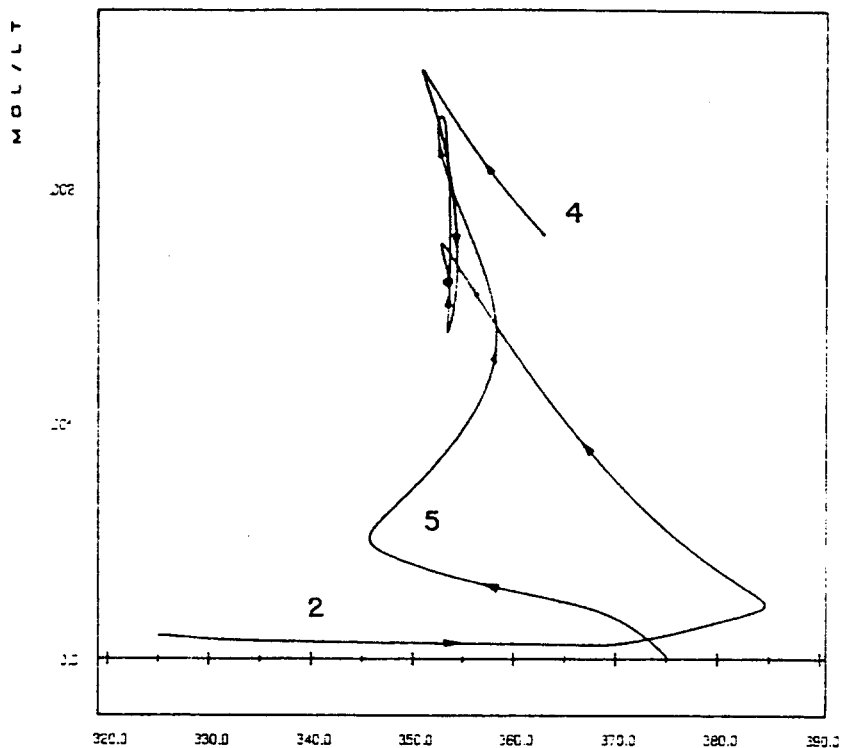
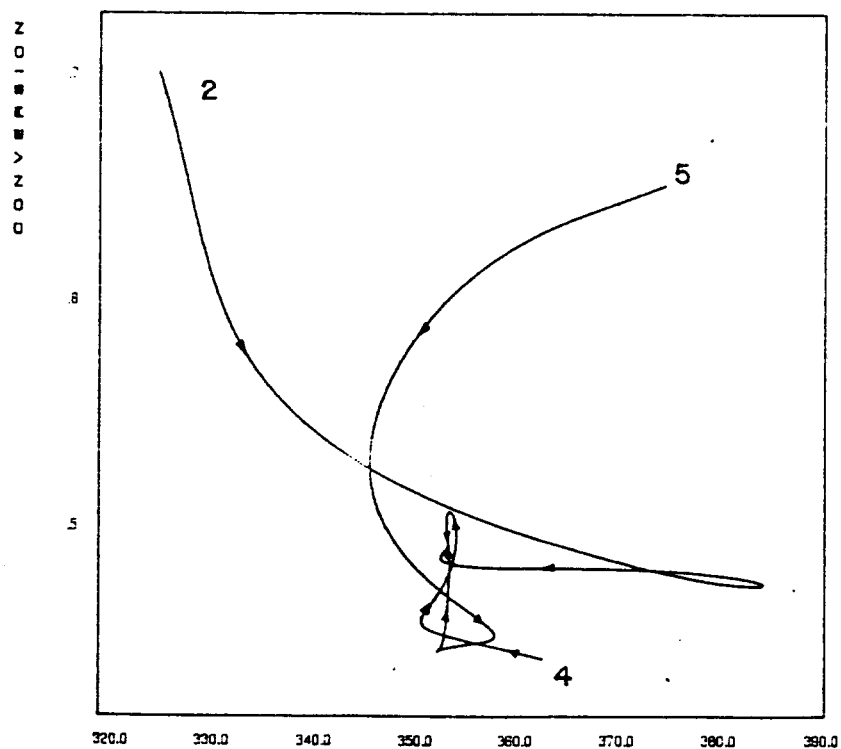


Fig. 4.2.- Retratos-fase para el reactor a lazo cerrado. Trayectorias con diferentes estados iniciales que estabilizan en el punto nominal de control.



K

CONVERSION VS. TEMP.



INICIADOR VS. TEMP.

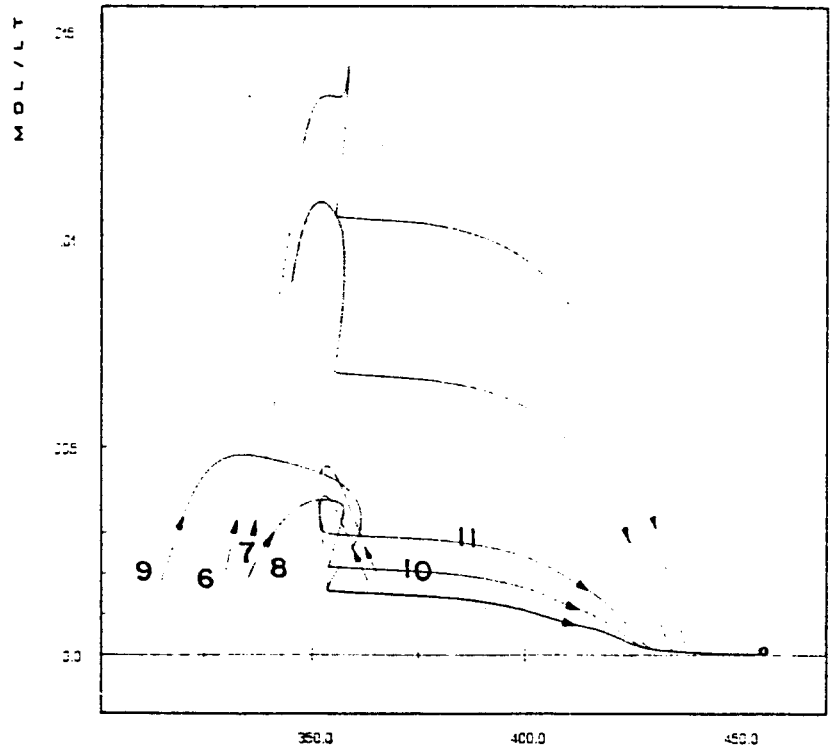
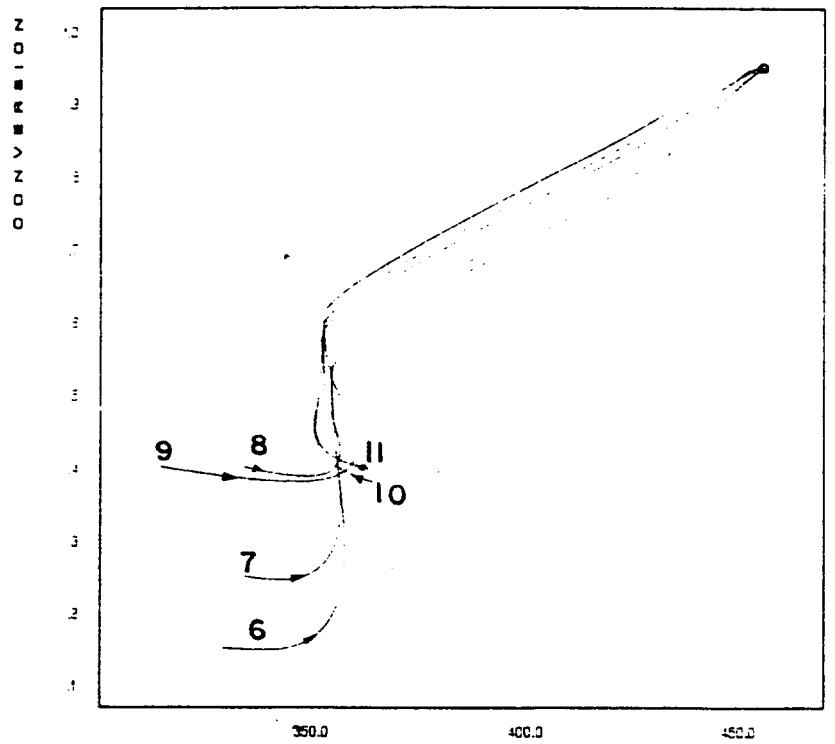


Fig. 4.3.- Retratos-fase para el reactor a lazo cerrado. Trayectorias con diferentes estados iniciales que se disparan a un estado de operación catastrófico.

CONVERSION VS. TEMP.



ya tan grande y esto, aunado a la acción del control de temperatura (CT) que intenta estabilizar el reactor alrededor de 353 K, hacen que la conversión se dispare ya que la reacción se encuentra en la zona del efecto gel. Esto provoca un aumento en la temperatura que el CT no es capaz de contrarrestar y que lo lleva a su cota mínima de saturación por lo que el exceso de energía retroalimenta la reacción. La trayectoria, entonces, se dispara y alcanza el punto catastrófico mucho tiempo antes de que el sistema logre lavar el exceso de iniciador en el reactor.

El tratar de mejorar la respuesta del reactor en estas circunstancias se convierte en un problema de diseño, donde se genera un compromiso entre la velocidad y forma de respuesta con el esfuerzo de control. Para lograr lo anterior, manteniendo las mismas tasas de producción se puede hacer lo siguiente:

- a) Disminuir las ganancias de los controles aunque con esto se puede degradar la velocidad de respuesta del sistema, y
- b) Aumentar la capacidad de extracción de calor del sistema.

El comportamiento del reactor con un CL a los mismos cambios iniciales que se simularon con el CNL, es muy parecido.

En general, las respuestas de los estados son un poco más degradadas que con el CNL pero los tiempos de asentamiento son casi iguales. Un caso típico se muestra en la figura 4.4.

#### *4.2.2. - Cambio en los estados de referencia.*

En la tabla 4.1 se muestran los casos simulados para cambios en los estados de referencia. Para estas simulaciones el CNL mostró un mejor comportamiento que el CL siempre y cuando los controles no se saturaran. En la figura 4.5 se muestran los resultados para un "caso fácil" en el cambio de referencia ( $\bar{X}=0.5$ ,  $\bar{T}=360$  K). La respuesta del CNL es más rápida y violenta y logra estabilizar al sistema en un poco más de un tercio del tiempo utilizado por el CL.

En la figura 4.6 se presenta un "caso drástico" ( $\bar{X}= 0.5175$ ,  $\bar{T}= 363$  K) donde el CNL no satura los controles y el CL sí. La respuesta del CNL es mucho mejor (monótona y rápida) estabilizando el lazo de T en 41 minutos y el lazo de  $\chi$  en 197 minutos, mientras que el CL debido a la saturación en el CI

Fig. 4.4.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para un cambio en los estados iniciales ( $X_i=0.650$ ,  $T_i=375$  K).

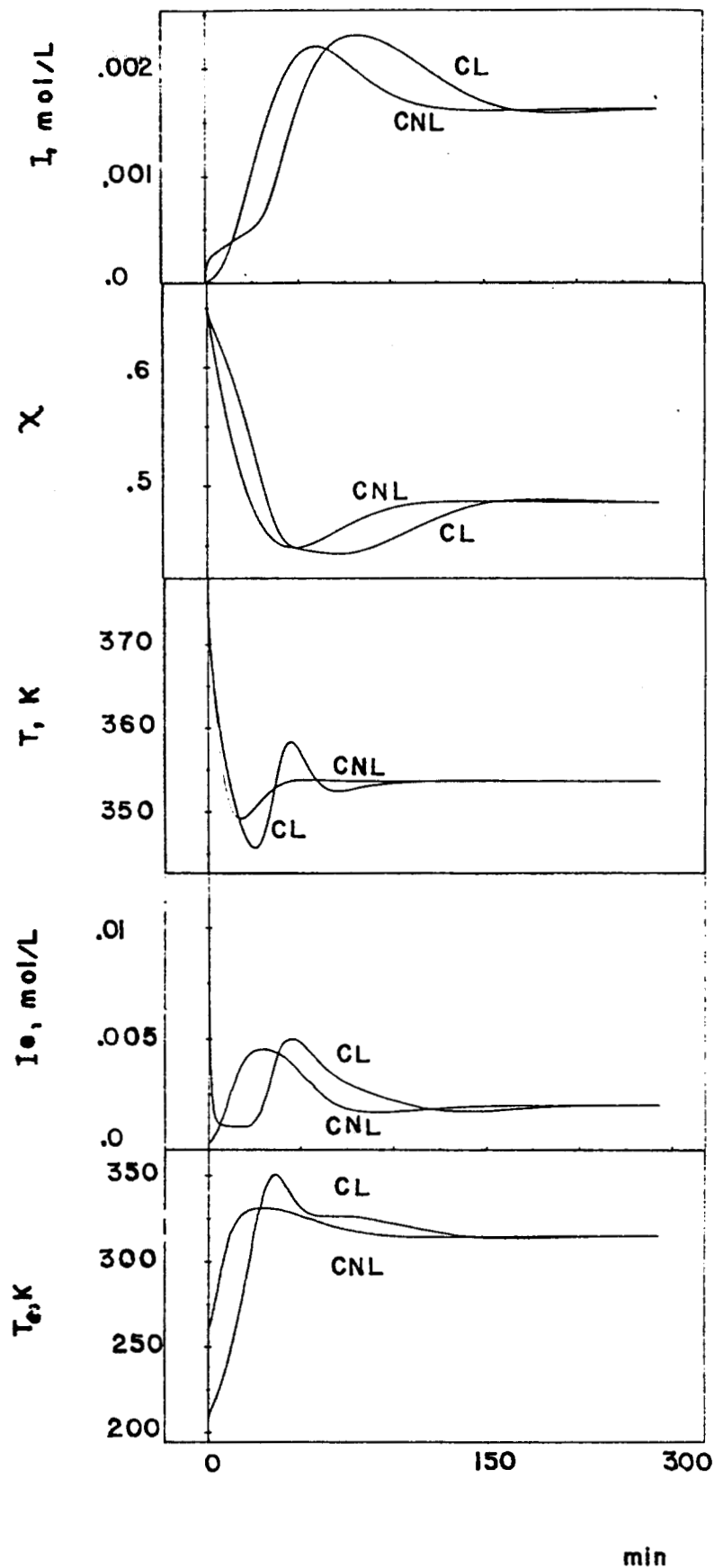


Fig. 4.5.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para un cambio en los estados de referencia (punto nominal de control).  $\bar{X}=0.50$ ,  $\bar{T}=360$  K

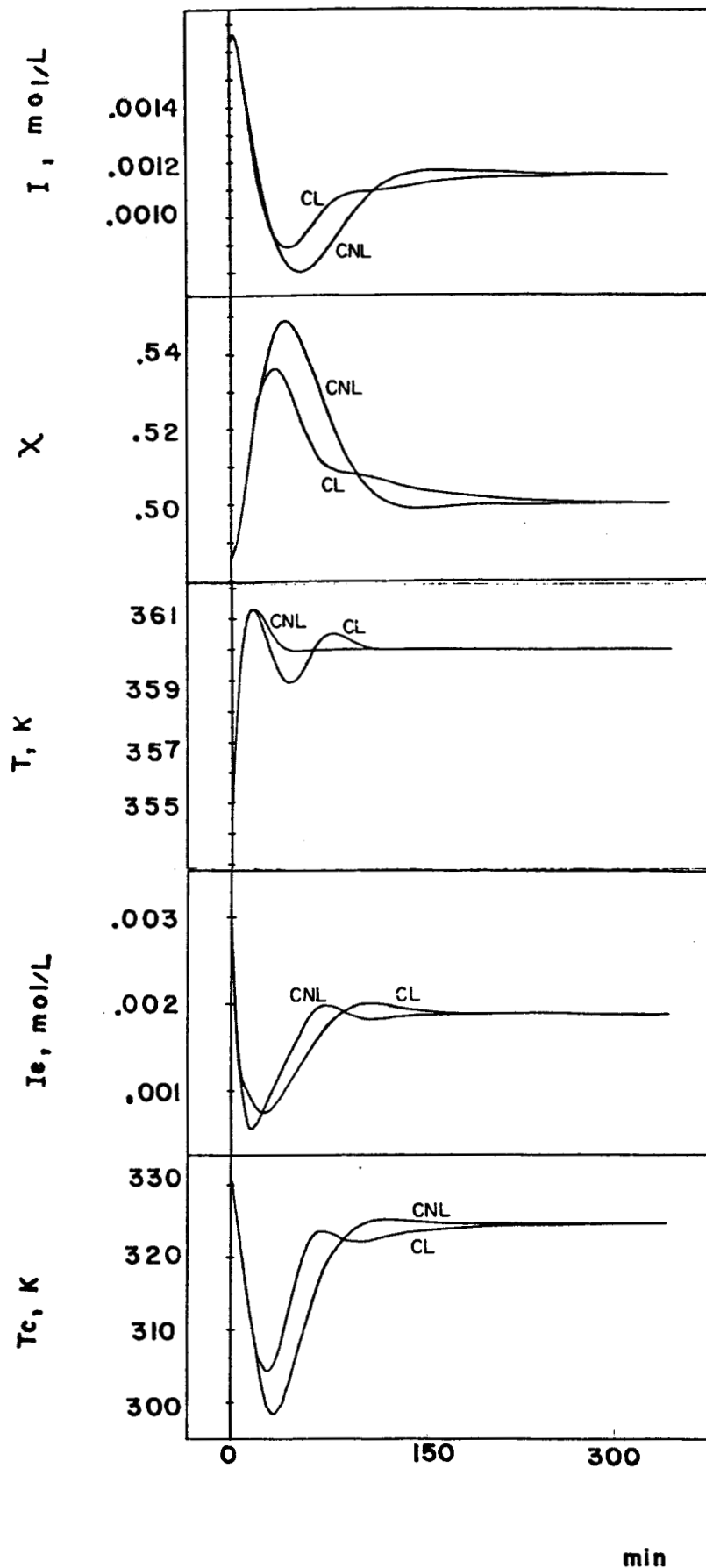
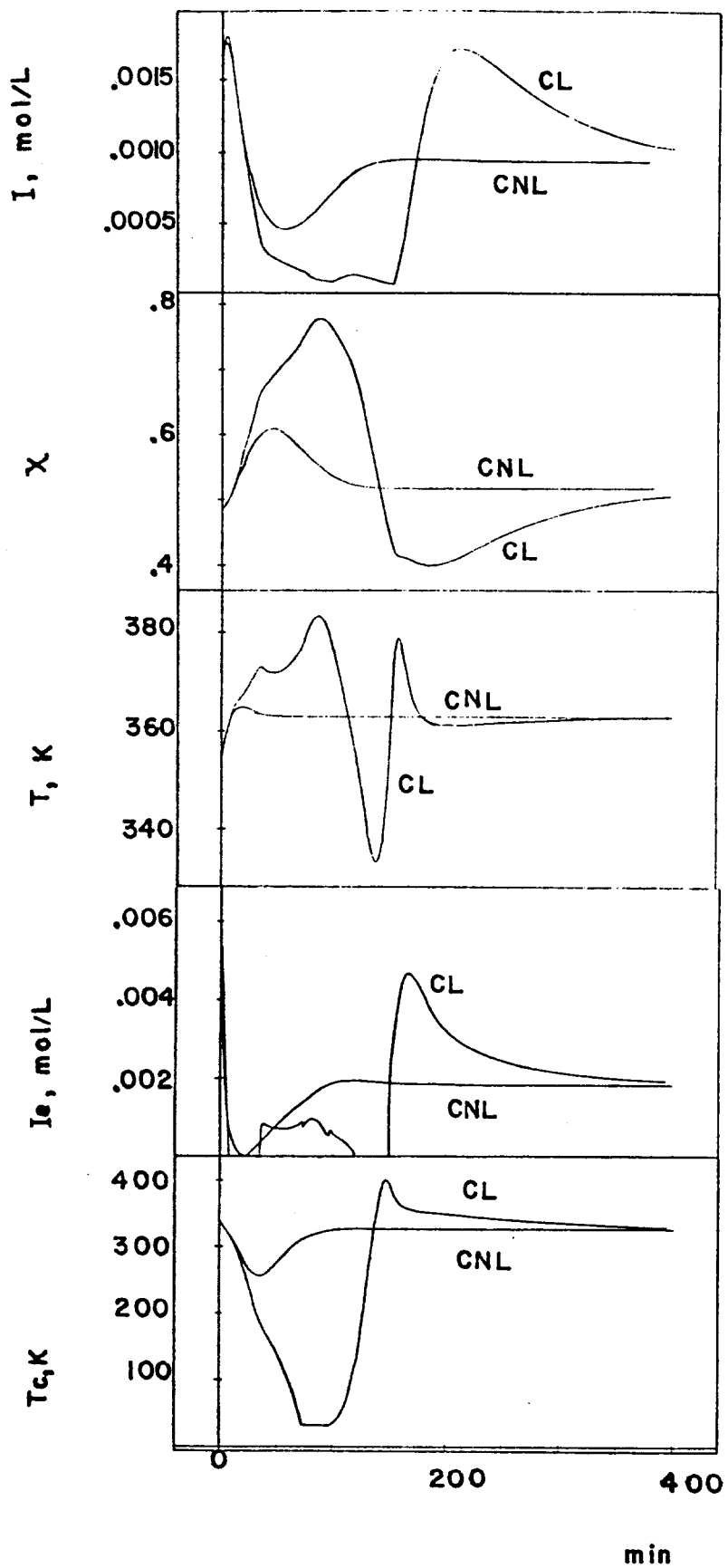


Fig. 4.6.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para un cambio en los estados de referencia (punto nominal de control).  
 $\bar{X}=0.5175$ ,  $\bar{T}=363$  K



provoca una trayectoria altamente oscilatoria e irregular ; pero aún con este impedimento, el CL, después de que se desatura, logra estabilizar el lazo de temperatura después de 387 minutos y al lazo de conversión después de 680 minutos.

Para condiciones más drásticas ( $\bar{\chi}=0.530$ ,  $\bar{T}= 363.0$  K), en las cuales ambos controles se saturan, el desempeño del CL fue mejor ya que si logró estabilizar el sistema en el estado de referencia aunque con trayectorias muy degradadas pasando por zonas de alta conversión, alta temperatura ( $\chi=0.83$ ,  $T=401$  K), que desde el punto de vista práctico se pueden considerar situaciones catastróficas y con tiempos muy largos (la temperatura estabilizó en 342 minutos y la conversión en 527 minutos) mientras que el CNL se disparó a otro estado estacionario ( $\chi= 0.9505$ ,  $T=456.1204$  K) después de 60 minutos de operación.

#### *4.2.3.- Variación en los parámetros.*

Como pruebas de robustez del esquema de control desarrollado con respecto a errores en los parámetros del modelo matemático se eligió variar los siguientes parámetros: la entalpía de reacción ( $\Delta H$ ), que se ha identificado tradicionalmente como uno de los parámetros más importantes en este tipo de modelos matemáticos, la energía de activación de la reacción de propagación en condiciones de referencia ( $B_2$ ) y el parámetro  $\beta_2$  que interviene en el cálculo del tiempo característico de difusión del monómero. Estos dos últimos parámetros se seleccionaron ya que a partir de un análisis cualitativo del modelo matemático del reactor se identificaron como de gran importancia. Su efecto en las ecuaciones constitutivas del efecto gel es relevante y en particular  $B_2$  interviene en los procesos de generación de calor. Ambos son fuente de problemas en este sistema. Las simulaciones se realizaron estabilizando el reactor en el estado estacionario inestable y una vez ahí, se introdujo la perturbación.

##### *4.2.3.1.- Variación en la entalpía de reacción ( $\Delta H$ ).*

Este parámetro interviene en la ecuación (2.16.c) para el cálculo de la temperatura en el reactor como parte del parámetro  $\beta$  (ecuación III.5). Su



efecto sobre la ecuación es multiplicador y permanece sin cambios durante la simulación. El efecto que produce sobre los controles es hacerlos creer que la cantidad de calor generado con respecto al incremento de conversión es diferente a lo que en realidad es.

Este parámetro se varió hasta  $\pm 20\%$  y los controles siempre lograron estabilizar con facilidad el reactor.

En la figura 4.7 se muestra el caso más drástico. El  $\Delta H$  que se alimenta a los controles es 20% menor que el real, lo que hace creer a éstos que el calor generado es menor de lo que en realidad es.

Por esta razón, en el momento que se alimenta el parámetro equivocado, la temperatura de enfriamiento cambia instantáneamente de 315 K a 323 K. Esto provoca que la temperatura y conversión en el reactor comiencen a aumentar.

El CT detecta el "error" cometido e inmediatamente trata de regresar a su estado anterior, pero ya provocó que el CI también se desplace por unos minutos hacia arriba de su estado nominal lo que hace más difícil realizar la acción correctiva.

Para ambos controles CNL Y CL, el comportamiento es muy parecido. El CNL logra estabilizar a la temperatura en 61 minutos y a la conversión en 183 minutos, mientras que el CL lo hace en 94 minutos para la temperatura y 295 minutos para la conversión.

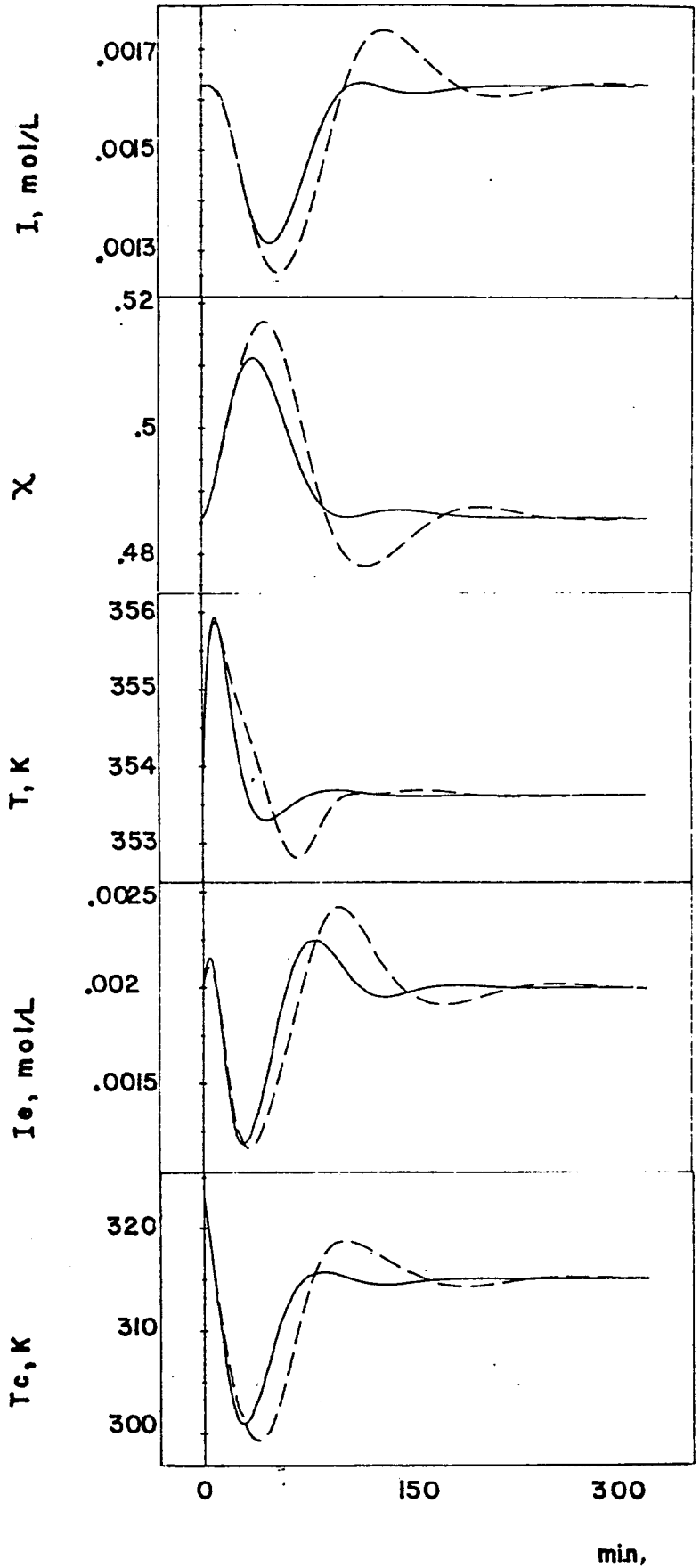
#### *4.2.3.2. - Variación de la energía de activación en la reacción de propagación a condiciones de referencia ( $B_2$ ).*

La energía de activación en la reacción de propagación a condiciones de referencia ( $B_2$ ) tiene un efecto importante sobre el comportamiento del reactor. Esta influye directamente en el consumo de monómero (ver ecuación III.11), así como en el crecimiento de las cadenas poliméricas. Esto a su vez repercute en la viscosidad del medio lo que se refleja en una variación en el coeficiente de transferencia de calor.

Por otro lado, la energía de activación participa directamente en la ecuación (2.16.c) para la tasa de generación de calor, multiplicando el término donde aparece la entalpía de reacción.

Por estas razones, este parámetro se considera como uno de los de mayor importancia para el modelo.

Fig. 4.7.- Respuesta en las entradas y estados del reactor con errores en los parámetros del modelo que utiliza el esquema de control.  $\Delta H$  en el modelo = 0.8  $\Delta H$  real.



Si  $B_2$  se disminuye de su valor original, entonces se hace creer a los controles que la tasa de la reacción de propagación es mayor de lo que en realidad es. Por lo tanto, los controles tomarán acciones para evitar un aumento en la conversión y en la temperatura, por lo que pueden hacer que el valor de estos estados disminuyan en el reactor.

Si  $B_2$  se aumenta de su valor original, entonces los controles creerán que la tasa de la reacción de propagación es menor y motivarán a ésta añadiendo más iniciador o aumentando la temperatura. Esto puede provocar una explosión en la conversión y la temperatura que lleven al reactor a situaciones catastróficas.

Por lo tanto, para los controles resulta más difícil soportar un cambio positivo en  $B_2$  que uno negativo. Para comprobar esto, se hicieron pruebas aumentando y disminuyendo  $B_2$ .

Al aumentar  $B_2$  en un 10% ambos controles, CNL y CL, fallaron en mantener al reactor en su punto nominal de operación e hicieron que éste derivara a un estado estacionario de alta conversión-alta temperatura.

El comportamiento del reactor fue diferente cuando se disminuyó  $B_2$ . En la figura 4.8 se muestran las trayectorias del reactor para un cambio del -20% en  $B_2$ , que fue el máximo cambio hacia abajo que se probó. A ambos controles les toma mucho tiempo asimilar el error en el parámetro  $B_2$ , pero logran estabilizar el reactor. Al CNL le llevó 502 minutos para estabilizar la temperatura y 2115 minutos para la conversión con trayectorias suaves, mientras que al CL le llevó 1160 minutos estabilizar la temperatura y 3925 minutos estabilizar la conversión con esfuerzos de control muy violentos y degradados y respuestas en los estados sumamente oscilatorias, principalmente en la temperatura del reactor.

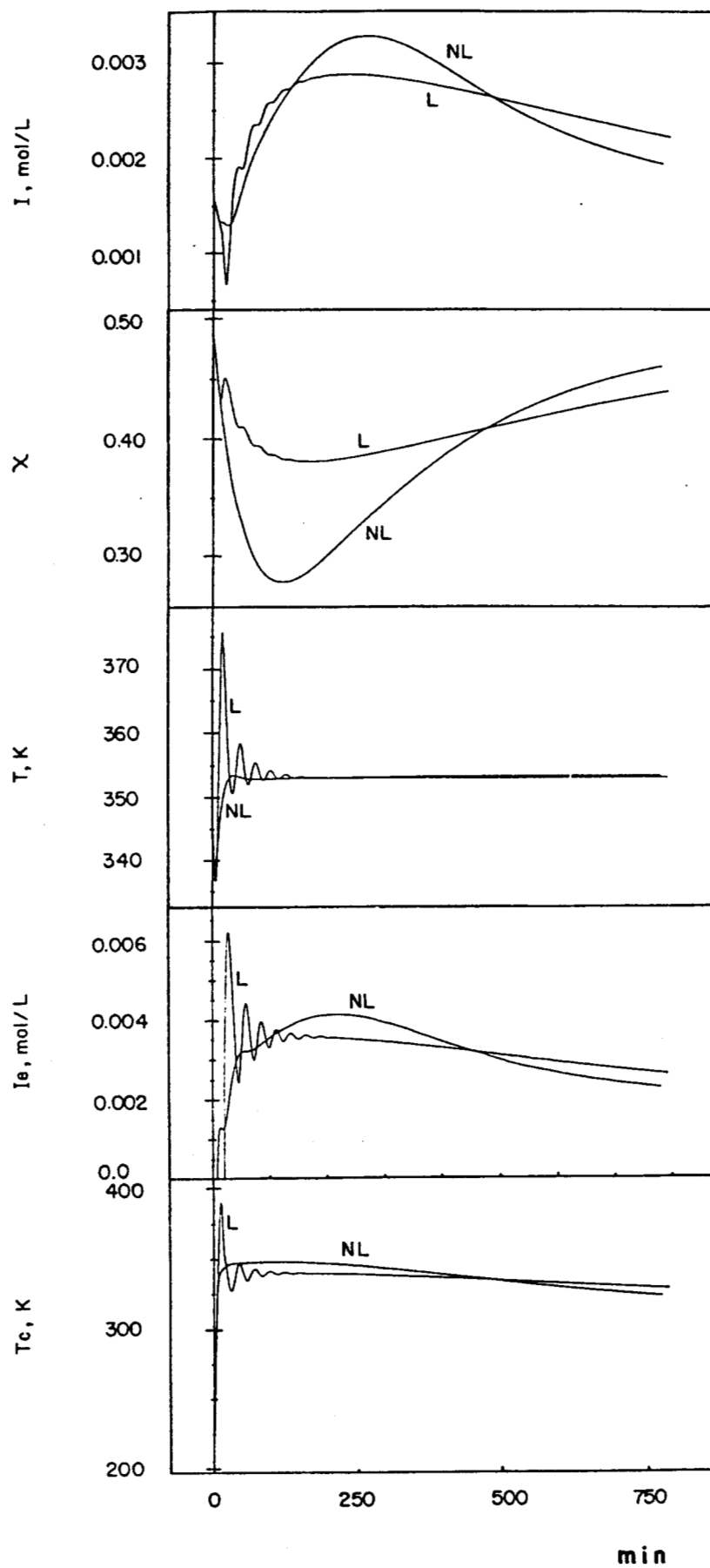
#### 4.2.3.3. - Variación en el tiempo característico de difusión del monómero.

Se seleccionó el parámetro  $A_6$  que es parte de la ecuación

$$\theta_p = \exp(A_6 + A_7/T) \quad (\text{III.16})$$

que se considera como el tiempo característico de migración de las moléculas

Fig. 4.8.- Respuesta en las entradas y estados del reactor con errores en los parámetros del modelo que utiliza el esquema de control. Energía de activación en reacción de propagación en modelo = 0.8 energía de activación en reacción de propagación real.



de monómero.

Este tiempo varía significativamente si la reacción se encuentra en la zona del efecto gel. Esta es la razón de haberlo seleccionado. La variación de un 10% en  $A_z$  puede provocar una variación en  $\theta_p$  hasta de un orden de magnitud si la temperatura es suficientemente alta.

La variación en  $\theta_p$  influye en la tasa de la reacción de propagación y por lo tanto trae los mismos efectos que la variación de la energía de activación descrita en la sección anterior, exceptuando la influencia directa en la generación de calor.

Si  $A_\sigma$  disminuye, el tiempo característico  $\theta_p$  disminuye, lo que provoca que los controles crean que la tasa de reacción de propagación es mayor, y tomen acciones correctivas. Si  $A_\sigma$  aumenta, la situación es la contraria.

Para corroborar lo anterior, se hicieron simulaciones variando  $A_\sigma$  hasta en un  $\pm 20\%$ .

Con las variaciones de  $A_\sigma$  en  $-10\%$  y  $-20\%$  ninguno de los controles tuvieron problemas en asimilar el error. Las trayectorias de los estados en estos casos presentaron oscilaciones dentro de una amplitud de  $\pm 0.05\%$  por lo que se les consideran despreciables.

Aumentando  $A_\sigma$  en un  $10\%$ , se presentaron pequeñas oscilaciones tanto en temperatura como en conversión pero los controles lograron estabilizar el reactor. A ambos controles, CNL y CL, les llevo 14 minutos estabilizar la temperatura y 135 minutos estabilizar la conversión.

Aumentando  $A_\sigma$  en un  $20\%$  la situación fue diferente. El reactor inmediatamente se dispara a otro estado estacionario de alta conversión-alta temperatura con ambos controles.

#### *4.2.4. - Efecto del modo integral.*

Para delimitar la contribución del modo integral a la robustez del esquema de control planteado, se realizaron simulaciones con cambio en los estados de referencia con control proporcional solamente para el lazo de temperatura y con control proporcional derivativo para el lazo de conversión, ya que estos son los modos resultantes en el espacio original si se elimina el modo integral en el espacio equivalente lineal.

Se repitieron dos de las simulaciones realizadas para los cambios de

referencia: el "caso facil" (la temperatura y conversión de referencia cambian a 360 K y 0.5 respectivamente) donde ambos controles (CNL y CL) mostraron un buen desempeño, y el "caso dificil" (la temperatura y conversión de referencia cambian a 363 K y 0.5175) donde el CNL mostró un mejor desempeño que el CL.

Los resultados del "caso facil" sin modo integral en los controles se muestra en la figura 4.9. La respuesta generada en la temperatura por el CNL es claramente de primer orden con un offset pequeño y la respuesta de la conversión resulta de segundo orden con un offset bastante considerable.

El CL genera respuestas de segundo orden para ambos estados, pero el offset en la temperatura es mayor que en el CNL mientras que en la conversión es al contrario. Los tiempos de asentamiento para ambos casos son muy razonables.

Los resultados para el "caso dificil" se muestran en la figura 4.10. En este caso el CNL falla en la estabilizacion del reactor mientras que el CL si lo logra. En este caso, obsérvese que el CI para el CNL si se saturó mientras que con modo integral no lo hizo. Por su parte los esfuerzos de control del CL fueron mucho menos degradados que en caso con modo integral y las respuestas en los estados fueron más suaves y menos oscilatorias.

#### *4.2.5. - Perturbaciones en la entrada.*

Se probaron diferentes formas en las trayectorias de las perturbaciones en la temperatura y conversión en la entrada:

4.2.5.1.- Cambios al escalón alimentando éstas al control con y sin error, y sin que el control las conozca.

4.2.5.2.- Perturbaciones sinusoidales permitiendo que el control las conozca con y sin retraso en las perturbaciones, y que no las conozca.

##### *4.2.5.1. - Cambios al escalón.*

Para este caso se introdujeron perturbaciones al escalón en la conversión de entrada,  $X_0$ , de 0.0 a 0.1 y en la temperatura de entrada,  $T_0$ , de 343.0 K a 353.0 K. El sistema al inicio de la simulación se encontraba en

Fig. 4.9.- Respuesta en las entradas y estados del reactor con controles sin modo integral. Cambio en los estados de referencia.  $\bar{X}=0.50$ ,  $\bar{T}=360$  K.

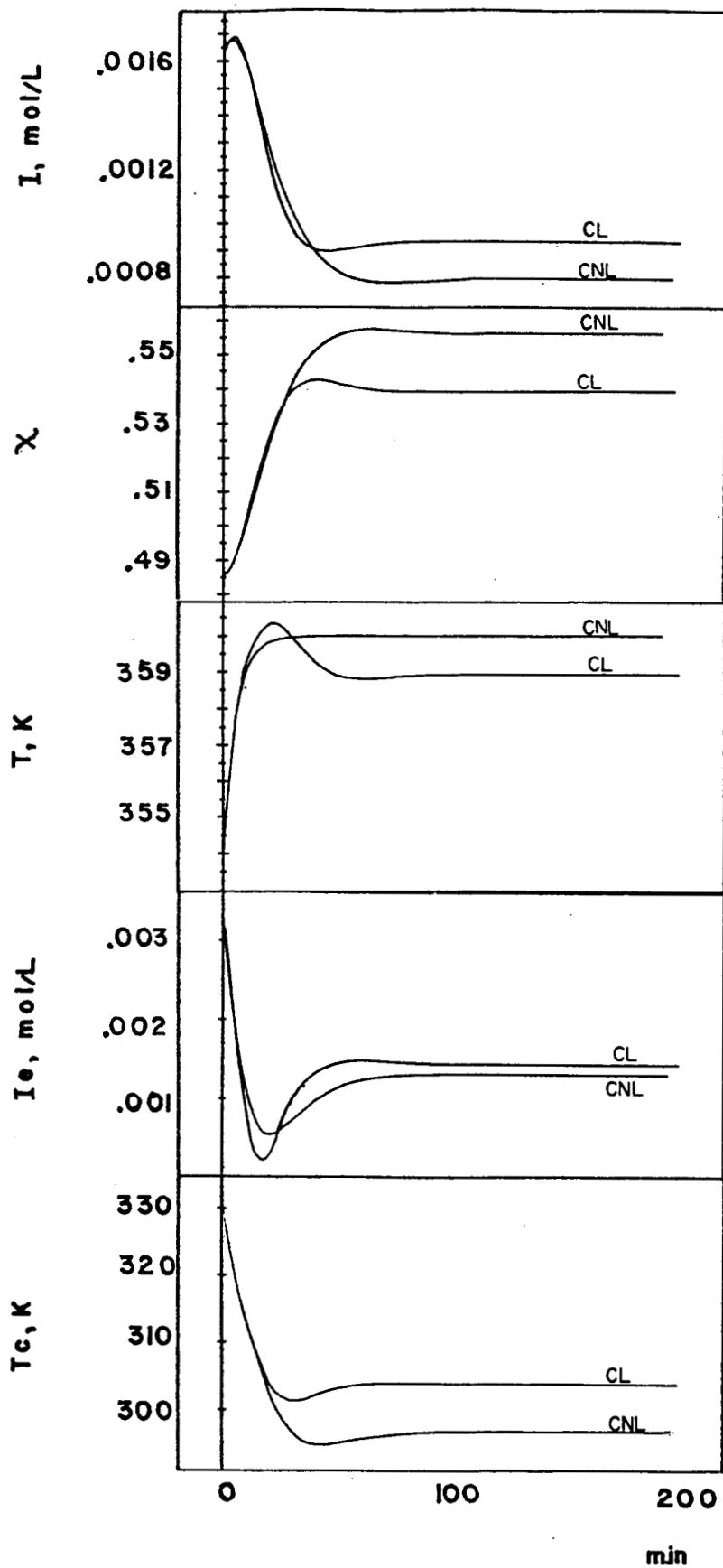
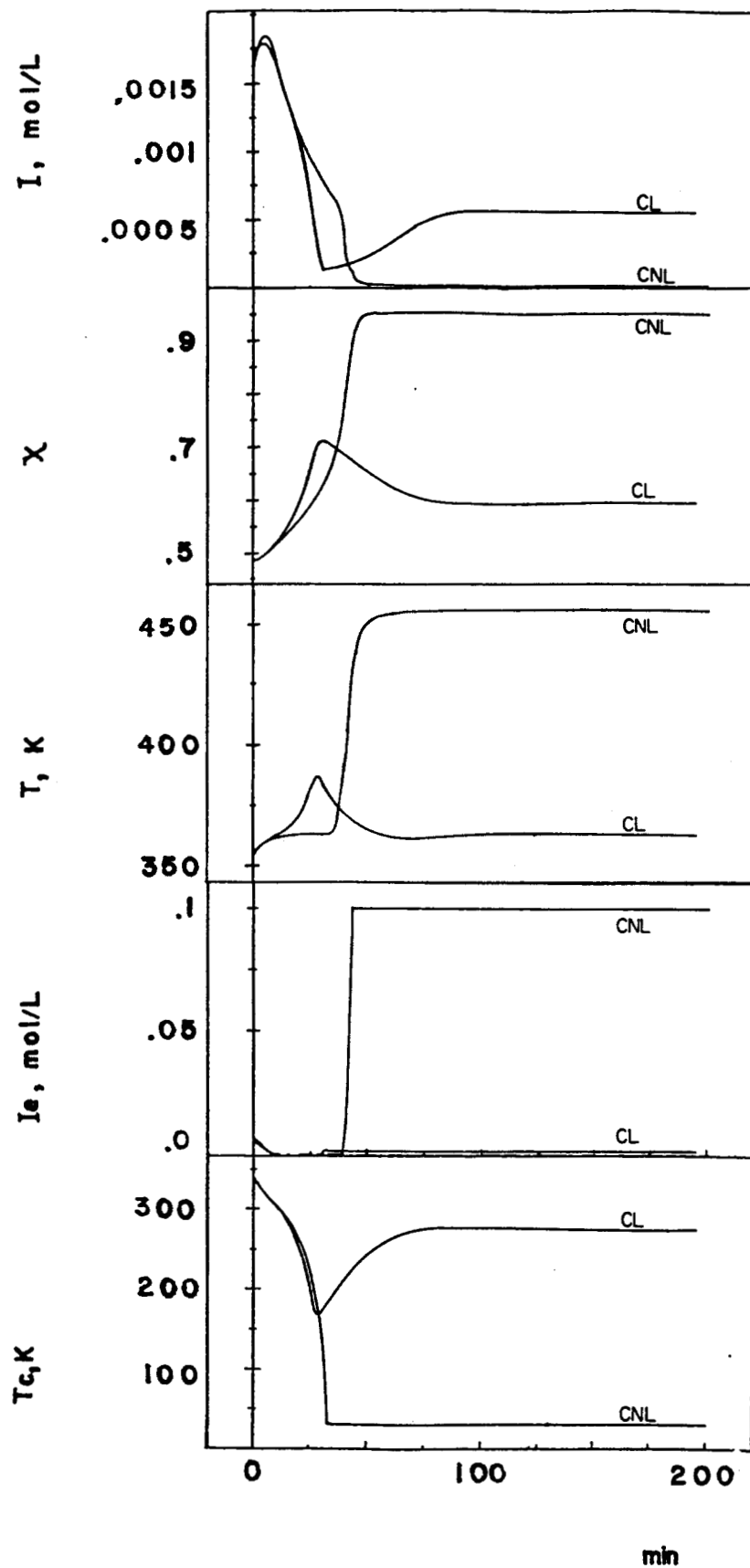


Fig. 4.10.- Respuesta en las entradas y estados del reactor con controles sin modo integral. Cambio en los estados de referencia.  $\bar{X}=0.5175$ ,  $\bar{T}=363$  K.





el punto nominal de operación. Los resultados se muestran en la figura 4.11.

En el primer caso se alimentó a los controles con la información de las perturbaciones (en la figura 4.11, trayectorias 1 para el CNL y 4 para el CL). El CNL logró rechazar totalmente las perturbaciones. La temperatura y la conversión en el reactor, así como la concentración de iniciador en el tanque no sufrieron cambios. Las respuestas en los controles asumieron los valores adecuados para mantener los estados en su valor de referencia en el momento que se produjo el pulso de perturbación.

Por su parte, el CL presentó oscilaciones de amplitud decreciente en la temperatura y la conversión. En la temperatura las oscilaciones siempre fueron menores al 0.05%, por lo que se pueden considerar imperceptibles físicamente, mientras que la conversión osciló fuertemente logrando estabilizar después de 190 minutos.

Estas mismas perturbaciones en escalón se volvieron a introducir al reactor, pero en esta ocasión los controles se alimentaron como una rampa con una duración de 25 minutos para ambas perturbaciones y con la misma magnitud de las perturbaciones reales. Este tiempo fue seleccionado para evitar que el sistema filtrara la rampa y asegurar que las perturbaciones influyen en el comportamiento del reactor. Para esta situación, el CNL (trayectoria 2 en figura 4.11) logró rechazar la perturbación en la temperatura de entrada, pero no así en conversión. La respuesta en conversión osciló de la misma manera que para el caso del CL cuando conoce la perturbación exacta, pero el tiempo de asentamiento fue de 155 minutos. Por su parte, el CL (trayectoria 5) no logró rechazar instantáneamente ninguna de las perturbaciones. Las oscilaciones en la respuesta de la temperatura fueron bastante pronunciadas logrando estabilizar en 65 minutos, mientras que las oscilaciones en la respuesta de conversión fueron muy parecidas al caso de CL cuando conoce la perturbación, estabilizando en 190 minutos. Lo mismo ocurrió para las respuestas en las acciones de control.

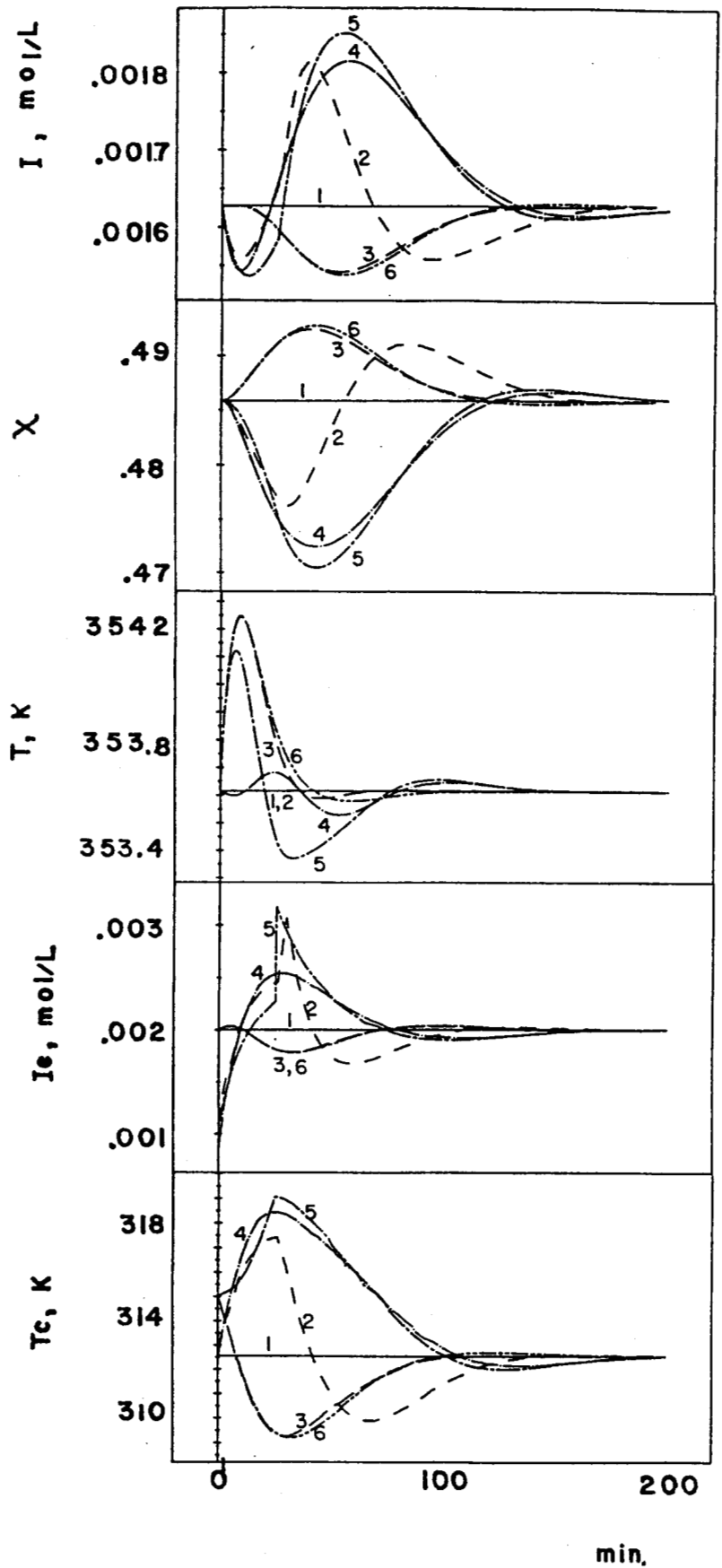
Se hace notar que en las respuestas de los controles para CNL y CL cuando se alimentó una rampa, se presenta una discontinuidad en el momento que la rampa termina y la perturbación toma su valor real.

Por último, se realizó una simulación donde a los controles no se les proporciona información sobre la perturbación. Las respuestas en conversión y temperatura para los CNL (trayectoria 3) y CL (trayectoria 6) son casi

Fig. 4.11.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para perturbaciones en  $X_e$  y  $T_e$ . A tiempo cero,  $X_e$  sufre un cambio escalón de 0.0 a 0.1 y  $T_e$  de 343 K a 353 K.

Trayectorias:

- CNL, 1.- Los controles tienen la información sobre las perturbaciones.  
 2.- La información sobre las perturbaciones que se alimentan a los controles se introducen como rampas de 25 minutos de duración.  
 3.- No se alimenta información de las perturbaciones a los controles.
- CL, 4.- Mismo caso que trayectoria 1 pero para CL.  
 5.- Mismo caso que trayectoria 2 pero para CL.  
 6.- Mismo caso que trayectoria 3 pero para CL.



iguales. Para la temperatura, la excursión resulta mayor que en todos los casos anteriores pero para la conversión, los controles logran estabilizarla más rápido y con menores oscilaciones que en el caso cuando el control tiene información con error sobre la perturbación.

Reescribiendo las ecuaciones del sistema a lazo cerrado del SNL para el caso de regulación,

$$\dot{x}_1 = \frac{L_1 - f_{22} f_2 - f_{23} L_2 - \theta \dot{d}_1}{f_{21}} \quad (3.35.a)$$

$$\dot{x}_2 = f_2(x, d_1) \quad (3.35.b)$$

$$\dot{x}_3 = L_2 \quad (3.35.c)$$

Se observa que al incluir una rampa en la conversión de entrada en el reactor cuando en realidad es un pulso, esta afecta en la ecuación del iniciador por medio de la derivada ( $\dot{d}_1$ ) y de  $f_2$  y a la ecuación de la conversión por medio de  $f_2$  mientras dura la rampa. Esto provoca que el control sobreactúe provocando una caída innecesaria en la concentración de iniciador y conversión en el reactor.

En cambio, en el caso que no se alimenta información sobre las perturbaciones a los controles, las respuestas en conversión, concentración de iniciador y temperatura siguen la tendencia de cambio impuesta por las perturbaciones (positivas las tres). Para corregir esta desviación en los estados, los controles hacen uso de la acción integral que resulta ser muy efectiva.

Por lo anterior, se puede decir que tanto el CNL, como el CL son sensibles a perturbaciones en las entradas y mucho más si éstas se alimentan con un error pueden provocar acciones que perjudiquen el desempeño del control. Esto es inherente a la estructura del esquema de control que resulta de esta técnica de diseño. Por lo tanto, si no se cuenta con información adecuada sobre las perturbaciones es mejor dejar que la acción integral las cancele asintóticamente.

#### 4.2.5.2. - Perturbaciones sinusoidales

Con la finalidad de observar el desempeño de los controles cuando al reactor llegan perturbaciones que cambian periódicamente con el tiempo, se introdujeron perturbaciones en la temperatura y fracción monómero (conversión) en la entrada de tipo sinusoidal:

$$\begin{aligned} T_e &= 343 + 5.0 \sin(2\pi t/25) & (\pm 1.46\%) \\ \phi_e &= 0.975 + 0.025 \sin(2\pi t/25) & (\pm 2.56\%) \end{aligned}$$

Con estas perturbaciones, al igual que en el apartado anterior, se plantearon tres situaciones: cuando el control conoce las perturbaciones, cuando las conoce con retraso y cuando no las conoce. El punto de operación seleccionado fue el estado estacionario inestable.

Las respuestas del sistema con CNL y CL cuando las perturbaciones son conocidas, se muestran en la figura 4.12. El CNL logra rechazar de nuevo la perturbación en la temperatura pero no así en la conversión. Para esta última, la trayectoria de conversión en el tanque tiende a bajar en los primeros minutos de la simulación con oscilaciones de amplitud constante de  $\pm 0.41\%$  para luego de 80 minutos estabilizarse oscilando con el mismo periodo que la perturbación en la entrada pero alrededor del punto de referencia con la misma amplitud de  $\pm 0.41\%$ , que es un 16% de la amplitud de la perturbación.

El CL no logra rechazar totalmente las perturbaciones en la entrada. La temperatura en el reactor oscila en los primeros 50 minutos con una amplitud creciente pero siempre menor a  $\pm 0.05\%$  para luego empezar a decrecer y estabilizarse después de 125 minutos oscilando con una amplitud constante de aprox.  $\pm 0.0275\%$  alrededor del punto de referencia pero no de manera simétrica. Estas ligeras oscilaciones se pueden considerar despreciables.

La respuesta en la conversión es igual que para el caso con CNL pero el tiempo de estabilización es de 125 minutos.

Para evaluar la influencia de retrasos se corrió este mismo ejemplo pero alimentando la perturbación al control con un retraso de 5 minutos (ver figura 4.13).

Ambos controles no logran rechazar totalmente las perturbaciones. La temperatura presentó una oscilación con amplitud constante de  $\pm 0.1117\%$ ,

Fig. 4.12.- Respuestas en las entradas y estados del reactor para perturbaciones sinusoidales en  $X_e$  y  $T_e$ .

CNL ——— .CL - - - -

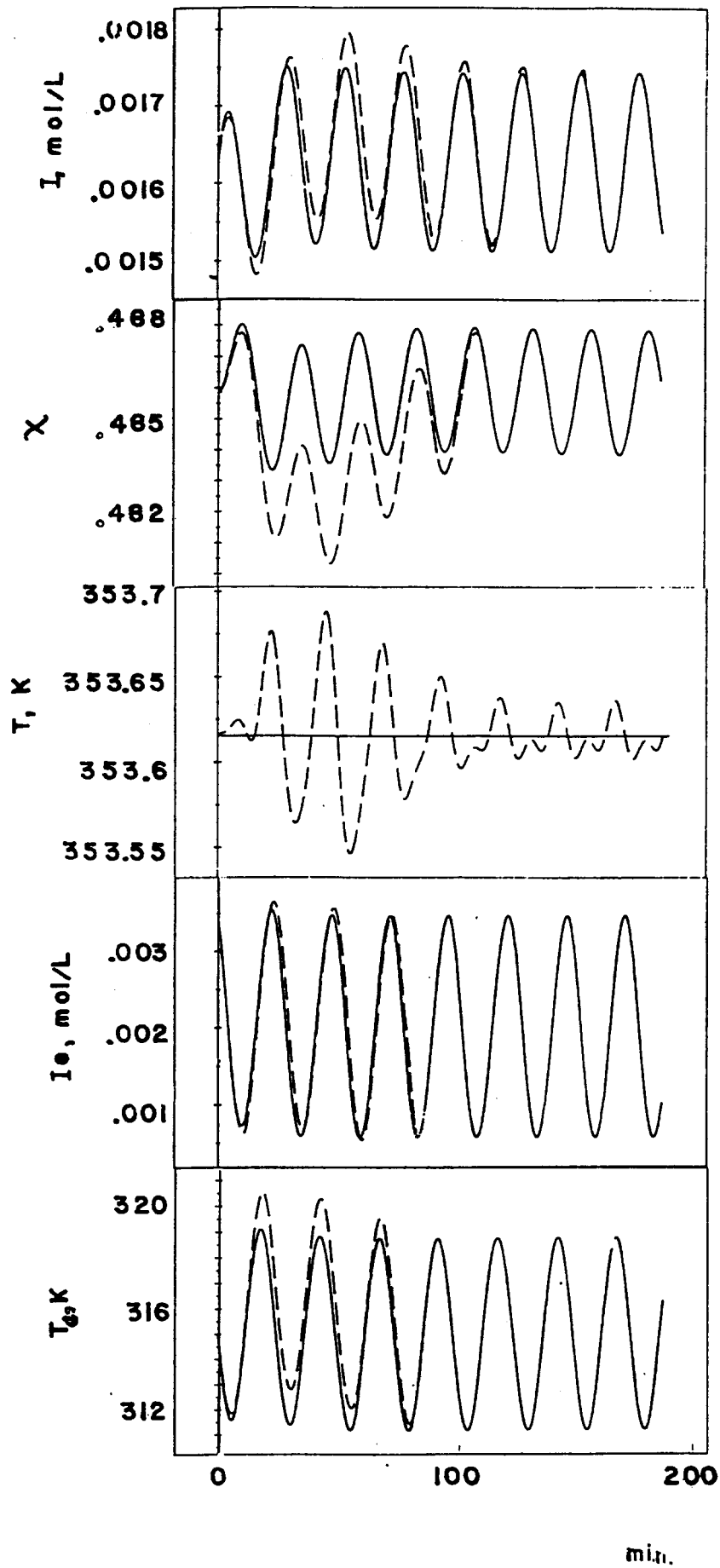
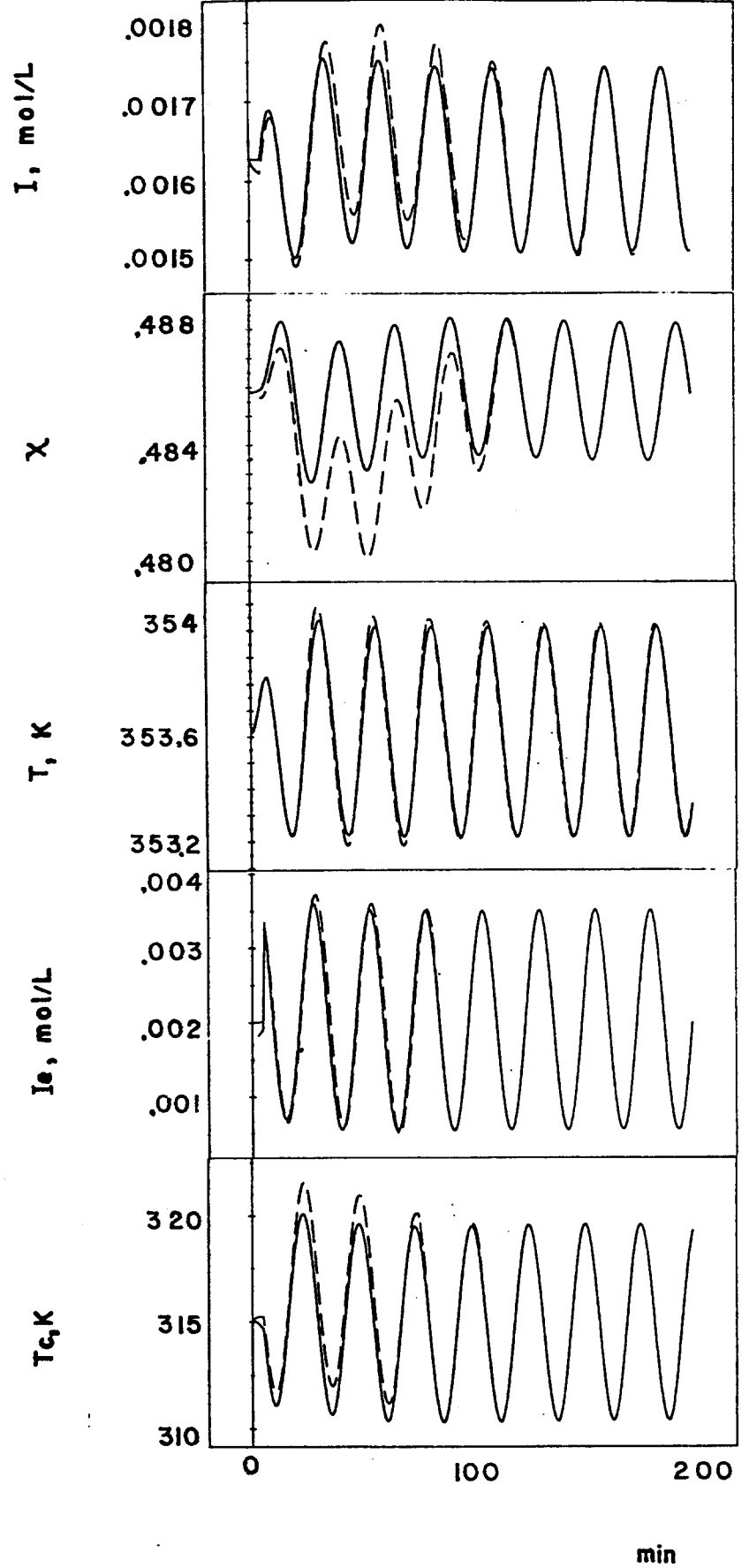


Fig. 4.13.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para perturbaciones sinusoidales en  $X_e$  y  $T_e$ , pero con un retraso de 5 minutos en la información de éstas a los controles.

CNL ——— .CL - - - -



tomándole al CNL 32 minutos en estabilizarlo en esa banda alrededor del punto de operación y al CL, 75 minutos. La conversión también osciló con amplitud constante de  $\pm 0.504\%$ . Al CNL le llevó 80 minutos y al CL 125 minutos con una excursión más pronunciada hacia abajo del punto de referencia.

Como última prueba, se corrió el sistema pero no permitiendo al control que conozca las perturbaciones. Los resultados se muestran en la figura 4.14.

La respuesta a la perturbación en la temperatura de entrada por parte de CNL y CL fue casi la misma que en el caso anterior. Ambos fueron incapaces de rechazar totalmente la perturbación y la trayectoria de la temperatura del reactor se quedó oscilando alrededor del punto nominal de control en una banda de  $\pm 0.096\%$ , después de un intervalo de 30 minutos en donde bajó un poco la trayectoria.

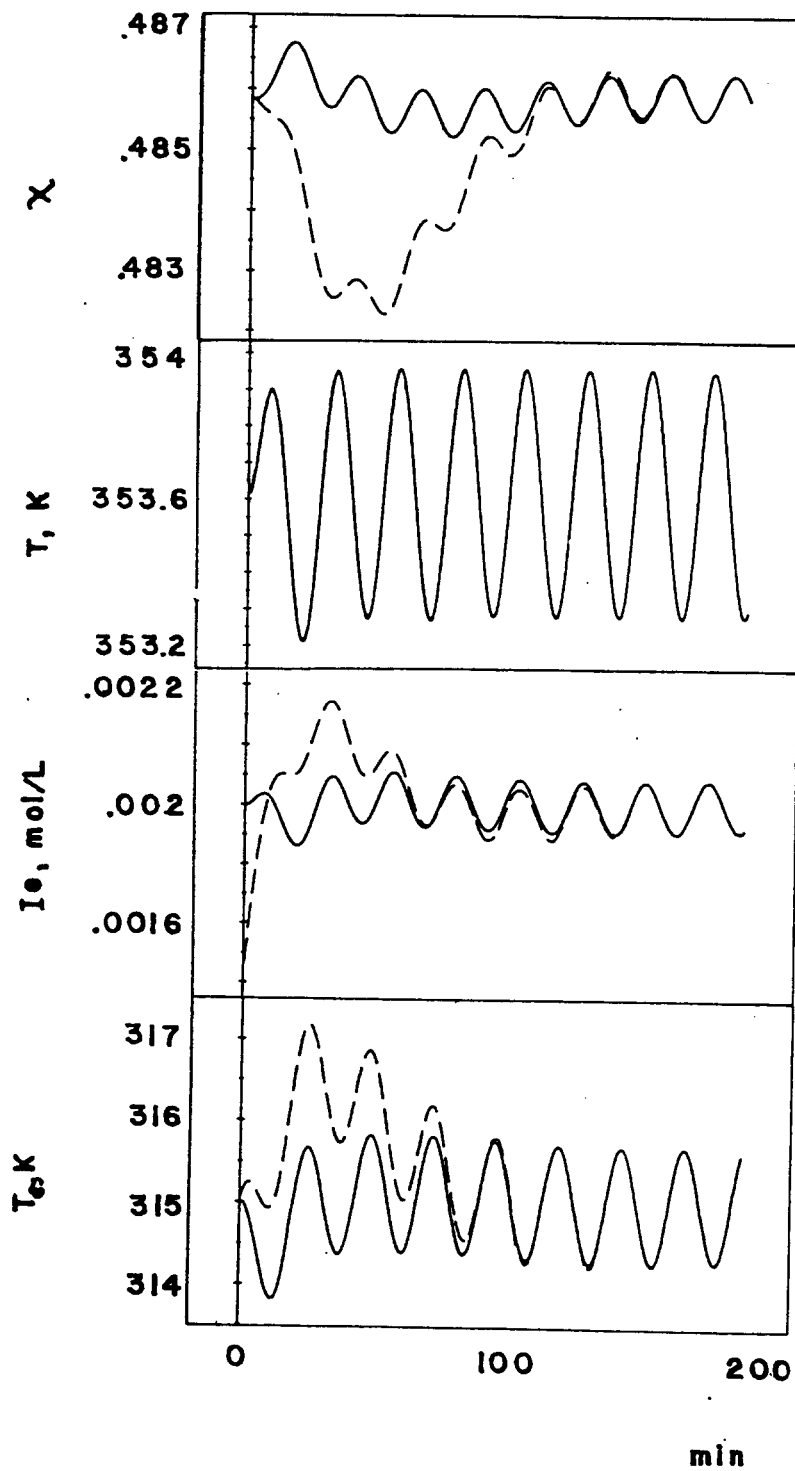
El rechazo a la perturbación en la conversión fue casi igual para ambos controles. Tampoco en este caso pudieron eliminarla totalmente. La conversión en el reactor para el caso CNL osciló con una amplitud constante de  $\pm 0.14\%$  con una tendencia hacia abajo del punto de referencia para luego de 125 minutos estabilizarse con esta banda de oscilación alrededor del punto nominal. El comportamiento del CL fue similar pero la excursión realizada hacia abajo del punto nominal fue mucho mayor. El tiempo que le llevó estabilizarse fue el mismo.

Es de hacer notar como en ningún caso se logra rechazar la perturbación en la conversión de entrada y que el mejor resultado se logra cuando los controles no cuentan con información de las perturbaciones dejando el trabajo de rechazo a la acción integral.

De lo anterior se puede concluir que ninguna perturbación en la conversión en la entrada de tipo periódico podrá ser rechazada total e instantáneamente con este esquema de control, ya que esta afecta a la conversión al intervenir en la ecuación diferencial correspondiente y ser integrada (ver sistema (3.35)). También interviene en la ecuación diferencial del iniciador que es donde actúa el control. Esto provoca que exista un intervalo de tiempo en el que los estados asimilan dinámicamente la perturbación y el control toma la acción correctiva.

Por otro lado, al observar en conjunto las respuestas del sistema a perturbaciones al escalón y sinusoidales y comparar las de los CNL contra las de los CL se concluye que el esquema de control que se plantea proporciona al

Fig. 4.14.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para perturbaciones sinusoidales en  $X_e$  y  $T_e$ , pero sin alimentar información de éstas a los controles. CNL ———  
 CL - - - - -





modelo una estructura tal que en ciertas situaciones, cuando la información que posee el control sobre la perturbación no es del todo correcta, puede ser perjudicial para las respuestas de los estados y el impacto de éste puede ser aún mayor que los términos no lineales del modelo.

Esto se observa claramente al comparar las simulaciones en las que existe algún error en la perturbación que se alimenta a los controles respecto a la real, con las que se realizaron sin permitir que los controles se enteren de la perturbación. Para este último caso, todas las respuestas oscilaron con una amplitud mucho menor y se estabilizaron en menos tiempo que los casos con alimentación de perturbaciones equivocadas.

También es muy significativo que la banda de menor oscilación en la conversión para las simulaciones realizadas con perturbaciones sinusoidales haya sido obtenida cuando no se alimenta información sobre la perturbación.

#### 4.3. - Resultados para Seguimiento.

##### 4.3.1. - Seguimiento de una onda sinusoidal como referencia.

Con la finalidad de probar el desempeño de los controles en el seguimiento de trayectorias de referencia, se decidió introducir una onda sinusoidal como referencia a seguir en la conversión manteniendo la temperatura constante.

Para poder comparar contra un ejemplo práctico, se utilizaron las condiciones de oscilación en las entradas y salidas del sistema descritas en el trabajo de Spitz et al.,<sup>(47)</sup> donde el objetivo es operar oscilatoriamente un RTCA de manera tal que se aumente la polidispersidad de la mezcla utilizando como mezclador el propio reactor y sin que la DPM oscile más allá de un 10%.

La manera como logran la operación periódica es pulsando el iniciador en la entrada a lazo abierto. De esta forma se obtienen ondas triangulares en la conversión de salida. A partir de experimentos encontraron que la relación del periodo de oscilación en la onda de salida de la conversión ( $\tau_p$ ) con el tiempo de residencia ( $1/\theta$ ) no debe de exceder a 2.5 para evitar oscilaciones en la DPM arriba del 10%.

En el presente trabajo, se utilizó este criterio como una primera aproximación para fijar el periodo de oscilación de las ondas sinusoidales de conversión en la salida. Hay que caer en la cuenta que las condiciones de operación por Spitz et al. difieren con las del presente trabajo. Mientras que Spitz et al. realizan una polimerización casi en solución, aquí se trata con una polimerización en masa. Esto agrava los problemas de transferencia de calor. Por otro lado, el objetivo del trabajo de Spitz et al. es aumentar la polidispersidad operando oscilatoriamente el reactor, independientemente de la manera en como se logre esta operación. Aquí nos interesa el desempeño del reactor tratando de seguir una onda de referencia.

Una vez mencionado lo anterior y dado el tiempo de residencia utilizado en el presente trabajo (50 minutos), el periodo de oscilación calculado según los criterios de Spitz et al. es de 15 minutos. La amplitud seleccionada es de  $\pm 0.002$  unidades de conversión.

Los resultados para la operación del reactor con el periodo y la amplitud seleccionados con CNL y CL se muestran en la figura 4.15 (trayectorias de los estados y controles).

Las trayectorias de la conversión generadas por el CNL (línea continua) y el CL (línea discontinua) se comportan en forma aparentemente caótica. Ambas presenta pequeñas oscilaciones con un periodo de 15 minutos superpuestas sobre oscilaciones de una amplitud mucho mayor con periodos entre 90 y 120 minutos.

La acción del CI toma la forma de impulsos triangulares de aproximadamente 7 minutos de duración. Esta resulta ser muy parecida a las trayectorias para el CI obtenidas por Spitz et al.

En lo que respecta al lazo de temperatura, el CNL logra mantener constante la temperatura aún con las oscilaciones que presenta la conversión que generan una variación no uniforme en la producción de calor. Por su parte, el CL no lo logra. La temperatura en el reactor oscila con una amplitud aproximada de  $\pm 1.6$  K.

Con la finalidad de esclarecer el desempeño de los controles, se aumentó el periodo de oscilación a 30 minutos para evitar la saturación en el CI. Los resultados se muestran en la figura 4.16.

El CNL (en línea continua) después de 125 minutos logra estabilizar la conversión oscilando con el periodo y la amplitud seleccionada. La temperatura por su parte se mantiene constante. Ambos esfuerzos de control,

Fig. 4.15.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para seguimiento de trayectorias.

$\chi = 0.4838 + 0.002 \sin(2\pi t/\tau)$ ,  
 $\tau = 15$  minutos, mientras que T cte

CNL ——— .CL ——— . ——— .

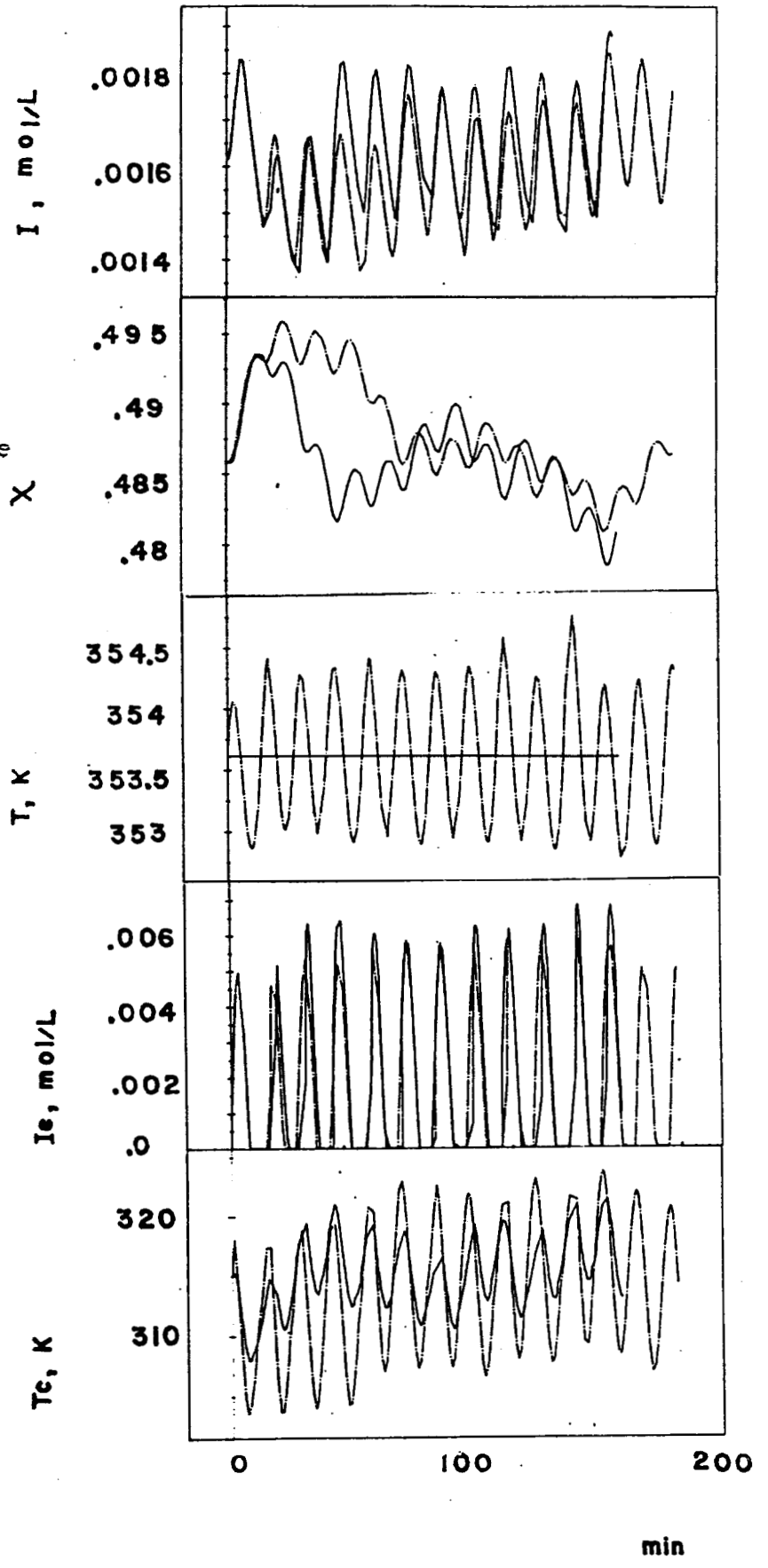
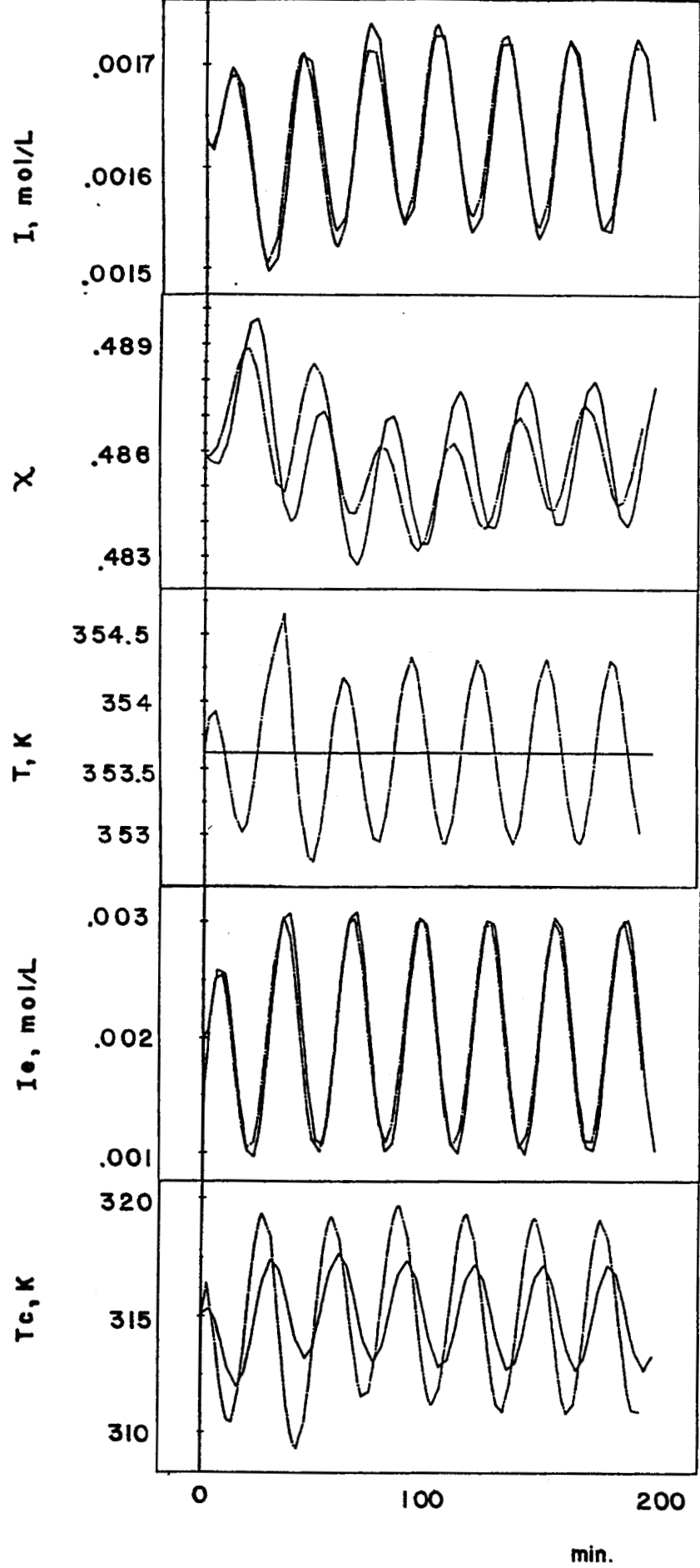


Fig. 4.16.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para seguimiento de trayectorias.  
 $\chi = 0.4838 + 0.002 \text{sen}(2\pi t/\tau)$ ,  
 $\tau = 30$  minutos, mientras que T se mantiene constante.  
 CNL ——— CL ———



aunque oscilatorios, son moderados.

Por su parte, el CL (en línea punto y raya) vuelve a fallar tanto en la estabilización de la conversión como en la temperatura.

La conversión oscila en una amplitud menor que la deseada ( $\pm 0.0017$ ) y el tiempo que le toma estabilizarse alrededor de ésta es de 160 minutos aproximadamente. La acción del CI oscila en la misma frecuencia que para el CNL pero con una amplitud un poco menor. En lo que respecta a la temperatura, esta oscila con  $\pm 0.69$  K alrededor del punto de referencia. Esta respuesta puede considerarse igual a la obtenida en el caso anterior para el CL, con un periodo de 15 minutos. Se hace notar que la trayectoria en la temperatura se encuentra desfasada 90 grados con respecto a la trayectoria de la conversión.

Esto favorece el amortiguamiento de la trayectoria de la conversión pues los mínimos en ésta coinciden con los máximos de la temperatura y viceversa.

Para el CL, como es de esperar, a medida que se aumenta el periodo en la onda de conversión de referencia, la amplitud de la oscilación de la respuesta en temperatura disminuye. La simulación con el periodo más largo que se realizó fue de 300 minutos y la temperatura osciló con un  $\pm 0.05$  K alrededor del punto de referencia.

En lo que respecta a la conversión, a medida que se aumenta el periodo, la amplitud también aumenta hasta llegar a un máximo de aproximadamente  $\pm 0.0048$  unidades de conversión (logrado con un periodo de 150 minutos) para luego comenzar a descender.

Con 300 minutos como periodo se obtuvo una amplitud de  $\pm 0.0042$  unidades de conversión.

Con esto se demuestra que el desempeño del CNL para el seguimiento de trayectorias es mucho mejor que el del CL. Los elementos no lineales no considerados en la estructura del CL no le permiten realizar el seguimiento de manera adecuada.

---

**CAPITULO 5**  
**EL CONTROL DE ESTRUCTURA VARIABLE**

---

## CAPITULO 5

### EL CONTROL DE ESTRUCTURA VARIABLE

#### 5.1. - Introducción

A partir de los resultados del capítulo anterior, se concluye que las trayectorias generadas por el lazo de temperatura son rápidas, bien comportadas y generalmente no requieren mucho esfuerzo de control; mientras que el lazo de conversión (por su misma estructura y de un orden mayor que el de temperatura) genera respuestas más oscilatorias, más lentas, que requieren más esfuerzo de control (adiciones de iniciador más violentas) y que en algunas situaciones no permiten la estabilización del reactor.

Por lo anterior, es deseable tratar de mejorar las respuestas para el lazo de conversión.

#### 5.2. - El Control de Estructura Variable (CEV).

En los últimos años, la teoría de sistemas de estructura variable ha experimentado un gran avance<sup>(25)</sup>. Esto, aunado al desarrollo de sistemas de cómputo y circuitos electrónicos de alta velocidad ha permitido que se considere muy viable el aplicar controles de estructura variable a procesos complejos. Estos controles han mostrado ser muy robustos con respecto a perturbaciones y errores en parámetros<sup>(26)</sup>.

El CEV utiliza una ley de control que cambia su estructura a alta velocidad para llevar la trayectoria del sistema a una superficie  $\sigma(x)=0 \in \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ , predeterminada en el espacio fase y mantenerla en dicha superficie.

Esta superficie  $\sigma$  se le conoce como superficie alternante o de deslizamiento porque cuando la trayectoria del sistema está arriba de la superficie  $\sigma$ , la ley de control tiene una estructura determinada y otra estructura diferente si la trayectoria cae por debajo de la superficie. Si la trayectoria del sistema se mantiene sobre la superficie  $\sigma$ , se dice que se tiene un modo deslizante. En esta, la ley de control tiene una estructura tal

que hace que el sistema no abandone dicha superficie y siga una trayectoria determinada.

La selección de la superficie  $\sigma$  se hace de manera tal, que esta cumpla con algunos objetivos predeterminados: que sobre la superficie se encuentre la trayectoria que deben de seguir los estados para que se alcance un punto deseado en un tiempo mínimo, para evitar que las trayectorias pasen por zonas no deseadas (como se observó en algunas simulaciones presentadas en el capítulo anterior, donde las trayectorias pasaban por zonas de alta conversión-alta temperatura antes de arribar al punto nominal de control), etc.

La primera condición que se debe cumplir es que esta superficie sea atractora única en todo el espacio fase, por lo que se debe garantizar que todas las trayectorias apunten hacia la superficie:

$$\sigma^T \cdot \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right) < 0 \quad (5.1)$$

Esta condición es posible cumplirla aplicando las leyes de control desarrolladas en el capítulo 3. Con estas, se garantiza que el punto seleccionado como punto nominal de control es atractor único considerando que no hay saturación en las acciones de control. Por lo tanto, se selecciona un punto de control que esté abajo de la superficie  $\sigma$  para cuando la trayectorias se encuentren arriba de ésta y que cambie a un punto de control arriba de la superficie  $\sigma$  cuando las trayectorias se encuentren abajo. Así se fuerza a que las trayectorias en algún momento crucen la superficie  $\sigma$  para poder llevar al sistema a un modo deslizante.

Por otro lado, una vez que las trayectorias se encuentran sobre la superficie, se debe garantizar que éstas no la abandonen, por lo que se debe de cumplir que:

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right) = 0 \quad (5.2)$$

Si la ecuación que describe al sistema en la superficie de deslizamiento se puede escribir como



$$\dot{x} = f'(x,d) + B'u_{\sigma q} \quad (5.3)$$

Donde  $u_{\sigma q}$  es la ley de control que mantienen al sistema sobre la superficie y lo lleva al punto deseado de control. Entonces, aplicando la regla de la cadena en la ecuación (5.2) y sustituyendo la ecuación (5.3) se obtiene

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} [f'(x,d) + B'u_{\sigma q}] = 0 \quad (5.4)$$

De la ecuación (5.4) es posible despejar la expresión para el control equivalente:

$$u_{\sigma q} = -[(\frac{\partial \sigma}{\partial x})B']^{-1} \frac{\partial \sigma}{\partial x} f'(x,d) \quad (5.5)$$

Sustituyendo la ecuación (5.5) en la ecuación (5.3) se obtiene la expresión para el sistema en la superficie deslizante donde no aparece explícitamente la acción de control

$$\dot{x} = [I - B'[(\frac{\partial \sigma}{\partial x})B']^{-1} \frac{\partial \sigma}{\partial x}] f(x,d) \quad (5.6)$$

### 5.3. - El Desarrollo del Control Equivalente y Selección de La Superficie de Deslizamiento.

El desarrollo del CEV se centra sobre el lazo de conversión pues, como ya se mencionó, es el que presenta comportamientos más problemáticos. Con la finalidad de simplificar el tratamiento, este se realiza en el espacio lineal transformado donde el lazo de conversión está representado por las ecuaciones (3.13.a y b):

$$\dot{T}_1 = T_2 \quad (3.13.a)$$

$$\dot{T}_2 = v_1 \quad (3.13.b)$$

donde  $v_1$  es la ley de control PID dada por la ecuación (3.51.a).

Si se utilizan variables de desviación para representar las ecuaciones (3.13. a y b), éstas quedan como sigue:

$$\dot{T}'_1 = T'_2 \quad (5.7.a)$$

$$\dot{T}'_2 = k^p_c T'_1 + k^l_c \int T'_1 dt + k^d_c \dot{T}'_1 \quad (5.7.b)$$

donde  $T'_1 = T_1 - \bar{T}_1$ .

Derivando una vez la ecuación (5.7.b) para eliminar la integral y acomodando, ésta queda como sigue:

$$\ddot{T}'_2 = k^p_c \dot{T}'_1 + k^l_c T'_1 + k^d_c \ddot{T}'_1$$

Para eliminar las segundas derivadas y poder escribir el modelo (5.7) en la forma de la ecuación (5.3), se hace el siguiente cambio de variable:

$$T_A = T'_1$$

$$T_B = T'_2$$

$$T_C = \dot{T}'_2$$

De esta forma, el sistema (5.7) se transforma en el siguiente

$$\dot{T}_A = T_B \quad (5.8.a)$$

$$\dot{T}_B = T_C \quad (5.8.b)$$

$$\dot{T}_C = k^p_c T_B + k^l_c T_A + k^d_c T_C \quad (5.8.c)$$

La superficie de deslizamiento  $\sigma$  se propone como una combinación lineal de los nuevos estados

$$\sigma = S_1 T_A + S_2 T_B + S_3 T_C = 0 \quad (5.9)$$

donde  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  son constantes seleccionadas arbitrariamente.

Una vez sobre la superficie deslizante el sistema se ve afectado por el control equivalente  $u_{eq}$ :

$$\dot{T}_A = T_B \quad (5.10.a)$$

$$\dot{T}_B = T_C \quad (5.10.b)$$

$$\dot{T}_C = k_c^p T_B + k_c^i T_A + k_c^d T_C + u_{eq} \quad (5.10.c)$$

El sistema (5.10) ya se encuentra en la forma del sistema (5.3). De aquí, resulta muy sencillo escribir el sistema (5.10) en la forma de la ecuación (5.6), utilizando la expresión para  $u_{eq}$  (ecuación 5.5):

$$\dot{T}_A = T_B \quad (5.11.a)$$

$$\dot{T}_B = T_C \quad (5.11.b)$$

$$\dot{T}_C = -\frac{S_1}{S_3} T_A - \frac{S_2}{S_3} T_C \quad (5.11.c)$$

El sistema (5.11) se puede reducir a dos dimensiones si se sustituye uno de los estados utilizando la ecuación (5.9) para la superficie de deslizamiento.

Dado que  $z_c$  en las coordenadas originales es la segunda derivada de  $\phi$ , se elige este estado para ser eliminado. Despejándolo de la ecuación (5.9) y sustituyendo la expresión resultante en el sistema (5.11) se obtiene:

$$\dot{T}_A = T_B \quad (5.12.a)$$

$$\dot{T}_B = -\frac{S_1}{S_3} T_A - \frac{S_2}{S_3} T_B \quad (5.12.b)$$

que se puede reducir a

$$\ddot{T}_A = -\frac{S_1}{S_3} T_A - \frac{S_2}{S_3} \dot{T}_A \quad (5.13)$$

Esta ecuación diferencial homogénea con coeficientes constantes describe el comportamiento de la conversión en la superficie de deslizamiento. Obsérvese que la trayectoria de ésta, una vez sobre la superficie de deslizamiento, es fácilmente caracterizable ya que las constantes  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  pueden ser elegidas arbitrariamente. Esto proporciona gran robustez al lazo de conversión.

Realizando las operaciones necesarias indicadas en la estructura de la ecuación (5.5) se obtiene la expresión para el control equivalente

$$u_{eq} = -\left[ T_B \left( \frac{S_1}{S_3} - \left( \frac{S_2}{S_3} \right)^2 - \frac{S_2 k_c^d}{S_3} + k_c^p \right) + T_A \left( -\frac{S_1 S_2}{S_3^2} + k_c^i - \frac{S_1}{S_3} k_c^d \right) \right] \quad (5.14)$$

Transformando a variables originales las ecuaciones (5.9), (5.13) y (5.14), se tienen las expresiones para la superficie  $\sigma$  seleccionada, el comportamiento de la trayectoria de la conversión sobre la superficie y el control equivalente para mantener la trayectoria de la conversión sobre la superficie y llevarlo al punto nominal de control

$$\sigma = \frac{S_1}{S_3}(\bar{x}_2 - x_2) + \frac{S_2}{S_3}(\bar{f}_2 - f_2) + \dot{f}_2 = 0 \quad (5.15)$$

$$\ddot{x}_2 - \ddot{x}_2 + \frac{S_2}{S_3}(\dot{x}_2 - \dot{x}_2) + \frac{S_1}{S_3}(\bar{x}_2 - x_2) = 0 \quad (5.16)$$

$$u_{eq} = -[(\bar{f}_2 - f_2) \left( \frac{S_1}{S_3} - \left( \frac{S_2}{S_3} \right)^2 - \frac{S_2 k_c^d}{S_3} + k_c^p \right) + (\bar{x}_2 - x_2) \left( -\frac{S_1 S_2}{S_3^2} + k_c^i - \frac{S_1 k_c^d}{S_3} \right)] \quad (5.17)$$

Los valores característicos seleccionados para la ecuación (5.17) fueron

$$\lambda_1, \lambda_2 = -0.125 \pm 0.9922i$$

que generan los valores de 1.0 y 0.25 para  $S_1/S_3$  y  $S_2/S_3$  respectivamente.

Finalmente, para disminuir las imperfecciones del cambio de estructuras de control arriba y abajo de la superficie de deslizamiento, que puede dar lugar a vibraciones en una vecindad de la superficie de deslizamiento, se incluye una capa límite de longitud  $2\epsilon$  dentro de la cual, el sistema ya se considera en la superficie de deslizamiento. Por lo tanto, las acciones de control a tomar quedan de la siguiente forma:

$$u = \begin{cases} u^- & \text{si } \sigma > \epsilon \\ u_{eq} & \text{si } -\epsilon < \sigma < \epsilon \\ u^+ & \text{si } \sigma < -\epsilon \end{cases}$$

donde  $u^-$  y  $u^+$  son las leyes de control para la conversión determinadas en la sección 3.3.4, con valores 20% abajo y arriba de punto de control respectivamente y a  $\epsilon$  se le asigna un valor de 0.005

#### 5.4. - El Desempeño del CEV.

La estrategia de control descrita arriba se implementó en dos casos tipo donde el desempeño del control de conversión propuesto en el capítulo 3 no fue del todo aceptable.

El primero es un cambio en el estado inicial del reactor de +10 K. El comportamiento de este caso se muestra en la figura 4.1. Como se observa, las trayectorias no son demasiado pronunciadas y los tiempos de estabilización se apegan a los seleccionados en los ajustes de los controles (en este caso, alrededor de 40 minutos para el lazo de temperatura y alrededor de 140 minutos para el lazo de conversión). Para más detalles sobre este caso, ver la tabla 4.1.

En la figura 5.1 se grafican el comportamiento del CEV junto con el comportamiento de CNL. Para el lazo de temperatura, como se esperaba, no hay un cambio en la respuesta, ya que este estado está desacoplado.

Pero el comportamiento del lazo de conversión es sensiblemente diferente. Las oscilaciones no son tan pronunciadas y el tiempo de asentamiento es de 46 minutos, valor que es el 32% del generado por el CNL.

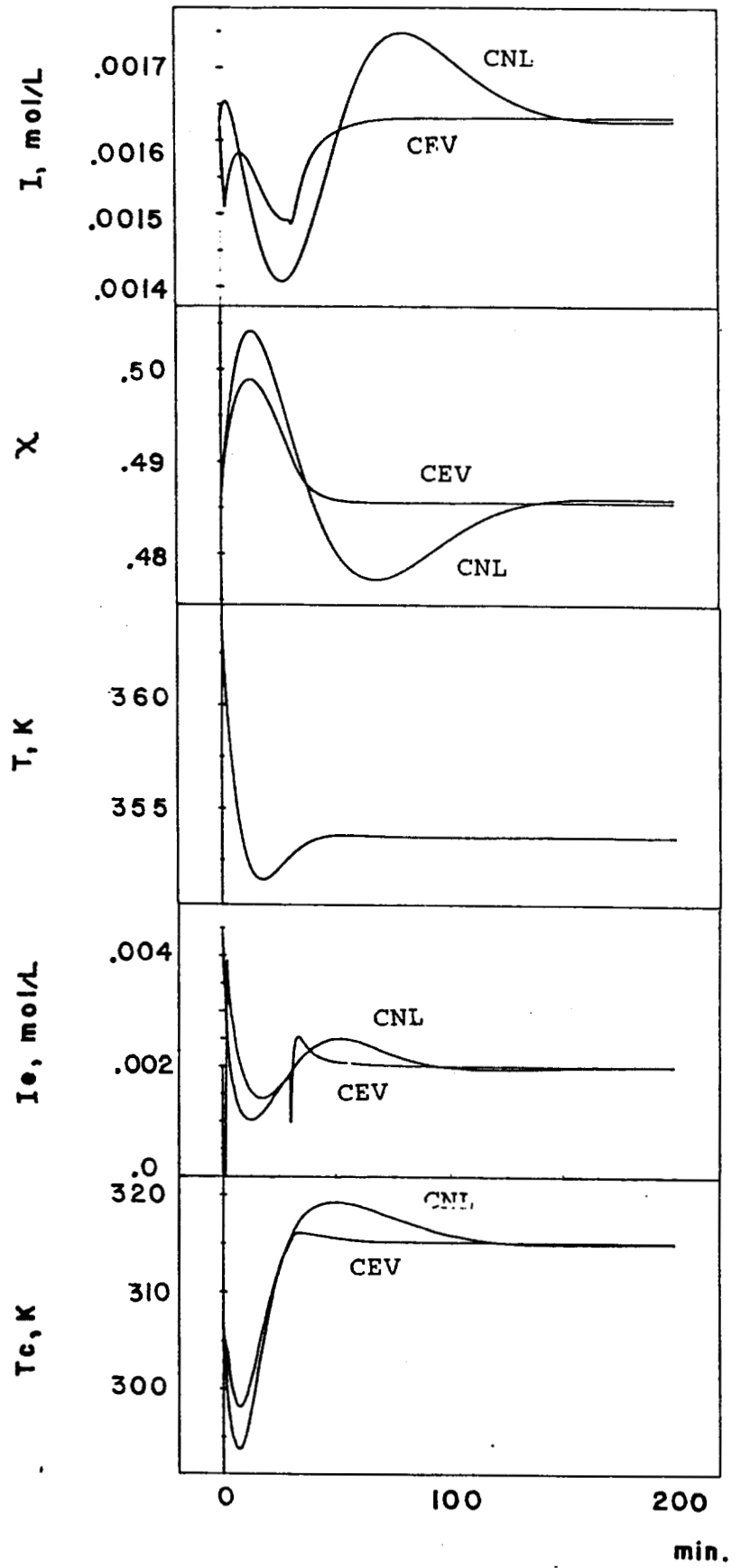
Al comenzar la simulación con el CEV, el sistema se encuentra sobre la superficie deslizante. Después de dos minutos, el sistema la abandona debido a la gran inercia que representa el comenzar la operación 10 K arriba del punto nominal del control. Esto se observa claramente en las trayectorias de iniciador en el reactor y en la entrada como un pico muy pronunciado en éstas. El regreso a la superficie de deslizamiento se produce alrededor de los 30 minutos. A partir de este momento, el sistema no abandona la superficie de deslizamiento y en el minuto 46, el lazo de conversión se encuentra estabilizado.

El segundo caso es un cambio de +10% en la energía de activación de la reacción de propagación en condiciones de referencia ( $B_2$ ). Como se mencionó en la sección 4.2.4.2, este fue el único caso de todos los simulados en donde los dos controles, CNL y CL, fallaron al estabilizar el reactor en el punto de control y lo llevaron a un estado estacionario de alta conversión-alta temperatura.

En la figura 5.2 se muestran las trayectorias para el CEV y CNL.

Como se mencionó con anterioridad, un error positivo en la energía de

Fig. 5.1.- Respuesta en las entradas y estados del reactor para un cambio de 10 K arriba de  $\bar{T}$  (temperatura nominal de control) en la temperatura inicial utilizando CEV y CNL.

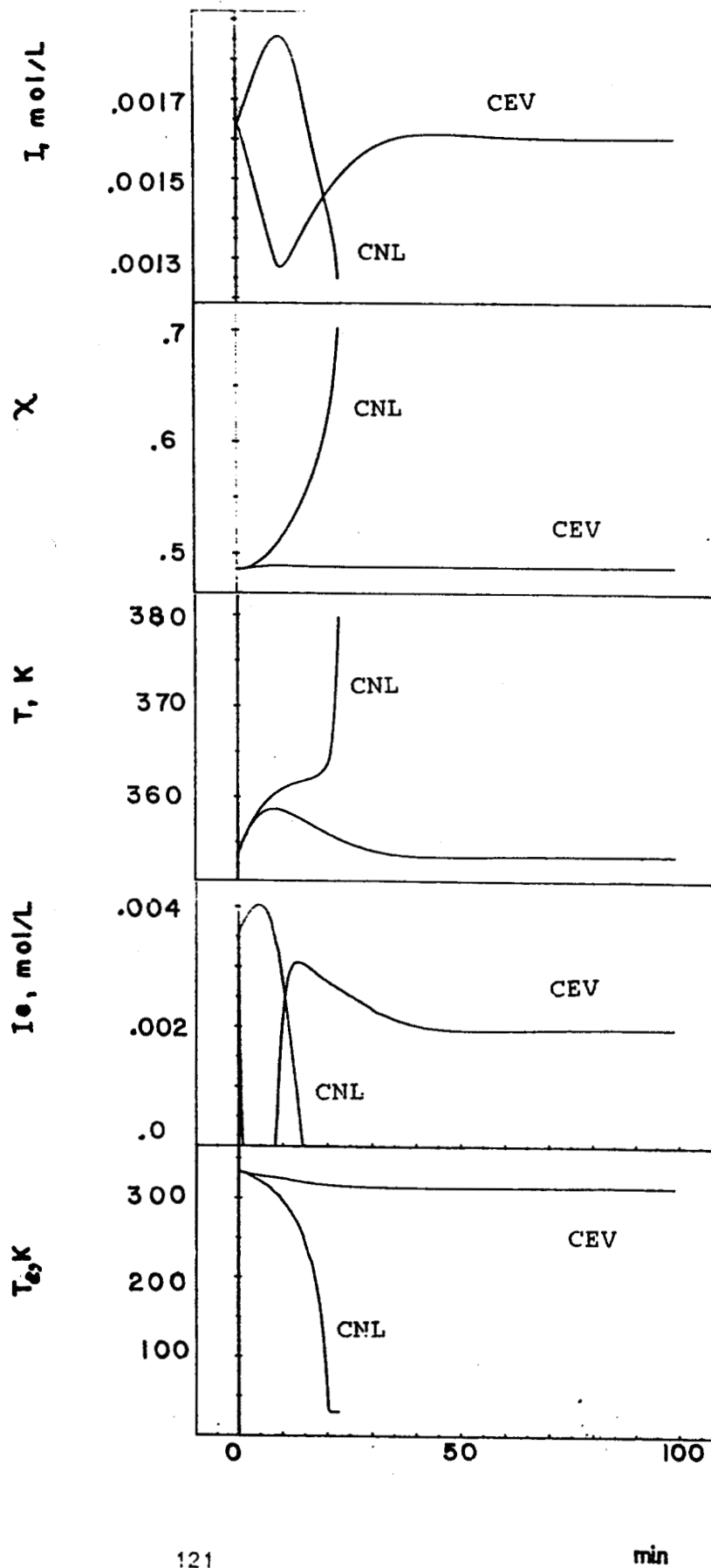


activación de la reacción de propagación provoca que el control "crea" que la tasa de propagación es menor, por lo que añade iniciador en una cantidad tal que hace que el reactor se dispare 20 minutos después de que comenzó la simulación a un estado estacionario catastrófico (alta conversión-alta temperatura), sin que el CNL pueda hacer nada para evitarlo aún cuando lleva a ambas acciones de control a sus cotas mínimas de saturación.

En cambio, el CEV logra "darse cuenta" del error casi inmediatamente y después de 40 minutos, con una oscilación muy ligera en la temperatura y una oscilación casi imperceptible en la conversión, logra estabilizar el sistema.

Se hace notar que en este caso, desde el comienzo de la simulación las trayectorias del reactor se encontraban sobre la superficie de deslizamiento ya que el punto inicial fue el punto nominal de control que pertenece a esta superficie. El CEV actuó de tal forma que no permitió que las trayectorias abandonaran la superficie. Si se realiza un cambio de estados iniciales simultáneamente con el cambio en los parámetros, los controles fallan en estabilizar el reactor. Para el caso que se presenta en la fig. 5.2, si el cambio en los estados iniciales es tal que éstos se encuentran por arriba de la superficie de deslizamiento, el CEV no logra atraer las trayectorias a dicha superficie y el sistema se dispara a un estado catastrófico de alta conversión-alta temperatura. Si los estados iniciales se encuentran por debajo de la superficie deslizante, aún cuando las trayectorias cruzan la superficie no logran quedarse en ésta y también se disparan a un estado catastrófico.

Fig. 5.2.- Respuesta en las entradas y estados del reactor con error en los parámetros que utiliza el esquema de control. Energía de activación en reacción de propagación en modelo=1.1 energía de activación real.





---

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

### *Sobre el Modelo.*

Se implementó un modelo para la polimerización en masa por radicales libres del MMA que toma en cuenta el efecto gel por medio de expresiones para las constantes cinéticas de las tasas de propagación y terminación deducidas a partir de la TVL. Este modelo ha sido utilizado con anterioridad para simular esta polimerización en reactores por lotes<sup>(1)</sup> y continuamente agitados<sup>(2)</sup> con excelentes resultados. Por medio de la TVL se incluyó la dependencia de la viscosidad con la conversión de monómero y la temperatura para tomar en cuenta los efectos de la conversión en el coeficiente global de transferencia de calor. De esta forma se cuenta con un criterio unificado para describir las propiedades de transporte que intervienen en el proceso.

El modelo puede ser utilizado para simular el reactor en operación por lotes, semicontinua o continua ya sea a volumen constante o variable y está construido de tal manera que puede simular cualquier otra polimerización por radicales libres que cumpla con el mecanismo cinético propuesto, únicamente calculando los parámetros cinéticos requeridos para el nuevo monómero y el nuevo iniciador.

Los resultados obtenidos con este modelo concuerdan con los publicados en la literatura. Ya sea para condiciones isotérmicas o no isotérmicas, presenta tres estados estacionarios para las condiciones de operación seleccionadas: dos estables y uno inestable. Los estables son uno de baja conversión-baja temperatura y uno de alta conversión-alta temperatura. El estado de baja conversión-baja temperatura es un punto de operación sin interés desde el punto de vista económico y el estado de alta conversión-alta temperatura es un punto de operación catastrófico, por lo que el estado estacionario inestable, que es de conversión media-temperatura media, es el indicado como punto de operación. El estado estacionario estable de alta conversión-alta temperatura en operación no isotérmica presenta un ciclo límite inestable.

Para trabajos futuros sobre control de DPM en este tipo de reactores, sólo es necesario incluir las ecuaciones que describan a los momentos, tanto vivos como muertos, necesarios para los cálculos de esta variable.

*Sobre Los Esquemas de Control generados utilizando Las Técnicas de Transformación propuestas.*

Se implementó una ampliación de la técnica de transformación propuesta por Su, Hunt y Meyer que incluye a las perturbaciones en la entrada. Se propone una transformación no singular que depende de los estados, entradas de control y perturbaciones en la entrada. La expresión de la transformación se encuentra constructivamente.

Esta transformación mapea el sistema no lineal (tres estados-dos entradas) a uno lineal equivalente en la Forma Canónica de Brunovsky donde el nuevo sistema está constituido por dos subsistemas una entrada-una salida, y es sencillo diseñar un esquema de control. El espacio de validez de la transformación es lo suficientemente grande como para contener el espacio de operación del reactor. Esta metodología permite un análisis más sencillo y claro del sistema en cuestión ya que se hacen evidentes las interrelaciones dinámicas existentes entre los estados en el sistema lineal transformado.

Por medio de la transformación inversa se encuentran las expresiones para los controles en el sistema original. Estos controles cuentan con una parte en retroalimentación sobre los estados y otra en prealimentación también sobre los estados y las perturbaciones en las entradas.

Para comparar el desempeño de estos controles con controles lineales, se linealizó el modelo por medio de series de Taylor tomando únicamente el primer término de la serie. A este nuevo modelo se aplicó la técnica de transformación propuesta y se encontraron las expresiones de los controles lineales.

El sintonizado de los controles se realizó en el sistema lineal equivalente por medio de técnicas estándar.

Tanto el CNL como el CL se probaron por simulación para un espectro amplio de condiciones con la finalidad de caracterizar la operación del reactor.

Se encontró que para los casos de cambio en los estados iniciales de operación o cambio en los estados de referencia, en una vecindad cercana al punto nominal de control, el comportamiento de ambos controles, CNL y CL, es muy parecido, pero la acción del CNL siempre es más violenta y rápida logrando la estabilización del reactor en menos tiempo.

A medida que la vecindad en donde se realiza el cambio crece (los estados iniciales están más alejados del punto nominal de control para el caso de cambio en los estados iniciales, o el nuevo punto nominal de control se aleja del punto nominal de control anterior para el caso de cambio en los estados de referencia), el comportamiento del CL va empeorando hasta el caso en que las acciones de control llegan a sus cotas de saturación y las trayectorias en los estados son altamente degradadas. El CNL también degrada las trayectorias de los estados pero en una medida muchísimo menor y la región en la que el CNL puede operar sin llegar a sus cotas de saturación es mayor que la del CL.

Una vez que se ha alcanzado la región en donde ambos controles se saturan, la velocidad con que se degradan las trayectorias de los estados es mucho mayor para el CNL que para el CL, llegando a situaciones en las que el CNL falla en la estabilización del reactor y el CL si lo logra aún con trayectorias sumamente degradadas. El degradamiento continúa hasta que ambos controles fallan.

También se encontró que si por alguna razón la concentración de iniciador en el reactor supera a  $0.003 \text{ mo/l}$ , las trayectorias de los estados tienden irremediablemente a un estado estacionario catastrófico de alta conversión y alta temperatura. En estas situaciones ambos controles sufren saturación y es imposible estabilizar el reactor. Por lo tanto, para los ajustes realizados en los modos de control, existe una región de operabilidad del reactor que es mucho menor que la región en donde es válida la transformación. También, ya que la teoría no cubre los casos en donde existe saturación en los controles, se debe restringir la operación a una región tal que se garantice el buen funcionamiento de estos.

Con respecto a la robustez de los controles a errores en los parámetros, el CNL siempre mostró ser mucho más robusto que el CL en condiciones de no saturación. De los diferentes casos que se probaron se encontró que existen parámetros de gran importancia para el modelo que pueden provocar que los controles fallen en la estabilización del reactor cuando se introduce un error. Es de mencionar que la entalpía de reacción, al contrario de lo que se esperaba, por su efecto en otros modelos, no provocó que los controles generaran trayectorias muy degradadas en los estados del reactor. Los efectos sobre las trayectorias de los estados fueron más pronunciadas al introducir errores en los otros dos parámetros probados.

El efecto más impactante sobre las trayectorias de los estados lo provocó la energía de activación de la reacción de propagación puramente cinética. Para errores moderados, el CNL logró rechazar el error con trayectorias poco oscilatorias mientras que el CL provocó trayectorias sumamente degradadas. Para errores relativamente grandes, tanto en este parámetro como en el tiempo promedio de difusión, ambos controles fallan en la estabilización del reactor.

La contribución del modo integral a la robustez del esquema de control regulatorio es muy importante. El modo integral ayuda a moderar el efecto de las no linealidades del CNL como lo demuestra la simulación mostrada en la fig. 4.10 (sección 4.2.4). El CNL falla en la estabilización del reactor en el caso regulatorio con cambios en los estados de referencia cuando se encuentra cerca de la región en la que los controles se saturan. La ausencia del modo integral permite que las acciones de control sean más violentas y lleven con facilidad al reactor a un estado catastrófico de alta conversión y alta temperatura. Para el CL el efecto es el contrario. Sin modo integral, el CL genera trayectorias mucho menos oscilatorias para este mismo caso y logra estabilizar el reactor.

En lo referente a rechazo de perturbaciones en la entrada, el desempeño del CNL fue siempre mejor que el del CL.

Para perturbaciones al escalón, ambos controles logran rechazarlas pero en el único caso en el que el rechazo a ambas perturbaciones es instantáneo es cuando el CNL posee la información exacta sobre las perturbaciones.

En cambio, para oscilaciones sinusoidales en las perturbaciones, ninguno de los controles logra rechazar totalmente a las perturbaciones a excepción

del CNL con la perturbación en la temperatura de entrada cuando este tiene la información exacta sobre la perturbación. En todos los demás casos las trayectorias de los estados se mantuvieron oscilando en la misma frecuencia que las perturbaciones pero con una amplitud menor. El peor desempeño de los controles se obtuvo cuando existe un tiempo muerto en la información que reciben los controles sobre las perturbaciones. Comparando las trayectorias para este caso con las que se generan cuando a los controles se les elimina la prealimentación sobre las perturbaciones, se observa que son muy parecidas pero en el primer caso la amplitud de las oscilaciones es mayor.

La contribución del modo integral a la robustez en el rechazo a perturbaciones es muy importante. El comportamiento de ambos controles, CNL y CL, cuando no tienen información sobre las perturbaciones (se elimina la prealimentación en las perturbaciones) es muy parecido siendo el del CNL siempre mejor que el del CL, y más aún, para el lazo de conversión, que muestra ser el más problemático, la menor oscilación en la respuesta final para perturbaciones cambiantes en tiempo se obtuvo en este caso.

En el seguimiento de trayectorias de conversión, sólo el CNL fue capaz de seguir la trayectoria sinusoidal impuesta, siempre y cuando los controles no se saturan. El CL no es capaz de seguir trayectorias aún con periodos muy largos. Esto se atribuye a la falta de información del control sobre las no linealidades del sistema.

En resumen, se puede afirmar que el CNL se desempeña mucho mejor que el CL en condiciones de no saturación, que es más robusto y que el éxito sobre la estabilización del reactor está asociado en buena medida con evitar saturaciones en las acciones de control. A este respecto, ya que no existe teoría que describa estas situaciones, resulta necesario trabajar en esta dirección.

Para perturbaciones tanto al escalón como oscilatorias, el CNL se desempeña mucho mejor que el CL pero sólo para el caso en que el CNL tiene información exacta sobre ambas perturbaciones al escalón y sobre la perturbación sinusoidal en la temperatura de entrada, logra rechazar total e inmediatamente estas perturbaciones. En todos los demás casos el rechazo no es total.

En lo que respecta al modo integral, es de hacer notar la gran robustez

que le proporciona al sistema.

### *Sobre el CEV*

El CEV se utiliza en aquellos casos que es necesario mejorar el desempeño dinámico de los esquemas de control desarrollados en el capítulo 3. La implementación del CEV se realiza sobre el lazo de conversión que demostró ser el más problemático.

La selección de la superficie de deslizamiento se hace de manera arbitraria y resulta ser cambiante en el tiempo en coordenadas originales.

En los casos que se seleccionaron como prueba, el CEV tuvo un mejor desempeño que el CNL. Para el caso de regulación sobre los estados con cambio en los estados iniciales el CEV logra trayectorias mucho menos prolongadas y estabiliza el reactor en un tiempo menor que el CNL.

Para el caso del error en los parámetros donde el CNL no fue capaz de realizar su trabajo, el CEV, al igual que en el caso anterior, genera trayectorias muy bien comportadas y con tiempos de asentamiento pequeños, siempre y cuando el sistema se encuentre desde el primer momento sobre la superficie de deslizamiento.

Aunque este tipo de esquemas de control genera excelentes resultados, aún es necesario lograr una mejor formalización sobre la metodología de diseño para caracterizar con detalle la superficie de deslizamiento e imponer objetivos a cumplir por parte de las trayectorias una vez que se encuentren sobre ésta.

---

## **BIBLIOGRAFIA**

---



## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Jimenez S., Martín. POLIMERIZACIÓN DEL METILMETACRILATO. Trabajo Terminal de Licenciatura en Ing. Química. Area de Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (1988).
- 2.- Shinsky, F. G. PROCESS CONTROL SYSTEMS. 2da. Edición. McGraw-Hill, 1979.
- 3.- Ponnuswamy S., Shah S. L. y Kiparissides C.. ON LINE MONITORING OF POLYMER QUALITY IN A BATCH POLYMERIZATION REACTOR. J. of Appl. Polym. Sci. 32, 3239-3253 (1986).
- 4.- Balke S. T. y Hamielec A. E. BULK POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE. J. of Appl. Polym. Sci. 17, 905-949 (1973).
- 5.- 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).
- 6.- 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. Polym Chem. Ed. 22, 2243-2253 (1984).
- 7.- Arai K. y Saito S. SIMULATION MODEL FOR THE RATE OF BULK POLYMERIZATION OVER THE COMPLETE COURSE OF REACTION. J. of Chem. Engng. of Japan. 9, 4, 302-313 (1976).
- 8.- Brooks B. W. KINETIC BEHAVIOUR AND PRODUCT FORMATION IN POLIMERIZATION REACTORS OPERATING AT HIGH VISCOSITY. Chem. Eng. Sci. 40, 8, 1419-1423 (1985).
- 9.- Chiu W. Y., Carrat G. M. y Soong D. S. A COMPUTER MODEL FOR THE GEL EFFECT IN FREE-RADICAL POLIMERIZATION. Macromolecules. 16, 348-357 (1983).
- 10.- Liu S. y Amundson N. R. POLYMERIZATION REACTOR STABILITY. Zeitschrift Fur Electrochemie. Bd 65, Nr 3, 276-282 (1961).
- 11.- Uppal A., Ray W. H. y Poore A. B. THE CLASSIFICATION OF THE DYNAMIC BEHAVIOUR OF CONTINUOUS STIRRED TANK REACTORS. INFLUENCE OF REACTOR RESIDENCE TIME. Chem. Engng. Sci. 31, 205-214 (1976).
- 12.- Jaisinghani R. y Ray W. H. ON THE DYNAMIC BEHAVIOUR OF A CLASS OF HOMOGENEOUS CONTINUOUS STIRRED TANK POLYMERIZATION REACTORS. Chem. Engng. Sci. 32, 811-825 (1977).
- 13.- Schmidt A. D. y Ray W. H. THE DYNAMIC BEHAVIOUR OF CONTINUOUS POLYMERIZATION REACTORS. I, ISOTHERMAL SOLUTION POLYMERIZATION IN A CSTR. Chem. Engng. Sci. 36, 1401-1410 (1981).

- 14.- Badder E. E. y Brooks B. W. START-UP PROCEDURES FOR CONTINUOUS FLOW EMULSION POLYMERIZATION REACTORS. Chem. Engng. Sci. 39,10, 1499-1509 (1984).
- 15.- Brooks B. W. y Ramman G., EFFECTS OF DIFFERENT REACTOR START-UP PROCEDURES ON THE CONTINUOUS-FLOW EMULSION POLIMERISATION OF METHYLMETHACRYLATE. Chem. Engng. Sci. 42, 6, 1439-1449 (1987).
- 16.- Henderson L. S. STABILITY ANALISYS OF POLIMERIZATION IN A CSTR. Chem. Engng. Prog., march, 42-50 (1987).
- 17.- Su R. ON THE LINEAR EQUIVALENT OF NONLINEAR SYSTEMS. Syst. and Contr. Letters. 2, 1, 48-52, july 1982.
- 18.- Hunt L. R. y Su R. CONTROL OF NONLINEAR TIME-VARIANT SYSTEMS. Proc. IEEE, 558-563 (1981).
- 19.- Hunt L. R., Su R. y Meyer G. GLOBAL TRANSFORMATION OF NONLINEAR SYSTEMS. IEEE Trans. on Aut Contr. AC-28, 24-30 (1983).
- 20.- Calvet J. P. y Arkun Y. FEEDFORWARD AND FEEDBACK LINEARIZATION OF NON-LINEAR SYSTEMS WITH DISTURBANCES. Intl. J. of Contr. 48, 4, 1551-1559 (1988).
- 21.- Hoo K. A. y Kantor J. AN EXOTHERMIC CONTINUOUS STIRRED TANK REACTOR IS FEEDBACK EQUIVALENT TO A LINEAR SYSTEM. Chem .Engng. Commun. 37, 1-10 (1985).
- 22.- Hoo K. A. y Kantor J. LINEAR FEEDBACK EQUIVALENCE AND CONTROL OF AN UNSTABLE BIOLOGICAL REACTOR. Chem. Engng. Commun. vol. 46, 385-399, (1986).
- 23.- Alvarez Je., Alvarez Ja. y Gonzalez E. GLOBAL NON-LINEAR CONTROL OF A CONTINUOUS STIRRED TANK REACTOR. Proc. ACC. Minneapolis, Minn (1987).
- 24.- Alvarez Je., Hernandez E. y Suarez R. NONLINEAR CONTROL OF A TWO-POINT, THREE-STATE POLYMERIZATION REACTOR. Proc. ACC. Atlanta. 1, 233-239 (1988).
- 25.- De Carlo R., Zacks S. H. y Mathews G. P. VARIABLE STRUCTURE CONTROL OF NONLINEAR MULTIVARIABLE SYSTEMS: A TUTORIAL. Proc. IEEE. 76, 3, 212-232 (1988).
- 26.- Slotine J. J. SLIDING CONTROLLER DESIGN FOR NON-LINEAR SYSTEMS. Intl. J. of. Contr. 40, 2, 421-434 (1984). Citado por Suarez-Cortes R, Alvarez-Gallegos Ja. y Gonzalez-Mora E. SLIDING CONTROLLER DESIGN FOR A NONLINEAR FERMENTATION SYSTEM. Biotechnology & Bioengineering. 33, 377-385 (1989).
- 27.- Sawada, H. J. of Polym. Sci. 13, 305 (1973). Citado por Balke S. T. y Hamielec A. E. Op. Cit.
- 28.- Duerksen J. H., Hamielec A. E. y Hodgings J. W. A.I.Ch.E J. 13, 1081 (1967). Citado por Brooks B. W. Op. Cit.

- 29.- Hernández E. CONTROL NO LINEAL DE UN REACTOR DE POLIMERIZACION. Tesis de Maestría. Area de Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana, México, D. F. (1987).
- 30.- Friis N. y Hamielec A. E. Polymer Preprints, p. 192. ACS Meeting (1978). Citado por Jaisinghani R. y Ray W. H. Op. Cit.
- 31.- Cardenas J. N. y O'Driscoll K. F. J. of Polym. Sci. Polym Chem. Ed. 14, 883 (1976). Citado por Schmidt A. D. y Ray W. H. Op. Cit.
- 32.- O'Driscoll K. F. J. M. Dionisio y H. K. Mahabadi. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 104, 361 (1979). Citado por Schmidt A. D. y Ray W. H. Ibid.
- 33.- Duerksen J. H. y Hamielec A. E. J. Polym. Sci. C25, 155 (1968). Citado por Schmidt A. D. y Ray W. H. Ibid.
- 34.- Henderson L. S. y Cornejo R. A. TEMPERATURE CONTROL OF CONTINUOUS BULK POLYMERIZATION REACTORS AND THE INFLUENCE OF VISCOSITY. 1987 Annual Meeting of A.I.Ch.E. Paper 29f.
- 35.- Ponnuswamy S., Shah S. L. y Kiparissides C. COMPUTER OPTIMAL CONTROL OF BATCH POLYMERIZATION REACTORS. Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2229-2236 (1987).
- 36.- Baillagou P. E., Soong D. S. MAJOR FACTOR CONTRIBUTING TO THE NONLINEAR KINETICS OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION. Chem. Engng. Sci., 40, 1, 75-80 (1985).
- 37.- Fujita H., Kishimoto A., Matsumoto K. CONCENTRATION AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIFFUSION COEFFICIENTS FOR SYSTEMS POLYMETHIL ACRYLATE AND n-ALKYL ACETATES. Trans. Faraday Soc., 424-437 (1960).
- 38.- Kulkarni M. G. y Mashelkar R. A. A UNIFIED APPROACH TO TRANSPORT PHENOMENA IN POLYMERIC MEDIA. I. Chem. Engng. Sci. 18, 6, 925-939 (1983).
- 39.- Fujita H. y Kishimoto A. INTERPRETATION OF VISCOSITY DATA FOR CONCENTRATED POLYMER SOLUTIONS. J. of Chem. Physics. 34, 2, 393-398 feb. 1961.
- 40.- Baillagou P. E. y Soong D. S. A VISCOSITY CONSTITUTIVE EQUATION FOR PMMA-MMA SOLUTIONS. Chem. Eng. Commun. 33, 125-134, 1985.
- 41.- Kern D. Q. PROCESS HEAT TRANSFER. Cap. 5. McGraw-Hill Ed. (1950).
- 42.- Oldshue. FLUID MIXING TECHNOLOGY. Cap. 20. Secc. B. Chem. Engng. Ed.
- 43.- Bondy, Lipka. HEAT TRANSFER IN AGITATED VESSELS. Chem. Eng. apr. 4, 1983.
- 44.- Hicks, Morton, Fenick. Chem. Eng. apr. 26, 1976.
- 45.- IMSL Manual (1985). Volume 1, Chapted D.
- 46.- Dazzo J. J. y Houppis C. H. LINEAR CONTROL SYSTEMS, ANALYSIS & DESIGN. CONVENTIONAL AND MODERN. Cap 9. 2nd. Ed. Mc.Graw-Hill (1981)

---

47.- Spitz J. J., Lawrence R. L. y Chappellear D. C. AN EXPERIMENTAL STUDY OF  
A POLYMERIZATION REACTOR IN PERIODIC OPERATION. AIChE Symposium Series,  
160, vol. 72, 86-101 (1976).

48.- Ray W. H. ADVANCED PROCESS CONTROL. Ed. McGraw-Hill (1981).

---

**APENDICE I  
NOMENCLATURA**

---

## APENDICE I

### NOMENCLATURA

A	Expresión relacionada con el cálculo de la difusividad del monómero por medio de la teoría de Volumen Libre.
A <sub>1</sub>	Factor preexponencial para la velocidad de reacción de iniciación.
A <sub>2</sub>	Factor preexponencial para la velocidad de reacción de propagación estrictamente cinética
A <sub>3</sub>	Factor preexponencial para la velocidad de reacción de terminación estrictamente cinética.
A <sub>4</sub>	Constante en ecn. III.15
A <sub>5</sub>	Constante en ecn. III.15
A <sub>6</sub>	Constante en ecn. III.16
A <sub>7</sub>	Constante en ecn. III.16
A <sub>8</sub>	Constante en ecn. III.20
A <sub>9</sub>	Constante en ecn. III.20
A <sub>10</sub>	Constante en ecn. III.20
Ag <sub>1</sub>	Constante en el coeficiente global de transf. de calor (ecn. 2.13)
Ag <sub>2</sub>	Constante en el coeficiente global de transf. de calor (ecn. 2.13)
Ag <sub>3</sub>	Constante en el coeficiente global de transf. de calor (ecn. 2.13)
Ag <sub>4</sub>	Constante en el coeficiente global de transf. de calor (ecn. 2.13)
Area	Area de transferencia de calor, m <sup>2</sup> .
B	Constante en ecn. 2.5
B <sub>1</sub>	Energía de activación dividida entre la cte. cinética de los gases para la reacción de iniciación
B <sub>2</sub>	Energía de activación dividida entre la cte. cinética de los gases para la reacción de propagación estrictamente cinética.
B <sub>3</sub>	Energía de activación dividida entre la cte. cinética de los gases para la reacción de terminación estrictamente cinética.

$B_d$	Medida del tamaño mínimo requerido por un orificio para acomodar a una molécula que se difunde.
$B_v$	Medida del tamaño mínimo requerido por un orificio para que se realice el flujo viscoso.
$C_2$	Constante en ecn. 2.14.
$C_3$	Constante en ecn. 2.15.
$C_4$	Constante en ecn. 2.15.
$C_p$	Capacidad calorífica de la mezcla de reacción, cal/grK
$C_{pc}$	Capacidad calorífica del fluido de enfriamiento, cal/grK
$D$	Difusividad del polímero
$D_a$	Relación $B_d/B_v$
$D_t$	Diámetro del tanque, m.
$f$	Factor de eficiencia de la reacción de iniciación.
$f(\phi_i, T)$	Fracción de volumen libre con una fracción de volumen $\phi_i$ del compuesto de interés a una temperatura $T$ .
$G$	Expresión relacionada con el cálculo de la difusividad del monómero por medio de la Teoría del Volumen Libre.
$G_M$	Expresión relacionada con el cálculo de la viscosidad de la mezcla en el reactor por medio de la Teoría de Volumen Libre.
$G_W$	Expresión relacionada con el cálculo de la viscosidad de la mezcla en el reactor por medio de la Teoría de Volumen Libre.
$h_i$	Coefficiente interno de transferencia de calor, cal/m <sup>2</sup> min K.
$h_o$	Coefficiente externo de transferencia de calor, cal/m <sup>2</sup> min K.
$I$	Concentración de iniciador en el reactor, mol/lt
$I_e$	Concentración de iniciador en la corriente de entrada mol/lt.
$k$	Conductividad térmica de la mezcla en el reactor, cal/mK
$k_d$	$k$ de reacción para el iniciador, lt/mol.
$k_p^o$	$k$ de reacción de propagación a condiciones de referencia,

	lt/molmin.
$k_p$	k de reacción de propagación, lt/molmin
$k_t^o$	k de reacción de terminación a condiciones de referencia, lt/molmin.
$k_t$	k de reacción de terminación, lt/molmin.
L	Diámetro de agitador, m.
M	Concentración de monómero en el reactor, mol/lt
$M_1$	Constante en la ecn 2.11.
$M_2$	Constante en la ecn 2.11.
$M^o$	Concentración de monómero a conversión cero, mol/lt.
$M_o$	Concentración de monómero en la corriente de entrada, mol/lt.
N	Velocidad de agitación, 1/min.
P	Momento cero, mol/lt
$P_i$	Concentración de polimeros vivos de tamaño i, mol/l
PR	Número de Prandtl. $C_p \mu / k$
q	Flujo de salida del reactor, lt/min
$q_c$	Flujo de salida del sistema de enfriamiento, lt/min.
$q_{co}$	Flujo de entrada del fluido de enfriamiento, lt/min.
$q_e$	Fflujo de entrada al reactor, mol/lt.
R	Concentración de radicales, mol/l
RE	Número de Reynolds. $L^2 N \rho / \mu$
$r_m$	Radio efectivo de la esfera donde se realizan las reacciones entre macroradicales.
t	Tiempo, min.
T	Temperatura en el reactor, K
$T_c$	Temperatura en el sistema de enfriamiento, K
$T_{co}$	Temperatura en la corriente de entrada del sistema de enfriamiento, K.



$T_e$	Temperatura en la corriente de entrada al reactor, K.
$T_g$	Temperatura de efecto vitreo, K.
$T_w$	Temperatura en la pared del tanque.
$V$	Volumen útil del reactor, lt.
$V_c$	Volumen de la chaqueta, lt.
$U$	Coefficiente global de transferencia de calor, $\text{cal/m}^2\text{minK}$ .
$\beta$	$(-\Delta H)M^0/\rho C_p$
$r$	$UA_{\text{rea}}/\rho C_p$
$\delta$	$\rho_c V_c C_{pc} / C_p$
$\epsilon$	Factor de contracción.
$-\Delta H$	Entalpía de reacción, cal/gr.
$\theta$	Inverso del tiempo de residencia, 1/min.
$\theta_p$	Tiempo característico de difusión del monomero,
$\theta_t$	Tiempo característico de migración de los radicales en crecimiento.
$\mu$	Viscosidad de la mezcla a condiciones de operación. Cp
$\mu_w$	Viscosidad de la mezcla a la temperatura de la pared del tanque, Cp.
$\phi$	Fracción volumen de monómero en el reactor.
$\phi_0$	Fracción volumen de monómero en la corriente de entrada al reactor.
	Conversión de monómero
$\rho$	Densidad de la mezcla en el reactor, $\text{gr/cm}^3$ .
$\rho^0$	Densidad de la mezcla a conversión cero, $\text{gr/cm}^3$ .
$\rho_c$	Densidad del fluido de enfriamiento, $\text{gr/cm}^3$ .
$\rho_e$	Densidad de la mezcla en la corriente de entrada al reactor, $\text{gr/cm}^3$ .
$\rho_{\text{mon.}}$	Densidad del monómero puro, $\text{gr/cm}^3$ .

$\rho_{pol}$

Densidad del polimero puro, gr/cm<sup>3</sup>.

$\Omega$

$Pk_p$

**APENDICE II**  
**LISTA DE PARAMETROS UTILIZADOS**  
**EN EL MODELO MATEMATICO**

APENDICE II

LISTA DE PARAMETROS UTILIZADOS EN EL MODELO MATEMATICO

Diseño y Operación

$Ag_1 = 0.74$   
 $Ag_2 = 0.67$   
 $Ag_3 = 0.33$   
 $Ag_4 = 0.14$   
 $D_t = 1.2 \text{ m.}$   
 $N = 440 \text{ min.}^{-1}$   
 $L = 0.64 \text{ m.}$   
 $V = 2000 \text{ lt.}$   
 $q_e = 40 \text{ lt/min.}$   
 $C_3 = 1.6329(10^{-5}) \text{ cal/m}^2 \text{ min K}^{-8.6793}$   
 $C_4 = 3.2910$

Otros

$-\Delta H = 137.82 \text{ cal/gr}$   
 $C_p = 0.4 \text{ cal/grK}$   
 $M_1 = 4.14(10^{28})$   
 $M_2 = -9.6793$   
 $k = 2.768 \text{ cal/m min K}$   
 $\rho_{mon} = 0.973 - 1.164(10^{-3})(T-273) \text{ gr/cm}^3$   
 $\rho_{pol} = 1.2 \text{ gr/cm}^3$   
 $T_g = 387.15 \text{ K}$   
 $Da = 1.99$

Cinéticos

$A_1 = 6.32(10^{16}) \text{ lt/mol}$   
 $A_2 = 2.95(10^7) \text{ lt/molmin}$   
 $A_3 = 5.88(10^9) \text{ lt/molmin}$   
 $A_4 = 8.2479(10^{-16}) \text{ 1/K}^2$   
 $A_5 = 0.1678$   
 $A_6 = 35.11095$   
 $A_7 = -13964.472 \text{ K}$   
 $A_8 = 45.5864 \text{ K}$   
 $A_9 = 47.5758 \text{ K}$   
 $A_{10} = -17451.223$   
 $B = 0.03$   
 $B_1 = 15430.29 \text{ K}$   
 $B_2 = 2190 \text{ K}$   
 $B_3 = 352.8 \text{ K}$   
 $f = 0.58$

## **APENDICE III**

**DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DEL MODELO MATEMATICO**

**Y SUMARIO DE FUNCIONES UTILIZADAS**

---

### APENDICE III

#### DESARROLLO DE LAS ECUACIONES DEL MODELO MATEMATICO Y SUMARIO DE FUNCIONALIDADES UTILIZADAS

Las expresiones que constituyen el modelo matemático utilizado se obtienen a partir de los balances de materia y energía, así como de las relaciones fundamentales que a continuación se escriben:

Balance de Iniciador

$$\frac{d(VI)}{dt} = -V k_d I + q_e I_e - qI \quad (2.1.a)$$

Balance de Radicales

$$\frac{d(VR)}{dt} = 2f k_e I V - V k_t R M + q_e R_e - qR \quad (2.1.b)$$

Balance de Polímeros Vivos

$$\frac{d(VP)}{dt} = V k_i R M - V k_t P^2 + q_e P_e - qP \quad (2.1.c)$$

donde  $P = \sum_{i=1}^{\infty} P_i$

Balance de Monómero

$$\frac{d(VM)}{dt} = -V k_p M P + q_e M_e - qM \quad (2.1.d)$$

Balance de Energía en El Reactor

$$\frac{d(V\rho C_p T)}{dt} = (-\Delta H) k_p M P V - UA(T - T_c) + q_e \rho_e C_p T_e - q\rho C_p T \quad (2.1.e)$$

Balance de Masa Total

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = q_e \rho_e - q \rho \quad (2.1.f)$$

Relación Densidad-conversión

$$\rho = \frac{\rho^0}{(1-\varepsilon)} \left(1 - \varepsilon \frac{M}{M^0}\right) \quad (III.1)$$

Otras funcionalidades:

$$\theta = q_e / V, \quad (III.2); \quad \phi = M / M^0 \quad (III.3); \quad \phi_e = M_e / M^0 \quad (III.4)$$

$$\beta = \frac{(-\Delta H) M^0}{\rho C_p} \quad (III.5); \quad \gamma = \frac{UA}{V \rho C_p} \quad (III.6); \quad \rho = \frac{\rho^0 (1 - \varepsilon m)}{1 - \varepsilon} \quad (III.7)$$

$$\Omega = P k_p \quad (III.8)$$

$$k_d = A_1 \exp(-B_1/T) \quad (III.9); \quad k_p = [k_{p0}^{-1} + \theta \frac{G_p P}{\mu}]^{-1} \quad (III.10)$$

$$k_{p0} = A_2 \exp(-B_2/T) \quad (III.11); \quad G = \exp \left[ \frac{2.3\phi}{A(T) + B\phi} \right] \quad (III.12)$$

$$G_\mu = \exp \left[ \frac{-2.3\phi D_a A g s}{A(T) + B\phi} \right] \quad (III.13) \quad G_w = \exp \left[ \frac{-2.3\phi D_a A g s}{A(T_c) + B\phi} \right] \quad (III.14)$$

$$A(T) = A_4 (T - T_g)^2 + A_5 \quad (III.15)$$

$$\theta_p = \exp(A_6 + A_7/t) \quad (III.16)$$

$$k_t = [k_{t0}^{-1} + \theta \frac{G_p P}{\mu}]^{-1} \quad (III.17)$$

$$k_{t0} = A_3 \exp(-B_3/T) \quad (III.18)$$

$$\theta_t = \exp(A_8 - A_9 I - A_{10}/T) \quad (\text{III.19})$$

$$U = C_3(T-273) C_4 (1-\epsilon\phi)^{A_9} G \mu G_w \quad (2.15)$$

$$\text{Area} = 1.130973 + (4/1200)V \quad (\text{III.20})$$

$$P^2 - 2fk_d I \theta_t G P - 2fk_d I / k_t^0 = 0 \quad (\text{III.21})$$

Las expresiones finales utilizadas se obtuvieron de la siguiente forma:

**Expresión para El Cambio de Concentración de Monómero en El Reactor con respecto al Tiempo:**

Desarrollando la derivada con respecto al tiempo en la ecn. (2.1.f),

$$\rho \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho}{dt} = q_e \rho_e - q\rho \quad (\text{III.22})$$

Derivando la ecn. (III.1) con respecto al tiempo,

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \left( \frac{\rho^0}{M^0} \right) \frac{dM}{dt} \quad (\text{III.23})$$

Sustituyendo la ecn. anterior en ecn. (III.22), se obtiene la siguiente expresión que incluye la derivada del monómero con respecto al tiempo,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\epsilon V}{M^0 (1-\epsilon M/M^0)} \left( \frac{dM}{dt} \right) + \left[ \frac{1-\epsilon M_e/M^0}{1-\epsilon M/M^0} \right] q_e - q \quad (\text{III.24})$$

Desarrollando la derivada con respecto al tiempo en el balance de



monómero, ecn. (2.1.d),

$$V \frac{dM}{dt} + M \frac{dV}{dt} = -V k_p M^2 + q_e M_e - qM \quad (\text{III.25})$$

Sustituyendo en ésta la ecn. (III.24) y reacomodando

$$\frac{dM}{dt} = -(1 - \varepsilon M/M^0) k_p M^2 + (1 + \varepsilon M/M^0) \frac{q_e}{V} M_e - (1 - \varepsilon M/M^0) \frac{q}{V} M$$

Utilizando las expresiones (III.2), (III.3), (III.4) y (III.8), se logra la ecn. (2.2.b),

$$\frac{d\phi}{dt} = \phi(-\Omega(1 - \varepsilon\phi) - \theta) + \theta\phi_e \quad (\text{2.2.b})$$

**Expresión para el Cambio de Volumen con respecto al Tiempo.**

Sustituyendo la ecn. (2.2.b) en la ecn. (III.24) y rearmreglando se obtiene la expresión para el cambio de volumen

$$\frac{dV}{dt} = -\varepsilon\Omega\phi V + q_e - q \quad (\text{2.2.d})$$

**Expresión para el Cambio de Concentración de Iniciador en El Reactor con respecto al Tiempo.**

Desarrollando la derivada con respecto al tiempo en la ecn. (2.1.a) y rearmreglando,

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I}{V} \frac{dV}{dt} - k_d I + \left(\frac{q_e}{V}\right) I_e - \left(\frac{q}{V}\right) I \quad (\text{III.22})$$

Sustituyendo la ecn (2.2.d) en la ecn. (III.26) y reacomodando se obtiene la expresión para el cambio de iniciador

$$\frac{dI}{dt} = (\Omega \varepsilon m - \theta - k_d) I + \theta I_e \quad (2.2.a)$$

**Expresión para el Cambio de La Temperatura en El Reactor con respecto al Tiempo.**

Desarrollando la derivada con respecto al tiempo en la ecn. (2.1.c) se obtiene

$$\frac{dT}{dt} + \frac{TdV}{Vdt} + \frac{Td\rho}{\rho dt} = \frac{(-\Delta H)}{\rho C_p} k_p M_P - \frac{U A r e a}{\rho V C_p} (T - T_c) + \frac{q_e \rho_e T}{\rho V} - \frac{q}{V} T \quad (III.27)$$

La parte izquierda de la ecn. (III.27) incluye el diferencial de masa (ecn. (2.1.f))

$$\frac{TdV}{Vdt} + \frac{Td\rho}{\rho dt} = \left( \frac{dV}{dt} + V \frac{d\rho}{dt} \right) \frac{T}{\rho V} = (q_e \rho_e - q \rho) \frac{T}{\rho V} \quad (III.28)$$

Sustituyendo la parte derecha de la ecn. III.28 en la ecn. III.27 y reacomodando se obtiene la expresión para el cambio de temperatura del reactor con respecto al tiempo:

$$\frac{dT}{dt} = -T(\gamma + \theta) \frac{(1 - \varepsilon m_e)}{(1 - \varepsilon m)} + \beta \Omega m + \gamma T_c + \theta \frac{(1 - \varepsilon m_e)}{(1 - \varepsilon m)} T_e \quad (2.2.c)$$