



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERIA QUÍMICA – INGENIERIA DE PROCESOS

CONTROL (CALORIMÉTRICO) DE REACTORES CONTINUOS DE  
HOMOPOLIMERIZACIÓN CON OPERACIÓN PERIÓDICA EN SOLUCIÓN VÍA  
RADICALES LIBRES

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
RODRIGO BARREDA MAZA

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JESÚS, ÁLVAREZ, CALDERÓN  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. Febrero 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Eduardo Vivaldo Lima  
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda  
Vocal: Dr. Francisco Lopez Serrano Ramos  
1 er. Suplente: Dr. Angel Enrique Chavez Castellanos  
2 d o. Suplente: Dr. Jesús Álvarez Calderón

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Ciudad de México,

**Universidad Nacional Autónoma de México**, Facultad de Química

**Universidad Autónoma Metropolitana**, Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Jesús Álvarez Calderón

-----

**FIRMA**

# **CONTROL (CALORIMÉTRICO) DE REACTORES DE HOMOPOLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN VÍA RADICALES LIBRES CON OPERACIÓN PERIÓDICA**

## **RESUMEN**

Motivados por las posibilidades que ofrece la operación periódica de reactores en general (Silveston y Hudgins, 2013) y en particular, de reactores de polimerización para aumentar la dispersidad (Meira y Silveston, 2013), así como la disponibilidad de algoritmos de control en línea confiables y accesibles; en esta tesis se estudia el problema de obtener polímero de alta dispersidad mediante la operación periódica de un reactor continuo agitado, a través de la manipulación coordinada de la dosificación de iniciador y el intercambio de calor.

El problema se aborda aplicando conceptos y herramientas de ingeniería de reactores de polimerización así como de dinámica y control no lineales.

Se utiliza un esquema de control a lazo cerrado con retroalimentación de estados (no lineal pasivo robusto) con simulación numérica e interpretación de resultados para el seguimiento de temperatura y un control ideal que regula la concentración de radicales libres a través de la dosificación del iniciador. Se consideran cada uno de los esquemas de oscilación por separado y posteriormente se combinan ambos resultando en un esquema óptimo para el aumento de la dispersidad.

Se plantea también la posibilidad de emplear al control relacionado para regular tanto al intercambio de calor como la dosificación de iniciador a través de una sola medición, en este caso la temperatura, replicando el comportamiento del reactor alcanzado en el esquema mencionado anteriormente.

El desarrollo teórico de la estrategia y su funcionamiento se ilustran con un caso de estudio representativo y simulaciones numéricas.

Los resultados indican que es posible ampliar la dispersidad en buena medida hasta en un 50%.

## Tabla de contenido

### Contenido

<b>1. Introducción</b> .....	4
<b>1.1. Motivación</b> .....	8
<b>1.2. Antecedentes</b> .....	12
<b>1.3. Objetivo de la tesis</b> .....	21
<b>1.4. Metodología de elaboración</b> .....	24
<b>2. Problema de control</b> .....	27
<b>2.1. Reactor continuo de polimerización</b> .....	27
<b>2.1.1. Estados, entradas exógenas, salidas medidas y salidas reguladas.</b> .....	28
<b>2.1.2. Modelo del reactor</b> .....	30
<b>2.1.3. Caso de estudio representativo</b> .....	31
<b>2.1.4. Dinámica (inestable) a lazo abierto.</b> .....	32
<b>2.1.5. Esquema de regulación</b> .....	34
<b>2.2. Problema de apertura de dispersidad</b> .....	38
<b>2.2.1. Operación periódica</b> .....	39
<b>3. Dinámica del reactor</b> .....	42
<b>3.1. Planteamiento de la dinámica del reactor</b> .....	42
<b>3.1.1. Componentes químicos y físicos del modelo del reactor</b> .....	43
<b>3.1.1.1. Cinética de polimerización.</b> .....	43
<b>3.1.1.1.1. Iniciación</b> .....	44
<b>3.1.1.1.2. Propagación y efecto vítreo</b> .....	44
<b>3.1.1.1.3. Terminación</b> .....	45
<b>3.1.1.2. Ecuaciones constitutivas</b> .....	46
<b>3.1.1.2.1. Ecuaciones constitutivas del efecto gel y del efecto vítreo</b> .....	47
<b>3.1.1.3. Propiedades físicas del modelo del reactor</b> .....	50
<b>3.1.1.3.1. Viscosidad</b> .....	50
<b>3.1.1.3.2. Densidad</b> .....	51
<b>3.1.1.3.3. Transferencia de calor</b> .....	52
<b>3.1.1.3.4. Otras propiedades</b> .....	52
<b>3.1.2. Balances de materia y energía (en un <i>CSTR</i>)</b> .....	53
<b>3.2. Caracterización de la dinámica del reactor</b> .....	57

3.3.	Esquema de control para <i>CSTR</i> con control de peso molecular .....	60
4.	Operación periódica mediante dosificación a lazo abierto de iniciador (manteniendo con control la temperatura constante).....	63
4.1.	Conceptos preliminares .....	63
4.2.	Diseño del régimen periódico .....	67
4.3.	Criterios de dosificación de iniciador.....	68
5.	Operación periódica mediante dosificación (sincronizada) a lazo cerrado .....	73
5.1.	Conceptos preliminares .....	73
5.1.1.	Comparación del planteamiento con respecto a resultados de Spitz .....	74
5.2.	Diseño del régimen periódico .....	76
5.3.	Operación periódica inducida con control de temperatura .....	78
5.3.1.	Efecto de la amplitud y la frecuencia .....	80
5.3.2.	Simulaciones numéricas.....	81
6.	Esquema de control con elementos convencionales .....	88
6.1.	Control convencional por retroalimentación de mediciones para volumen y temperatura.....	89
6.2.	Control de balance de materia de monómero .....	91
6.3.	Control relacionado para dosificación de iniciador.....	93
6.4.	Escalamiento del proceso.....	97
7.	Conclusiones.....	99
7.1.	Operación periódica mediante alimentación pulsada de iniciador .....	99
7.2.	Operación periódica a mediante oscilación de la temperatura del reactor .	100
7.3.	Operación periódica con esquema combinado .....	100
	Apéndice A - Modelo y parámetros del reactor .....	101
	Apéndice B - Nomenclatura y valores de parámetros del reactor .....	104
	Apéndice C - Bibliografía .....	109

# Capítulo 1

# Introducción

## 1. Introducción

En los últimos años la investigación en control no lineal de procesos químicos se ha incrementado considerablemente. De especial interés resultan los sistemas de control de reactores de polimerización. Los polímeros se encuentran en una gran variedad de productos, como lo son automóviles, pinturas y textiles, por mencionar solo algunos de ellos. Estos han remplazado a los metales en diversas instancias. Las nuevas aplicaciones de polímeros, altamente especializadas, sumadas a la tendencia hacia la gestión de calidad total y competencia global han elevado las expectativas en el mercado. Estos factores hacen imperativo el operar los procesos de polimerización eficientemente y consecuentemente enfatiza la importancia de optimizar los controles, los cuales, además de mantener la velocidad de reacción y calidad del producto son necesarios para garantizar la seguridad en la producción.

Entre las reacciones de polimerización se destacan aquellas llevadas a cabo por radicales libres, debido a que presentan características similares a la mayoría de las reacciones de polimerización con la particularidad de la gran cantidad de calor generado por la reacción de propagación. Adicionalmente, el aumento en la viscosidad con la conversión disminuye considerablemente la capacidad de remoción de calor y favorece la auto-aceleración de la reacción. A este fenómeno se le denomina “efecto gel” (Chiu *et al.*, 1983).

Por estas razones los reactores en donde se verifican las reacciones de polimerización por radicales libres exhiben un comportamiento inestable y altamente no lineal convirtiéndolos en buenos candidatos para el estudio de control no lineal de procesos.

Las tecnologías involucradas en este trabajo son las siguientes:

- i. **Productos:** parámetros del polímero, monómero, disolvente e iniciador así como medios de calentamiento y enfriamiento.
- ii. **Equipo de Proceso:** tamaño del equipo y su forma, tipo de mezclado e intercambio de calor entre otros.
- iii. **Operación.** Tipo de operación (*CSTR*), trayectoria de movimiento del reactor, etc.
- iv. **Automatización:** estructura de control (entradas, salidas y su interconexión) y el algoritmo de control de seguimiento.

El tema tratado en esta tesis se enfoca principalmente en los dos últimos puntos: operación y automatización. El grado de interacción que existe entre el diseño del proceso y el diseño del control es tal, que un proceso óptimo sólo se puede alcanzar tomando en consideración la filosofía de operación, estructura de control y características del equipo (ej., capacidad de mezclado y remoción de calor) de una manera sistemática y simultánea, atendiendo en todo momento a los atributos e indicadores industriales como lo son (Stephanopoulos, 1984):

### **Seguridad, salud y medio ambiente**

La operación segura de un proceso químico es el requerimiento primario para garantizar el bienestar de los trabajadores en la planta y sus alrededores así como para garantizar su contribución sustentable al desarrollo económico. Con este fin, las presiones, temperaturas y concentraciones de los reactivos químicos, entre otras variables, deben mantenerse dentro de los límites de operación y seguridad permitidos. Así mismo existen normas nacionales e internacionales que especifican rangos de operación que tienen como fin proteger el medio ambiente.

### **Confiabilidad**

El proceso debe tener un comportamiento confiable, es decir, debe ser predecible y garantizar una operación confiable y continua, sin interrupciones no programadas para alcanzar la producción planeada.

### **Disponibilidad**

El proceso debe rendir la cantidad de producto en el tiempo y cantidad planeados.



## **Calidad**

El producto debe de cumplir con los requerimientos de calidad impuestos por el mercado.

## **Productividad** (cantidad de producto de buena calidad por unidad de tiempo)

Una planta debe producir las cantidades y calidad deseadas de los productos finales. La operación debe ser tan económica como sea posible en la utilización de materia prima, energía, capital y mano de obra. Es necesario que las condiciones de operación sean controladas a niveles óptimos de costos de operación, utilidad y otros.

Un sistema de control debe satisfacer tres clases diferentes de requerimientos:

*Suprimir la influencia de perturbaciones externas*

*Asegurar la estabilidad del proceso químico*

*Optimizar el desempeño del proceso químico*

El diseño integrado de proceso y control es un tema relevante, aún con potencial de ser fundamentado y sistematizado (Seferlis y Georgiadis, 2004). Éste tiene como objetivo identificar decisiones de diseño que pueden generar y heredar problemas en el desempeño dinámico del sistema de control. Otro enfoque es explotar sinergias de un enfoque simultáneo para asegurar una operación económica y regular la planta a pesar de la influencia de perturbaciones y/o la presencia de incertidumbres.

Desde esta perspectiva el problema de control de procesos es el diseño simultáneo de la operación-control. Típicamente la conexión entre los diseños de proceso y control es resultado en gran medida de la experiencia en combinación con diversas pruebas de proceso y control industrial apoyados por pruebas de laboratorio-planta y herramientas de escalamiento. El desarrollo de diseños sistemáticos de control-proceso debe conducir a una operación del proceso más eficiente y sistemática.

La técnica de control utilizada se considera “avanzada” en el sentido de que es posible traducirla en realizaciones con módulos convencionales como lo son el control Proporcional-Integral (*PI*) y dependencia robusta en el modelo, es decir con tolerancia a fallas de modelado. Estos objetivos pueden alcanzarse mediante lazos de control por

retroalimentación de salidas. Por esta razón en esta tesis se cubre la parte de factibilidad básica utilizando control no lineal ideal por retroalimentación de estados.

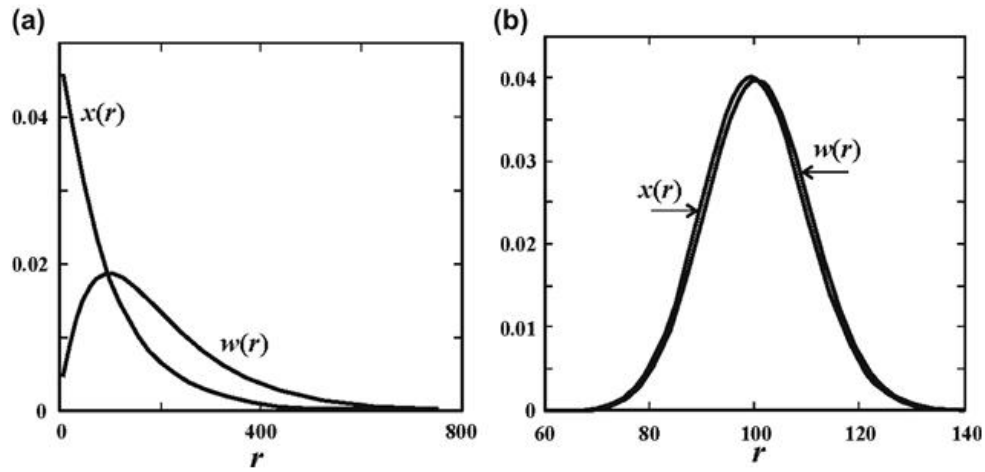
## 1.1. Motivación

Para dar respuesta a la creciente demanda y aplicación de polímeros de especialidad ha sido necesario el desarrollo de métodos de producción más complejos que, aunados al desarrollo de la teoría del control no lineal y a una mejor comprensión de la cinética de polimerización, permiten el desarrollo de esquemas de control no lineal, a lazo cerrado, para problemas usualmente tratados con esquemas de control lineal y a lazo abierto. La viabilidad de estos nuevos esquemas de control no lineal se ha catalizado también por la rápida evolución del procesamiento digital de datos, las técnicas de medición en línea y la cromatografía en capa permeable (Vargas, 1991) que permite separar a la mezcla polimérica en componentes con diferentes pesos moleculares y así caracterizarlo con mayor exactitud, ya que caracterizar al polímero únicamente con características promedio no es suficiente.

Es importante que el diseño de un reactor de polimerización sea desarrollado en conjunto con el control del mismo, ya que las condiciones de operación del reactor determinarán casi por completo las características y propiedades del polímero producido (Álvarez *et al.*, 2004a). De esta manera, el reactor y el control deben permitir mantener estables los atributos de seguridad (prevención de disparo térmico o régimen de ignición), productividad (conversión) y calidad como lo son el promedio del peso molecular y su dispersidad, parámetros de tendencia central y dispersión respectivamente, al igual que otras características cualitativas del polímero requeridas para el producto y el proceso mismo encontrando un balance entre costos de inversión y operación.

En los polímeros lineales, los pesos moleculares en número y en peso, junto con la distribución de pesos moleculares determinan sus propiedades mecánicas. Una de las características que determinan la calidad de un polímero es la dispersidad.

Los dos tipos de distribución más importantes son la de Schulz-Flory y la de Poisson.



**Figura. 1.** Distribuciones de largo de cadena en número y en peso para un polímero con largo de cadena promedio en número  $\bar{\mu}_n = 100$  con: a) Distribución de Schulz-Flory  $\bar{D} \cong 2$ ; y b) una distribución de Poisson  $\bar{D} \cong 1.01$ . Las ordenadas son tanto la fracción molar  $x$  como la fracción en peso  $w$ .

En la operación de un reactor de polimerización continuo agitado a régimen estacionario, se presenta una *MWD* de Schultz–Flory con una dispersidad ( $D = M_w/M_n$ )  $\approx 2$  una vez que el reactor se estabiliza en el estado estacionario.

**Tabla 1.** Distribuciones de masas molares de polímeros lineales con diferentes combinaciones de mecanismos de polimerización y tipos de reactores ideales.

Reactor Ideal	Mecanismo de polimerización ideal		
	Radicales Libres	Aniónica Viva	Por Pasos
Por Lotes o Flujo Tapón	Con incremento de la conversión, la distribución de la masa molar se amplía por encima de la Disdtribución Schulz-Flory	Distribución de Poisson para $k_i > k_p$ y distribución de Gold para $k_i < k_p$	Distribución de Schulz-Flory
CSTR (micromezclado)	Distribución de Schulz-Flory con $1.5 < D < 2$ , dependiendo del tipo de terminación	Distribución de Schulz-Flory	Mucho más amplia que la distribución de Schulz-Flory
CSTR (macromezclado)	Con incremento de la conversión, la distribución de la masa molar se amplía por encima de la Disdtribución Schulz-Flory	Distribución de Schulz-Flory para $p = 0$ y distribución de Poisson para $p = 1$	Distribución de masa molar entre la obtenida por radicales libres y la aniónica viviente

Hoy en día la inquietud tecnológica parece ir en el sentido de disminuir la dispersidad como con polimerizaciones radicalicas controladas o polimerizaciones radicálicas de desactivación reversible (*RDRP*).

A pesar de que la tendencia industrial es producir polímeros cada vez más homogéneos, existe la posibilidad de requerir obtener polímeros con características distintas como lo es una dispersidad más amplia que le da al polímero una mejor procesabilidad y características de flujo (Meira *et al.*, 1981).

La deformación elástica en el estado estacionario de los polímeros es sensible a los componentes de peso molecular alto en una mezcla polimérica. Un polímero con una amplia distribución de pesos moleculares presenta un efecto elástico mayor que un polímero más homogéneo con el mismo peso molecular promedio en peso. Se ha encontrado que al mezclar dos polímeros con una diferencia marcada en pesos moleculares promedio genera un polímero con propiedades de flujo superiores.

Desde el punto de vista industrial existen algunas motivaciones para encontrar un modo sistemático para el aumento de la dispersidad de un polímero. Una de ellas es poder dar más flexibilidad en el diseño del polímero en cuanto a la distribución de pesos moleculares de la que se puede obtener en un reactor continuo agitado. Así mismo la práctica industrial que en ciertos procesos (no en todos) requieren la manufactura de polímeros con características especiales como lo puede ser una distribución de cadenas más amplia que la que se puede alcanzar a través de la operación en condiciones nominales. Bajo estas consideraciones se presenta la necesidad de controlar tanto la distribución como el promedio de los pesos moleculares en el reactor.

La dispersidad no puede ser regulada directamente. La operación periódica de los reactores de polimerización puede modificar la naturaleza de la distribución de pesos moleculares. Por esta razón, si se desea obtener una dispersidad diferente por motivos de procesabilidad, es necesario operar al reactor bajo un régimen periódico a lazo abierto lo cual puede cambiar potencialmente su valor a uno mayor o incluso a uno menor como es el caso de las reacciones de polimerización por pasos.

La operación periódica obliga a la manipulación simultánea de diferentes variables con herramientas de control no lineal para mantener una operación estable y segura debido a la naturaleza de la reacción de polimerización, en donde el estado alrededor del cual se desea operar es inestable.

## 1.2. Antecedentes

En la industria, una método convencional para alcanzar dispersidades altas (arriba del valor nominal en un CSTR,  $D \approx 2$ ) es mediante dos o más reactores conectados en paralelo (Vargas, 1991), cada uno con diferentes puntos de operación, de los cuales se obtendrán *MWD* distintas y cuyas descargas son mezcladas más adelante obteniendo así la dispersidad requerida. Algunas referencias de investigaciones enfocadas en el aumento de la dispersidad en polímeros producidos en diferentes tipos de reactores pueden encontrarse en la Tabla 1.2 al final de esta sección.

Tomando como base los principios de operación periódica de reactores que empezaron a ser desarrollados en los años sesenta y setenta (Spitz *et al.*, 1976; Laurence y Vasudevan, 1968; Claybaugh *et al.*, 1969; Yu, 1969), se propone un esquema de control del tipo de oscilación auto-excitada generada por una retroalimentación externa.

Existen estudios en reactores continuos agitados en los que alguna variable exógena fue manipulada periódicamente para demostrar que es posible modificar algunas propiedades en las salidas del reactor, tales como, la conversión, la dispersidad y el peso molecular (Ray, 1968). El control periódico, a lazo abierto, conduce al establecimiento de un régimen periódico asintóticamente estable localizado alrededor de la región de inestabilidad.

Laurence y Vasudevan (1968) examinaron la operación periódica de una polimerización por radicales en un *CSTR* usando como entradas de control la concentración de monómero y del iniciador en la alimentación con formas de onda sinusoidal y cuadrada respectivamente, en donde se presentan soluciones analíticas válidas en el límite de oscilaciones lentas y vecindades pequeñas. Su modelo cinético considera las reacciones de iniciación, propagación y terminación. Concluyen que es posible modificar la distribución de pesos moleculares a través de la operación periódica del reactor. Dado que el reactor de polimerización isotérmico no tiene una frecuencia natural, el desempeño a bajas frecuencias da un buen estimado de la magnitud de modificación asequible debido a la operación periódica.

A su vez Ray (1968) consideró tanto la polimerización por condensación como la polimerización por radicales libres (incluyendo transferencia de cadena) en un reactor *CSTR*

operado periódicamente, induciendo dicha operación a través de la variación sinusoidal de la concentración de monómero en la alimentación como entrada de control. Las simulaciones numéricas de Ray sólo se efectuaron para oscilaciones lentas en la concentración de monómero. Bajo estas condiciones, el peso molecular del polímero producido oscila.

Los descubrimientos más importantes arrojados por ambos estudios (Ray, 1968; Laurence y Vasudevan, 1968) fueron los siguientes: Para la polimerización por radicales libres, se demostró que la operación periódica causa una caída en la conversión acumulada, así como un aumento en la dispersidad de la *MWD*, lo cual puede ser logrado de igual manera a través del mezclado de los efluentes de dos o más reactores. Para la polimerización por condensación, Ray (1968) demostró que también puede ocurrir un estrechamiento de la *MWD* lo cual es de especial importancia ya que este efecto no es asequible a través de la mezcla de los efluentes de reactores.

La patente de Claybough *et al.* (1969) examina diferentes formas de onda para modificar la concentración del agente de transferencia, en este caso hidrógeno, en una polimerización catalizada tipo Ziegler-Nafta. La patente declara que se pueden producir diferentes *MWD* en un reactor operado de esta manera. Su análisis supone que el peso molecular producido es una función instantánea de la tasa de alimentación de hidrógeno que actúa como un agente de transferencia de cadena y se ha observado que actúa de una manera instantánea en polimerizaciones en fase líquida sobre el peso molecular. En este trabajo se presenta un ejemplo demostrando un ensanchamiento de la *MWD* a través de oscilaciones “on-off” en la concentración de hidrógeno en la alimentación.

Claybough *et al.* (1969) considera que una rápida respuesta (instantánea) del reactor a las entradas de control tiene un efecto considerable en el valor de dispersidad a altas frecuencias. Utilizando en la simulación un periodo de 0.3 veces el tiempo de residencia ( $\theta_r$ ) y una forma cuadrada de oscilación en la concentración de hidrógeno, se observa una salida prácticamente constante en el tiempo.

Yu (1969) simuló la operación periódica del *CSTR* para la polimerización térmica del estireno. Al oscilar la temperatura de la camisa de enfriamiento del reactor, encontró un



ensanchamiento de la *MWD* a frecuencias bajas debido a la limitada capacidad de transferencia de calor relativa a la capacitancia térmica de los reactores comerciales.

Un estudio teórico por Lee y Bailey (1974) considera el mismo esquema cinético que Claybough *et al.* (1969) pero examina también la influencia del mezclado en el desempeño del reactor periódico. Comparan el ensanchamiento de la *MWD* obtenida en un reactor *CSTR* perfectamente mezclado contra el esperado de uno con mezclado imperfecto, el cual presenta un mayor ensanchamiento que el *CSTR* con mezclado perfecto. Una simulación particular (Lee y Bailey, 1973) confirma la aseveración de Claybough *et al.* (1969) y muestra un incremento de la dispersidad de un 29% sobre la que se produciría en estado estacionario.

Konopnicki y Kuester (1974) extendieron los resultados de Yu (1969) e incluyeron el fenómeno de efecto gel utilizando correlaciones adecuadas para viscosidades menores a 30 poise. Demostraron que el ensanchamiento fue del orden del 25 %.

Con experimentos de laboratorio Spitz *et al.* (1976) demostraron que se podía alcanzar una dispersidad mayor a la nominal de un *CSTR* podía ser alcanzada en un solo reactor operándolo bajo un régimen periódico. Claybaugh *et al.* (1969) y Spitz *et al.* (1976) manipularon periódicamente a lazo abierto una sola entrada a la vez: primero la alimentación de iniciador y después la alimentación del agente de transferencia. Ambos trabajos resaltaron que la selección y periodicidad del pulso excitante debe ser de acuerdo al tiempo de residencia del reactor y al tiempo de vida media de descomposición del iniciador. Las desventajas de estos esquemas son: (1) la utilización de una sola entrada de control que desperdicia sinergias potenciales, (2) la posibilidad de repartir los esfuerzos de control entre varias entradas de una manera óptima y (3) el esquema a lazo abierto que impide utilizar esta estrategia alrededor de estados estacionarios inestables y no permite rechazar o minimizar los efectos de perturbaciones.

El diseño de un reactor industrial que trabaja bajo condiciones de operación periódica presenta un comportamiento fuertemente no lineal que requiere, además la manipulación simultánea de diferentes variables a lazo cerrado. Adicionalmente el control necesita ser suficientemente robusto, es decir con mínima dependencia en modelos cinéticos y de transferencia de calor, muchas veces inciertos, lo que se puede conseguir con el control

calorimétrico. Estos requerimientos dificultarían escalar a nivel industrial los esquemas anteriormente mencionados.

**Tabla 2.1.** Simulación de polimerización bajo operación periódica

Referencia	Polimerización	Reactor	Variable manipulada y Forma de Onda	Observación	Comentarios
Ray (1968)	Polimerización por radicales libres y por pasos	CSTR isotérmico	Concentración de monómero; forma sinusoidal	La distribución de pesos moleculares por radicales libres fue ampliada mediante modulación; la dispersidad ( $D$ ) fue maximizada mediante ciclos lentos; la conversión, tamaño de cadena ( $\mu_n$ ) y $D$ disminuyeron al aumentar la frecuencia del ciclo.	Primeras aplicaciones de momentos y transformada $z$
Laurence y Vasudevan (1968)	Caprolactama (radicales libres y aniónica viva)	CSTR isotérmico	Concentración de monómero e iniciador; onda cuadrada y sinusoidal respectivamente	La modulación incrementó $D$ ; la $D$ máxima se encontró en el estado cuasi estacionario límite	
Bandermann (1971)	Isopreno con n-butil-litio como iniciador (aniónica viva)	CSTR isotérmico	Como Iniciador también las terminaciones “vivos”; sinusoidal	Se observó tanto la ampliación como el angostamiento de la distribución de pesos moleculares, dependiendo de la concentración media del monómero y otras propiedades.	El autor observó que puede ocurrir un angostamiento en la distribución de pesos moleculares
Lee y Bailey (1974)	Polimerización de olefinas con catalizador Ziegler-Natta (radicales libres y por pasos)	CSTR isotérmico; dos tanques en cascada representando mezclado no-ideal	Monómero y agente de transferencia; entradas pulsadas en el límite de estado estacionario relajado y ondas cuadradas en el límite de estado cuasi estacionario	El mezclado ideal maximizó $D$ en el límite del estado cuasiestacionario; mezclado imperfecto incremento $D$ a un tamaño de cadena medio constante; $D$ incrementó en casi un 50% con oscilaciones lentas. El incremento es mayor en el límite del estado estacionario relajado, donde $D = 13$	Las simulaciones examinaron polimerizaciones en límites de oscilaciones rápidas (estado estacionario relajado) y oscilaciones lentas (estado cuasiestacionario)
Konopnicki y Kuester (1974)	Polimerización de estireno con AIBN como iniciador (radicales libres)	CSTR no isotérmico	Concentración de iniciador, temperatura de la camisa de enfriamiento separado o simultáneamente; ondas cuadradas o sinusoidales.	La modulación sinusoidal de la temperatura de la camisa y la concentración de iniciador tienen un efecto considerable a bajas frecuencias; sin embargo los efectos se desvanecen a frecuencias altas; solo se observó $D_{ciclo} > D_{est.}$ ; la conversión y $\mu_n$ pueden ser mayores o menores. El desfase en modulaciones simultáneas tiene un efecto pequeño; la forma de las ondas también tiene un efecto pequeño.	Los autores experimentaron con la operación no isotérmica y el efecto de la viscosidad. Examinaron un amplio rango de perturbaciones. La variación simultánea de las variables causó el efecto más considerable.

Referencia	Polimerización	Reactor	Variable manipulada y Forma de Onda	Observación	Comentarios
Spitz <i>et al.</i> (1976)	Polimerización de estireno (radicales libres)	CSTR no isotérmico	Iniciador; pulsos	Requirieron amplitudes grandes para alcanzar una variación significativa en $D$ o $M_n$ del polímero	Límite impuesto en la relación $\tau/t_{1/2}$ debido al requerimiento de propiedades constantes del polímero a la salida del reactor.
Hashimoto <i>et al.</i> (1976a)	Polimerización de metacrilato de metilo (radicales libres)	CSTR no isotérmico	Dosificación de radiación; pulsos	Variaciones escalonadas de la radiación ampliaron la distribución del largo de cadena del polímero	Los autores emplearon rayos X para excitar al iniciador. También indujeron variaciones en la temperatura.
Langner y Bandermann (1978)	Polimerización de isopreno (aniónica viva)	CSTR isotérmico	Tasas de flujo de entrada y salida; modo “on/off”	La modulación de flujo disminuyó $D$ de 2 a 1.375	La modulación de la tasa del efluente del reactor modificó el volumen del reactor.
Kahn y Bandermann (1979)	Polimerización de isopreno (aniónica viva)	CSTR isotérmico	Tasas de flujo de monómero e iniciador	La modulación simétrica de la tasa de flujo de alimentación aunada a la remoción pulsada del líquido del reactor puede producir $1 < D < \infty$ ; las distribuciones de pesos moleculares son usualmente multimodales.	La modulación modificó el volumen del reactor
Marconi y Pogni (1979)	Polimerización de estireno (por pasos)	CSTR isotérmico; CSTR en serie; CSTR no ideal	Oscilaciones sinusoidales de iniciador / monómero	$D$ incrementó con $\tau_{ciclo}/t_{1/2}$ y concentración de monómero o iniciador, alcanzando un máximo en el límite del estado cuasiestacionario. $D$ también incrementó cuando se aproximó al límite de flujo tipo tapón.	Los autores examinaron operaciones en donde $0 < \tau_{ciclo}/t_{1/2} < 2$
Meira y Johnson (1981)	Polimerización de estireno (aniónica viva)	Reactor isotérmico tubular (PFR)	Monómero; rampa + escalón	La tasa y la duración del flujo de monómero fueron moduladas para dar una distribución de pesos moleculares determinada; el valor promedio del flujo modulado produce, en estado estacionario, la distribución de pesos moleculares deseada.	Los autores asumieron tasas muy rápidas de iniciación y mezclado de reactantes; las reacciones de terminación fueron ignoradas.
Gordon y Weidner (1981)	(emulsión)	Reactor Batch	Flujo “on-off” de emulsificante basado en la temperatura del sensor.	Limitar el exceso de emulsificante en el reactor estrecha la distribución del tamaño de agregados al reducir la formación de micelas.	El objetivo fue controlar la distribución del tamaño del agregado de polímero

Referencia	Polimerización	Reactor	Variable manipulada y Forma de Onda	Observación	Comentarios
Couso y Meira (1984)	Polimerización de estireno (aniónica viva)	CSTR isotérmico	Iniciador, monómero, temperatura; ondas cuadradas y sinusoidales	La modulación resulta en una $D > 10$ en estado cuasiestacionario con ondas cuadradas de modulación, sin embargo $D$ depende de las constantes de las tasas. Altas frecuencias no cambia $D$ , $\bar{M}_n$ pero si aumenta la conversión de monómero.	La variación simultanea de la tasa de alimentación de iniciador y monómero en fase y $180^\circ$ fuera de fase; consideró $60 < \tau/\bar{t} < 0.05$ .
Thiele (1984)	Co-polimerización de estireno – acrilonitrilo (por pasos)	CSTR no isotérmico	Temperatura de la camisa de enfriamiento	Hasta 10% de incremento en $D$ fue dependiente en la amplitud del ciclo.	La simulación indicó un efecto menor de la temperatura oscilando que el observado experimentalmente.
Gupta <i>et al.</i> (1985)	Monómero multifunción (por pasos)	CSTR (micro mezclado, isotérmico)	Concentración de monómero / sinusoidal	Se observó bifurcación cuando el número de grupos funcionales excede dos; con una ramificación resultando en gelación. $D_{ciclo}$ se incrementa en un 35% en comparación con $D_{est}$ en el límite del estado cuasiestacionario	Los autores consideraron monómero con tres y cuatro grupos funcionales. Observaron que la gelación impidió alcanzar un estado cíclico estable.
Gugliotta y Meira (1986)	Polimerización de estireno con perclorato de potasio como iniciador (emulsión)	CSTR isotérmico	Tasa de flujo total; cambio escalonado y en rampa	Una distribución de tamaño de partícula deseada puede ser obtenida por partición de ciclo y pendiente de rampa en un ciclo de dos partes.	Debido a que se utilizó un modelo en estado estacionario los resultados están restringidos a $\tau_{ciclo} \gg \bar{t}$ .
Frontini <i>et al.</i> (1986, 1987)	Polimerización de isopreno (aniónica viva)	CSTR (micromezclado, isotérmico)	Concentración de monómero, iniciador o tasas de flujo; ondas irregulares de entrada y periodos de ciclo.	Variación $1.58 < D < 4$ a conversión de monómero constante y $\bar{M}_n$ , mediante modulación de concentración y tasa de flujo. En el mayor de los casos las concentraciones del monómero e iniciador estaban $\pi$ radianes fuera de fase.	Modulación variable fue determinada mediante una búsqueda de control óptimo. El periodo y perturbación de ciclo inicial influenciaron la búsqueda.
Elicabe <i>et al.</i> (1986), Elicabe y Meira (1989)	Polimerización de isopreno (aniónica viva)	CSTR (micromezclado, isotérmico)	Concentración de monómero, iniciador o tasas de flujo; sinusoidal	La modulación sinusoidal del monómero e iniciador $180^\circ$ fuera de fase incrementó $D$ . Un control en cascada adaptivo fue capaz de mantener $D$ a pesar de variaciones en las entradas.	La simulación especificó las trayectorias periódicas de los primeros dos momentos de la distribución del tamaño de cadena.

Referencia	Polimerización	Reactor	Variable manipulada y Forma de Onda	Observación	Comentarios
Gugliotta y Meira (1988)	Co-polimerización de estireno-butadieno	CSTR isotérmico	Agente de transferencia, tasa de flujo, radiación UV; pulsos	Modulación de la concentración de agente de transferencia aumentó la distribución del tamaño de partícula en emulsión, incrementando $D$ de 2 a 8 en el límite del estado cuasiestacionario; la modulación del flujo de solvente disminuyó la conversión.	Fue utilizado un modelo en estado estacionario de manera que los resultados son útiles para la operación en el estado cuasiestacionario.
Vega <i>et al.</i> , (1991)	Polimerización de isopreno (aniónica viva)	CSTR (micromezclado isotérmico)	Concentraciones de monómero e iniciador	Modulación óptima de flujo de monómero incrementó $D$ de 2 a 4. La presencia de impurezas decremento severamente la $D$ obtenible y resulto en una salida oscilatoria.	Los autores emplearon una estrategia de control óptimo para sistemas en donde las impurezas generaban polímero "muerto"
Hungenberg (1992)	Polimerización de propeno con catalizador Ziegler-Natta (coordinación)	Lecho fluidizado agitado	Agente de transferencia ( $H_2$ ); presión parcial; "on-off"; sierra.	La variación "on-off" en la presión parcial de $H_2$ causo una $D > 10$ . Los autores observaron grandes variaciones en la masa molar promedio en número dejando el reactor. Con una entrada de tipo sierra solo se alcanzó $D > 8$ .	Se utilizó un modelo de estado estacionario para observar el efecto de la presión parcial del $H_2$ en el largo de la cadena de polímero. La gran variación de $\bar{M}_n$ dentro de un ciclo requeriría de un mezclador externo.
Gosden <i>et al.</i> (1995)	Polimerización de estireno (aniónica viva)	CSTR (micromezclado isotérmico)	Concentraciones de iniciador, monómero; sinusoidales	Modulación asimétrica de la tasa de flujo de monómero (a $s = 0.1$ ) incrementó $D$ de 2 a 2.4; la modulación causó múltiples picos agudos en la distribución de $M_n$ o $\mu_n$	Se mantuvo flujo constante al regular el flujo de solvente
Nele y Pinto (2000)	Polimerización de propeno con catalizador metalocénico (coordinación)	CSTR no isotérmico	Concentraciones de monómero o agente de transferencia, temperatura del reactor	La rutina de optimización de los autores encontró una política de temperatura del reactor, variación de la presión parcial de monómero o agente de transferencia que logró los parámetros objetivo $D = 5$ y $\bar{M}_n = 90,000$ .	El perfil de modulación para una variable singular fue determinado con una rutina de optimización que divide al ciclo en periodos finitos.
Vicente <i>et al.</i> , (2001)	Co-polimerización de estireno y n-butyl acrilato en emulsión	CSTR casi isotérmico; sistema arrancado de un	Tasas de flujo de monómero y agentes de transferencia	Los autores emplearon una estrategia de control a lazo cerrado para establecer las tasas de flujo de monómero y agente de	La operación del controlador produjo oscilaciones con amplitud baja en las variables

Referencia	Polimerización	Reactor	Variable manipulada y Forma de Onda	Observación	Comentarios
		reactor lleno de agua		transferencia usando un control no lineal basado en modelo.	manipuladas y de proceso. Es incierto el que estas perturbaciones hayan afectado el desempeño.
Dünnebier <i>et al.</i> , (2005)	Sistema polimérico no divulgado	Reactor comercial con enfriamiento por evaporación	Las variables manipuladas fueron las tasas de flujo de monómero fresco, recirculación y catalizador, Temperatura del reactor	Un controlador lineal, variante en tiempo predictivo con un filtro Kalman multivariable para mantener la MWD frente a cambios tipo escalón en la carga. La MWD fue medida con la viscosidad del sistema.	Al igual que Vincent <i>et al.</i> (2001) el trabajo de Dünnebier entrega resultados de simulación y mediciones de planta.
Atasoy <i>et al.</i> , (2007)	Polimerización de acrilonitrilo con adición de acetato de vinilo	CSTR	Mecanismo de polimerización por radicales libres; la variable de control fue la concentración de radicales de bisulfito	Una red neural operada con control predictivo o no lineal autoregresivo con promedio móvil incrementó el peso molecular de las fibras de polímero.	La operación del controlador indujo cambios irregulares de escalón en las variables manipuladas.
M.A.-H. Ali <i>et al.</i> (2008)	Polimerización de propeno usando un catalizador Ziegler-Natta multi-sitio	CSTR encaquetado con alimentación de gas y líquido, equipado con un controlador de flujo ajustable	Tasa de alimentación de catalizador o $H_2$ ; onda cuadrada	Minimizar el desplazamiento de la MWD producida vs la MWD objetivo a través del control de la tasa de alimentación resulto exitoso en forzar la MWD producida para aproximar la distribución objetivo.	La búsqueda de la amplitud y del periodo del ciclo fue tratada como un problema de optimización como una función objetivo definida como la desviación de la $D$ de referencia. MATLAB SPQ fue usado como algoritmo de optimización
M.A.-H. Ali <i>et al.</i> (2010)	Polimerización de eteno usando un catalizador Ziegler-Natta multi-sitio	Reactor idealmente premezclado, no isotérmico en lecho fluidizado equipado con controladores de flujo ajustables.	Tasas de Alimentación de monómero y/o $H_2$ ; onda cuadrada; las variaciones llevaron a una en forma de rampa de la relación monómero / $H_2$	La variación de la partición de ciclo y el tamaño del paso de $H_2$ cambiaron la relación de $H_2$ a monómero en el lecho fluidizado y por tanto permitió masas molares altas y bajas. Simulación del reactor y el controlador demostraron que una MWD angosta bajo operación estacionaria puede ser ampliada y aproximar una distribución objetivo.	La utilización de un control predictivo no lineal basado en modelo incorporando un Filtro Kalman resulto en una política de operación del reactor que permite operar frente a perturbaciones no programadas.

### 1.3. Objetivo de la tesis

Desarrollar un esquema para controlar un reactor continuo de polimerización con énfasis en operación periódica con el objetivo de incrementar la dispersidad del polímero producido, manteniendo los valores de conversión y peso molecular promedio dentro de un límite aceptable de variación a lo largo de los ciclos de operación.

Se diseñará un controlador multivariable con enfoque constructivo no lineal geométrico (pasivación), robusto (con mínima dependencia en modelos cinéticos de polimerización y de transferencia de calor generalmente inciertos o desconocidos), apoyándose principalmente en balances de materia y energía. El reactor será regulado a través de un régimen periódico alrededor de un punto crítico (estado estacionario), posiblemente inestable y no único, mediante un controlador que manipule la dosificación de monómero e iniciador, la tasa de intercambio de calor, con base en balances de materia y energía con mediciones de flujo y temperatura.

**En esta tesis se trata la etapa de factibilidad básica**, en el entendido de que la implementación en línea es un paso estándar que utiliza observadores en línea para estimar estados. Se considera una simplificación del esquema de control desarrollado por González (2008) utilizando control no lineal ideal Prealimentado-Retroalimentado ( $FF - FB$ , por sus siglas en Inglés) asumiendo que los estados del sistema son medibles en todo momento.

La ampliación de la dispersidad en un reactor continuo de polimerización es buscada mediante operación en régimen periódico inducida a través de los siguientes esquemas de control:

Primer esquema: se impone la periodicidad a través de un lazo abierto de control, mediante la dosificación pulsada de iniciador (Spitz *et al.* 1976; Claybough *et al.* 1968) con cierto tamaño de pulso y frecuencia.

Segundo esquema: se da seguimiento a lazo cerrado a una trayectoria oscilatoria como consigna para la temperatura con una amplitud y frecuencia adecuadas.



Tercer esquema: se combina el segundo esquema con un control para regular la concentración de radicales libres a través de la dosificación de iniciador.

En el trabajo de Spitz *et al.*, (1976) la dispersidad es aumentada hasta en un 48% sin generar oscilaciones significativas en el efluente del reactor siempre y cuando la relación entre el tiempo de residencia del reactor ( $\tau$ ) y el tiempo de vida media del iniciador  $t_{1/2}$ , esto es  $(\tau/t_{1/2})$ , se mantenga por encima de cinco.

El esquema de control aplicado en esta trabajo resulta ser más práctico, pudiendo ser aplicado con un control *PI* convencional que permite rechazar perturbaciones y es robusto ante errores de modelado, mientras que el esquema de dosificación de iniciador a lazo abierto resulta ser más teórico que práctico debido a la mayor dificultad y número de grados de libertad en el diseño del pulso y periodicidad dentro de un ambiente más complejo. La combinación del control a lazo cerrado del seguimiento de temperatura junto con un lazo cerrado para el flujo de iniciador, para regular la concentración de radicales libres, permite obtener dispersidades por encima del 50% arriba del valor nominal.

El problema de análisis de factibilidad básica del problema de aumento de dispersidad (hasta en un 50% por arriba del valor nominal) mediante operación periódica, se resuelve positivamente al establecer la existencia y verificando con simulación numérica el funcionamiento robustamente estable de un controlador no lineal de estados que sigue simultáneamente una consigna senoidal de la temperatura del reactor y una consigna constante de concentración de radicales libres manipulando coordinadamente el intercambio del reactor y la dosificación de indicador.

A manera de conclusión se discute la factibilidad de implementación del esquema con base en un controlador convencional en cascada de temperatura que ajusta el intercambio de calor, acompañado de un control prealimentado– relacionado que ajusta de manera coordinada la dosificación de iniciador con base al flujo de agua de enfriamiento / flujo de vapor de calentamiento y/o la temperatura del reactor.

Se plantea la posibilidad de obtener una alta dispersidad con un esquema de operación periódica mediante la implementación de dos componentes de control:

El primer componente es un control retroalimentado (feedback) que sigue una señal senoidal prescrita de temperatura (con amplitud y periodo como parámetros sintonizados) ajustando el intercambio de calor.

El segundo componente es un control relacionado (feedforward) que ajusta la dosificación de iniciador en base al valor de temperatura del reactor.

El problema se aborda combinando conceptos y herramientas de ingeniería de reactores de polimerización y control no lineal.

#### **1.4. Metodología de elaboración**

Es claro que si se opera un reactor continuo agitado de polimerización por radicales libres bajo condiciones nominales, independientemente de cuales sean estas, la dispersidad siempre tendrá un valor aproximado a dos. En este sentido, los reactores continuos agitados de polimerización no ofrecen flexibilidad en cuanto a la variación del valor de dispersidad de la mezcla polimérica.

Como se mencionó, una manera de producir polímeros en reactores continuos agitados con dispersidades superiores es utilizar dos o más reactores en paralelo, operando bajo distintas condiciones macroscópicas de manera que produzcan polímeros con diferentes pesos moleculares promedio en peso, aunque con valores de dispersidad iguales y que al mezclar los efluentes de dichos reactores resulte una mezcla con cierto peso molecular promedio pero con una dispersidad más amplia. Este procedimiento tiene la clara desventaja económica de los costos extras de inversión requeridos para el reactor adicional y el equipo de mezclado.

Existe una gran cantidad de investigaciones relacionadas con la operación periódica de reactores de polimerización generalmente asociada a la modificación de la dispersidad (Tabla 1.2).

Tomando como punto de partida los resultados obtenidos en el grupo de investigación del tutor de ésta tesis (González y Álvarez, 2005; 2008), se diseñará el módulo o componente de control de peso molecular y dispersidad mediante la manipulación periódica y coordinada de la dosificación de iniciador, temperatura o ambas simultáneamente.

Durante la fase de análisis se utilizarán herramientas de dinámica no lineal para caracterizar la génesis del comportamiento casi críticamente amortiguado de la dinámica asociada a la concentración de iniciador, peso molecular y dispersidad.

Se aplicarán conceptos de la dinámica y control (control pasivo robusto estabilizante multivariable) de sistemas no lineales periódicos para inducir un comportamiento oscilatorio adecuado en el sentido de un compromiso razonable entre incremento en dispersidad, variación de peso molecular y el esfuerzo de control requerido para regular al reactor.

El tratamiento formal de los conceptos de dinámica y control no lineal están fuera del alcance de esta tesis, basta decir que su desarrollo, fundamento y sustento pueden consultarse en las fuentes originales (González, 2008; Álvarez y González, 2005; Álvarez y González, 2008) y en trabajos anteriores sobre reacciones de polimerización y que este trabajo se centra únicamente en su aplicación al objetivo de aumento de dispersidad.

## Capítulo 2

## Problema de control

En este capítulo se formula el siguiente problema de control: El aumento de dispersidad de un polímero producido mediante la operación periódica de un reactor continuo de polimerización en solución mediante dos esquemas de control utilizados en la industria:

- **Esquema a lazo abierto** con entrada de onda cuadrada de flujo de iniciador con ciertos (a ser determinados) tamaños de pulso y frecuencia, que se manifiesta en un régimen de oscilación de todos los estados menos la temperatura (que se pretende mantener constante con un control Proporcional-Integral - *PI* convencional). Este esquema fue contemplado parcialmente por Spitz *et al.* (1976), ya que el control automático para regular la temperatura del reactor no fue considerado.
- **Esquema a lazo cerrado** con seguimiento de salida sinusoidal de temperatura del reactor con ciertas (a ser determinadas) amplitud y frecuencia, que implícitamente se traduce en un régimen de intercambio de calor oscilatorio (mediante un *PI* convencional).

## **2. Problema de control**

### **2.1. Reactor continuo de polimerización**

El proceso estudiado es la clase de reactores continuos de tanque agitado (*CSTR*) en donde se lleva a cabo una reacción altamente exotérmica de homopolimerización en solución, vía radicales libres. Este tipo de reacciones pertenece al grupo de reacciones de polimerización por adición, en las que las unidades de monómero se agregan sucesivamente al extremo reactivo de las cadenas de polímero y son de especial interés, ya que se llevan a cabo liberando una gran cantidad de calor (Dotson *et al.*, 1996). El detalle de la cinética de homopolimerización puede ser revisado en el Capítulo 3 y en el Apéndice A.

El tanque del reactor es alimentado con monómero, disolvente e iniciador, el último induce la generación de radicales libres. La reacción de polimerización es fuertemente exotérmica por lo que es necesario enfriar al reactor para mantener la operación dentro de un intervalo seguro. Con el aumento de la viscosidad, causado por el alto tamaño de cadena combinado con el aumento en el número de moléculas de polímero, disminuye la capacidad de eliminación de calor generado, presentándose los efectos gel y vítreo. Del recipiente se extrae continuamente polímero producido, monómero remanente y disolvente. La transferencia de calor se realiza mediante una camisa de enfriamiento, un serpentín de calentamiento con circuito de recirculación y por el efluente del reactor. El calor transferido es proporcional al área de la pared del serpentín y de la camisa, así como a la diferencia entre las temperaturas de la mezcla reaccionante y el medio de enfriamiento o calentamiento. Usualmente el flujo de enfriamiento o calentamiento es utilizado para regular la cantidad de calor a transferir.

El esquema del reactor se presenta en la Figura 2.1, junto a su interacción con el esquema de control asociado y la nomenclatura que se manejará en esta tesis de maestría.

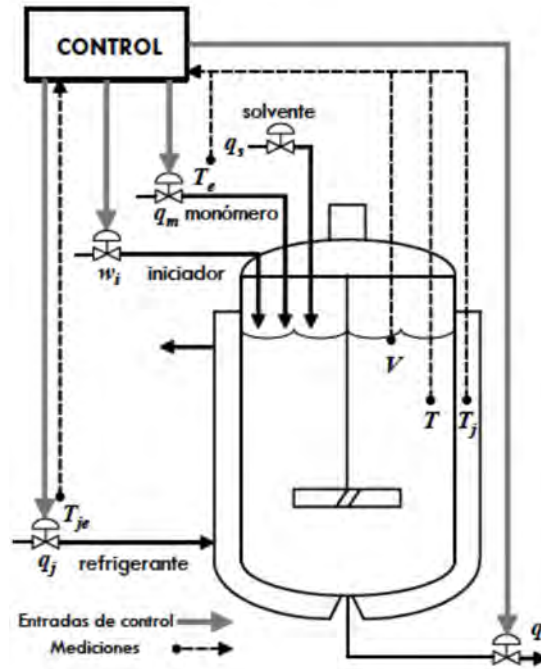


Figura. 2.1 – Esquema del reactor

### 2.1.1. Estados, entradas exógenas, salidas medidas y salidas reguladas.

La nomenclatura utilizada para caracterizar al reactor está basada en coordenadas másicas, tal como se describe a continuación:

En este trabajo las cantidades vectoriales se representan con negritas y las cantidades escalares con letras normales.

Los estados ( $\mathbf{x}$ ) son: las temperaturas del reactor ( $T$ ) y de la camisa de enfriamiento ( $T_j$ ), el volumen del reactor ( $v$ ), las masas del monómero sin reaccionar ( $m$ ), disolvente ( $s$ ) e iniciador ( $I$ ), así como también el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el momento dos ( $\mu_2$ ).

El vector de estados ( $\mathbf{x}$ ) con dimensión ( $8 \times 1$ ) está representado por:

$$\mathbf{x} = (T, T_j, v, m, M_n, I, s, \mu_2)' \quad (2.1a)$$

En donde el símbolo  $(\cdot)'$  representa la forma transpuesta del vector.

Las entradas exógenas medidas ( $\mathbf{d}$ ) son la temperatura de alimentación al reactor ( $T_e$ ), y a la camisa ( $T_{je}$ ), y el flujo volumétrico del disolvente ( $q_s$ ):

$$d_e = T_e, \quad d_{je} = T_{je}, \quad d_s = q_s \quad (2.1b)$$

Las salidas medidas ( $\mathbf{y}$ ) son la temperatura ( $y_T$ ), la temperatura de la camisa ( $y_j$ ) y el volumen ( $y_v$ )

$$y_T = T, \quad y_j = T_j, \quad y_v = v, \quad (2.1c)$$

Las salidas reguladas ( $\mathbf{z}$ ) son la temperatura ( $T$ ), el volumen ( $v$ ), la masa de monómero ( $m$ ), y también el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ).

$$z_T = T, \quad z_v = v, \quad z_m = m, \quad z_{M_n} = M_n \quad (2.1d)$$

Las entradas de control ( $\mathbf{u}$ ) son los flujos volumétricos de entrada a la camisa ( $q_j$ ), de salida ( $q$ ) y de monómero ( $q_m$ ), y el flujo másico de alimentación de iniciador ( $w_i$ ).

$$u_j = q_j, \quad u_v = q, \quad u_m = q_m, \quad u_{M_n} = w_i, \quad (2.1e)$$

Las características que definen la velocidad de producción y la calidad del producto son la conversión ( $c$ ) o fracción de sólidos ( $\Psi_s$ ) y la dispersidad ( $\mathbb{D}$ ).

$$c = \text{masa de polímero} / (\text{masa de monómero} + \text{masa de polímero}) = p / (v\rho - s)$$

$$\Psi_s = \text{masa de polímero} / \text{masa total} = p / (v\rho)$$

$$Q = \text{peso molecular en peso} / \text{peso molecular en número} = m_{w_m} \mu_2 / (pM_n)$$



### 2.1.2. Modelo del reactor

El sistema de ecuaciones diferenciales que representan el modelo del reactor de polimerización contiene expresiones que describen la cinética de polimerización, transferencia de calor, propiedades físicas y la evolución de las variables relevantes. Este modelo se expone en el Capítulo 3 y los principales parámetros se describen en el Apéndice A.

En notación compacta, el problema de control del reactor se expresa de la siguiente manera:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{d}, \mathbf{u}, \mathbf{p}_x), \quad \mathbf{x}(\mathbf{0}) = \mathbf{x}_0, \quad \mathbf{y} = \mathbf{C}_y \mathbf{x}, \quad \mathbf{z} = \mathbf{C}_z \mathbf{x} \quad (2.2)$$

En donde

$$\mathbf{x} = (T, T_j, v, m, M_n, I, s, \mu_2)'$$

$$\mathbf{f} = (f_T, f_j, f_V, f_m, f_{M_n}, f_I, f_s, f_{\mu_2})'$$

$$\mathbf{y} = (y_T, y_j, y_V), \quad \mathbf{d} = (T_e, T_{je}, q_s)'$$

$$\mathbf{u} = (q_j, q, q_m, w_i)', \quad \mathbf{z} = (z_T, z_V, z_m, z_{M_n})'$$

$$\mathbf{p}_x = (\mathbf{p}'_r, \mathbf{p}'_{it}, \mathbf{p}'_U, \mathbf{p}'_c)'$$

En donde se representa la variación del estado con respecto al tiempo ( $\dot{\mathbf{x}}$ ) como función de las entradas exógenas ( $\mathbf{u}$ ), del estado del sistema ( $\mathbf{x}$ ) y de los parámetros del modelo ( $\mathbf{p}_x$ ), incluyendo los vectores de parámetros de la tasa de polimerización ( $\mathbf{p}_r$ ), de iniciación-transferencia ( $\mathbf{p}_{it}$ ), de transferencia de calor ( $\mathbf{p}_U$ ) y calorimétricos ( $\mathbf{p}_c$ ). Las salidas medidas ( $\mathbf{y}$ ) son funciones algebraicas del estado y de los parámetros. En este trabajo se asume que todas las mediciones son continuas. Se desea que el reactor opere sobre una trayectoria periódica (sinusoidal o pulsada) alrededor del estado estacionario inestable  $\bar{\mathbf{x}}$ , con entradas  $\mathbf{u}(t)$  y salidas  $\mathbf{y}(t)$ .

### 2.1.3. Caso de estudio representativo

El sistema elegido para estudiar el problema de aumento de dispersidad es la homopolimerización de metacrilato de metilo (*MMA*) en acetato de etilo (*AE*) como disolvente y el iniciador azobisisobutironitrilo (*AIBN*).

Este sistema ha sido ampliamente tratado en la literatura, tanto en estudios de simulación (Daoutidis *et al.*, 1990) como experimentales (Chiu *et al.*, 1983; Vivaldo-Lima *et al.* 1994) lo que facilita la utilización de parámetros conocidos, así como el análisis y evaluación de los resultados. Los resultados expresados en Chiu *et al.*, (1983) han sido analizados por Vivaldo-Lima *et al.* (1994) demostrando que no son adecuados para realizar interpolaciones ni extrapolaciones debido a la estructura en paralelo que presentan para las cinéticas de propagación y terminación.

A sabiendas que la elección de modelos para diseños en el campo de ingeniería de reactores es un materia controversial para efectos de diseño de control y entendimiento cualitativo se requiere un modelo que capture la esencia del sistema en cuestión en el entendido de que su aplicación pueda ser extendido a modelos más exactos y robustos que preserven las características dinámicas básicas del modelo.

Dicho esto se trabajará utilizando el modelo de González (2008) ya que éste considera el efecto gel y conserva características dinámicas comunes en otros modelos y que son relevantes para este trabajo, tales como la variación del peso molecular y la dispersidad durante transitorios. Es decir independientemente de la cinética utilizada, el modelo debe representar estas características.

Para la aplicación industrial siempre será necesario ajustar los parámetros del modelo o al modelo mismo con procedimientos heurísticos soportados con datos de planta mediante un proceso iterativo. Los esquemas de control desarrollados en este trabajo son independientes del modelo empleado y deberían poder ser aplicados a diferentes modelos siempre y cuando preserven la característica de que en el estado estacionario la dispersidad se mantenga en dos y que en transitorio ésta aumente.

La factibilidad del proceso, sin embargo, tiene que ser probada primero a través de simulaciones y experimentos. En caso de que los resultados muestren que el resultado buscado no es asequible no tendrá sentido realizar su escalación.

A lazo abierto, este sistema suele presentar multiplicidad de estados (Hamer *et al.*, 1981), disparos térmicos ocasionados por el fuerte efecto gel asociado a la reacción de polimerización, así como inestabilidad, generalmente asociada al estado estacionario alrededor del cual se pretende operar al reactor.

Los valores de parámetros y las entradas nominales se presentan en el Capítulo Nomenclatura. Las entradas nominales se tomaron de los valores reportados en el trabajo de tesis doctoral de González (2008), los cuales permiten alcanzar una conversión ( $c$ ) de 0.55, una fracción másica de sólidos ( $\psi_s$ ) de 0.43 aproximadamente, que se encuentra aún en el límite máximo admisible en la práctica industrial (0.4-0.45).

#### **2.1.4. Dinámica (inestable) a lazo abierto.**

En esta sección se reporta la caracterización estática del reactor desarrollada en los trabajos de González (2008) y Vargas (1991) en los que se expone el número de estados estacionarios o puntos de operación estacionarios, así como su naturaleza, ya sea estable o inestable.

Para realizar este análisis se requiere el sistema estático asociado a la ecuación dinámica (2.2) en donde el término de acumulación es nulo ( $\dot{\mathbf{x}} = 0$ ), es decir  $\mathbf{f}(\bar{\mathbf{x}}, \bar{\mathbf{d}}, \bar{\mathbf{u}}, \mathbf{p}_x) = 0$ .  $\bar{\mathbf{x}}$  es el estado estacionario (probablemente no único o inestable a lazo abierto) asociado a las entradas ( $\bar{\mathbf{d}}, \bar{\mathbf{u}}$ ) y parámetros conocidos en  $\mathbf{p}_x$ .

Un diagrama de *bifurcación* estático es la representación de una propiedad cualitativa que caracteriza las soluciones de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias en función de un parámetro del sistema, como puede ser el número de puntos de equilibrio, el número de ciclos límite y la estabilidad de dichas soluciones.

La característica llamada *bifurcación* se presenta cuando la solución del sistema cambia cualitativamente en un valor determinado (llamado valor crítico) del parámetro de variación.

A través de un estudio de bifurcación del sistema usando los valores de entradas nominales y parámetros relacionados al caso particular elegido (*MMA – AE – AIBN*) reportados en el Apéndice A, se determinaron las condiciones de operación bajo las que se presenta multiplicidad de estados estacionarios en función de un parámetro de bifurcación  $\alpha$ . En este estudio se considera como parámetro de bifurcación al cociente entre el tiempo de residencia nominal ( $\bar{\theta}_r$ ) al tiempo de residencia implementado ( $\theta_r$ ).

$$f(\bar{x}, \bar{d}, \bar{u}, p_x, \alpha) \Rightarrow \bar{x} = f^{-1}(\bar{d}, \bar{u}, p_x, \alpha) \quad (2.3)$$

$$\alpha = \bar{\theta}_r / \theta_r \Rightarrow \tau_r = (1/\alpha)\theta_r \quad (2.4)$$

El tiempo de residencia es un valor estrictamente positivo por lo que el parámetro de bifurcación  $\alpha$  solo puede tomar valores en los siguientes intervalos:

- i)  $0 < \alpha < 1$  : tiempos de residencia ( $\theta_r$ ) extendidos, o flujos bajos. Es decir los materiales reaccionantes permanecen por más tiempo en el reactor.
- ii)  $\alpha = 1$  tiempo de residencia ( $\theta_r$ ) es igual al ( $\bar{\theta}_r$ ).
- iii)  $1 < \alpha$  : tiempos de residencia ( $\theta_r$ ) breves, o flujos elevados. Es decir los materiales reaccionantes permanecen poco tiempo en el reactor.

En este estudio de bifurcación se presentan dos regiones características: la primera con solo un estado estacionario, estable y la segunda con tres estados estacionarios: dos estables y uno inestable. Entre los dos estados estables, uno es de baja conversión y baja temperatura con una baja productividad y por consiguiente sin interés económico y el otro es de alta conversión y alta temperatura, que por razones de seguridad se considera como potencialmente catastrófico ya que a dicha alta conversión, la viscosidad de la mezcla reaccionante dificulta considerablemente la remoción de calor.

El estado estacionario inestable a lazo abierto tiene una conversión y temperatura intermedias, convirtiéndolo en el punto de operación del reactor más atractivo.

### 2.1.5. Esquema de regulación

El control automático de los reactores de polimerización presenta las siguientes dificultades (Schork *et al.*, 1993):

- Los procesos de polimerización son altamente no lineales; la aplicación de controladores lineales resulta frecuentemente en desempeños pobres comprometiendo así la velocidad de respuesta y los márgenes de seguridad.
- Muchos sistemas de polimerización son inestables a lazo abierto. En este caso el propósito es operar periódicamente alrededor del punto crítico inestable, por lo que las consideraciones de seguridad son de vital importancia.
- Los sistemas de control de un reactor de polimerización son por naturaleza multivariables. Las interacciones, tiempo muerto y restricciones de proceso complican el diseño de los sistemas de control de dichas unidades de proceso.
- Muchas de las variables importantes tales como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la viscosidad no pueden ser medidas directamente. Éstas deben ser inferidas a partir de otras mediciones.

En el diseño de controladores en procesos multivariables no lineales, se necesitan:

- 1) conocimiento del comportamiento no lineal del proceso
- 2) un esquema adecuado de control no lineal.

El problema de control no lineal en reactores de polimerización ha sido abordado con varias técnicas, entre las que se encuentran: control por retroalimentación de estados (Álvarez *et al.*, 1989) y control con retroalimentación de salidas (Sourush y Kravaris, 1983; Álvarez, 1996).

En el trabajo de Álvarez *et al.*, (1989) se utilizan conceptos de control geométrico para caracterizar *a priori* propiedades estructurales (controlabilidad, estabilidad y transformabilidad a un sistema lineal equivalente) que describen la resolución del problema de control de un *CSTR*. Álvarez *et al.* (1990) presentan una técnica en la que se cancela la interacción al regular las consignas de temperatura y conversión al manipular la alimentación

de iniciador y la tasa de remoción de calor utilizando también medidas de las entradas para rechazar perturbaciones.

La geometría diferencial se ha aplicado en sistemas no lineales de forma semejante a como se usan la transformada de Laplace y el álgebra lineal en los sistemas lineales (Bequette, 1991). Por medio del empleo de conceptos de geometría diferencial se pueden comprender las características estructurales de los sistemas no lineales.

El control del peso molecular ( $M_n$ ) y la distribución de pesos moleculares ( $MWD$ ) son frecuentemente usados para obtener y mejorar ciertas propiedades físicas del polímero a producir.

Debido a que el objetivo de esta tesis se centra en el control del reactor para operar un reactor continuo agitado en operación periódica como su propio mezclador, de manera que sea posible alterar la  $MWD$  sin necesidad de realizar el mezclado y extrusión corriente abajo, daremos por hecho que el control planteado por González (2008), aplicado también en la industria, aproxima el comportamiento de un control no lineal ideal en donde se supone que todos los estados del reactor son conocidos.

Se probarán dos estrategias para el aumento de dispersidad:

La **primera** estrategia emplea un esquema de control a lazo abierto por oscilación forzada para inducir la operación periódica a través de la operación pulsada del flujo de alimentación del iniciador en conjunto con una ley de control retroalimentado (feedback -  $FB$ ), para regular los demás estados del reactor alrededor del estado estacionario (posiblemente inestable).

La **segunda** estrategia utiliza una ley de control retroalimentado para resolver el problema de seguimiento de una trayectoria oscilatoria para la temperatura del reactor a través de la cual se pretende aumentar la dispersidad del polímero producido y para regular los demás estados del reactor alrededor del estado estacionario deseado (posiblemente inestable) y así rechazar perturbaciones.

La ley de control seleccionada debe de cumplir con el objetivo de regular la distribución de los pesos moleculares manteniendo la velocidad de producción y a su vez garantizar la estabilidad del reactor.

Como punto de partida se plantea el problema de control que consiste en el diseño de un esquema de control tal que, en base a las salidas y entradas medidas, se puedan estimar los estados del reactor y en base a éstos y a las variables medidas se obtenga el siguiente control

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}}_E = \mathbf{f}_E(\hat{\mathbf{x}}_E, \mathbf{d}, \mathbf{u}, \hat{\mathbf{p}}_E) \quad \mathbf{u} = \boldsymbol{\mu}(\hat{\mathbf{x}}_E, \mathbf{d}, \mathbf{K}_c, \hat{\mathbf{p}}_E) \quad (2.5)$$

$\hat{\mathbf{x}}_E$  : Estados medidos o inferidos

$\hat{\mathbf{p}}_E$  : Parámetros medidos o inferidos

Que aplicado al reactor, produce un sistema de lazo cerrado:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}[\mathbf{x}, \mathbf{d}, \boldsymbol{\mu}(\hat{\mathbf{x}}_E, \mathbf{d}, \mathbf{K}_c, \hat{\mathbf{p}}_E), \mathbf{p}_x]; \quad \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0 \quad (2.6)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{C}_y \mathbf{x}$$

$\mathbf{K}_c$  es la matriz de ganancias del controlador con  $\kappa$  entradas ajustables. En (2.5) y (2.6) se pueden distinguir dos tipos de entradas exógenas: las entradas de control  $\mathbf{u} = \boldsymbol{\mu}(\hat{\mathbf{x}}_E, \mathbf{d}, \mathbf{K}_c, \hat{\mathbf{p}}_E)$  y las perturbaciones  $\mathbf{d}$ .

Este control estabiliza al reactor asintóticamente sobre una trayectoria designada alrededor del estado estacionario nominal ( $\bar{\mathbf{x}}$ ) (inestable, a lazo abierto), manipulando las cuatro entradas ( $\mathbf{u}$ ) (2.1e), de tal manera que las cuatro salidas reguladas ( $\mathbf{z}$ ) (2.1d) converjan alrededor de su valor de referencia o consigna, en base a las salidas medidas (2.1c).

Tal como se reporta en el trabajo de González (2008), para poder aplicar este control la metodología de diseño debe contemplar simplicidad y robustez:

- i. Búsqueda de linealidad, descentralización, independencia de modelado y tolerancia a fallas en lazos de control.
- ii. Obtención de dinámicas *LNPA* (Linear Non-interactive Pole Assignable) de regulación de salidas, tal que se puedan aplicar reglas de sintonización de tipo convencional de sistemas lineales *SISO* (single-input single-output).

- iii. Derivación de reglas de sintonización simples y directas acopladas a criterios de estabilidad no local  $IS$  (entrada-estado) a lazo cerrado.

El problema de control que presenta el regular al sistema puede ser manejado a través un Control de Inventarios referido en los trabajos de González y Álvarez (2005) y González y Álvarez (2008) que permita seguir cualquier trayectoria definida para los estados  $(T, T_j, v, m, M_n, I, s, \mu_2)$  dentro sus límites propios. Este control por inventarios aproxima el comportamiento de control no lineal ideal que se alcanzaría si se pudieran conocer todos los estados del reactor ( $\mathbf{x}$ ) así como sus parámetros cinéticos y físicos ( $\mathbf{p}_x$ ).

De esta manera se obtienen los siguientes controles con suficiente robustez y aplicabilidad práctica:

- El volumen del reactor ( $v$ ) regulado a través de un control Proporcional Integral ( $PI$ ),
- La temperatura del reactor ( $T$ ) puede ser regulada a través de un control Proporcional Integral ( $PI$ ) en cascada.
- El peso molecular ( $M_n$ ) es controlado en base a un modelo que combina un observador y dosificación de iniciador y se dosifica monómero como control estabilizante.

En este trabajo se da por hecho que el control antes citado aproxima suficientemente bien el desempeño de un control no lineal ideal, por lo que se usará únicamente este último para fines de análisis.

El modelo dinámico empleado para el reactor considera un coeficiente global de transferencia de calor variable. Las tres variables manipuladas actúan simultáneamente, la temperatura no sólo es controlada a través de los procesos de transferencia de calor sino también por los cambios en las velocidades de reacción impuestos por las variaciones en la alimentación de iniciador.



## 2.2. Problema de apertura de dispersidad

Como ya se mencionó, el control del peso molecular es esencial para la aplicación práctica del proceso de polimerización. El peso molecular y la naturaleza de la distribución de pesos moleculares determinan las propiedades físicas y reológicas del polímero como por ejemplo el efecto elástico de una mezcla polimérica es superior cuando ésta presenta distribuciones amplias. Así mismo, las propiedades de ruptura, tales como la elongación total y la fuerza de ruptura son proporcionales al peso molecular y a la angostura de la distribución de pesos moleculares. A su vez, el tipo de reactor y la filosofía de operación utilizado en la polimerización tienen una gran influencia en la forma de la *MWD*.

Idealmente en el diseño de un reactor y su control debería poderse especificar independientemente la conversión de monómero, el peso molecular promedio y la forma de la *MWD*. Sin embargo, esto no es posible debido a las restricciones presentadas por los mecanismos cinéticos (Ray, 1968). Es sabido que las polimerizaciones vía radicales libres en reactores continuos agitados (*CSTR*) producen un polímero con una *MWD* más angosta que un reactor por lotes con el mismo tiempo de residencia. En general se puede decir que una vez que la temperatura y el tiempo de residencia han sido fijados, la *MWD* del producto queda determinada en el momento de alcanzar cualquiera de los múltiples estados estacionarios (Spitz *et al.*, 1976).

La *MWD* en una polimerización por adición es resultado de dos factores:

- a) La naturaleza inherentemente aleatoria de la polimerización a una escala microscópica.
- b) Los cambios macroscópicos en el tiempo de las condiciones del reactor (temperatura y concentraciones) que conducen a variaciones en el peso molecular promedio instantáneo del polímero producido.

En un reactor operando en condiciones estacionarias en donde todos los parámetros son invariantes en el tiempo, tanto el promedio como la distribución de pesos moleculares quedan determinados únicamente por la naturaleza inherentemente aleatoria de la polimerización a

una escala microscópica, la cual está fuera del alcance de control en reactores de escala comercial (Kenat *et al.*, 1967).

Industrialmente se pueden producir polímeros con dispersidades diferentes mezclando los productos de dos o más reactores *CSTR*, en serie o en paralelo, bajo diferentes condiciones de operación. Sin embargo, tal procedimiento requiere de múltiples reactores, así como de equipo de mezclado, almacenamiento y extrusión corriente abajo para asegurar homogeneidad del producto (Spitz *et al.*, 1976; Claybaugh *et al.*, 1969).

El problema de apertura de dispersidad puede ser tratado a través de la operación periódica, fungiendo así el reactor como su propio mezclador, eliminando la necesidad de mezclado o extrusión corriente abajo. Esta filosofía de operación ofrece diversos grados de libertad (Spitz *et al.*, 1976) empleando un proceso no estacionario en el reactor para así alterar la *MWD* del producto.

### **2.2.1. Operación periódica**

Si un sistema es sujeto a control periódico, posiblemente también las variables de estado se vuelvan funciones periódicas del tiempo. Si las variables de estado son funciones periódicas, y el periodo es el mismo que el de las variables de control, el proceso es llamado un proceso periódico (Horn y Lin, 1967).

Siguiendo las recomendaciones hechas en los trabajos de Spitz *et al.* (1976) es necesario operar al reactor con periodos suficientemente largos de manera que existan variaciones significativas en el medio reaccionante y a su vez suficientemente cortos, de manera que permitan un mezclado adecuado de las variaciones en el efluente del reactor. El amortiguamiento de las variaciones a la salida del reactor se logra al forzarlo con periodos más cortos que el periodo de residencia promedio del reactor.

En este trabajo se utiliza un controlador de seguimiento con una trayectoria impuesta con la siguiente forma

$$f(t) = r + A \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right) \quad (2.7)$$

En donde ( $r$ ) representa el punto de operación nominal alrededor del cual pretendemos operar y cuya amplitud ( $A$ ) y periodo ( $\tau$ ) deberán ser suficientemente grandes para que existan cambios importantes en el medio reaccionante y así cambiar la *MWD* de una manera significativa y a la vez manteniendo al periodo ( $\tau$ ) bajo la restricción de ser menor que el tiempo de residencia del reactor  $\theta_r$ .

Se supone que la respuesta de la dinámica de la temperatura del reactor ( $\dot{T}$ ) es suficientemente rápida debido a la polimerización en disolvente que mejora las propiedades de transferencia de calor del reactor, se utilizará un controlador con seguimiento sobre la temperatura del reactor que tendrá la siguiente forma.

$$\bar{T} = T_r + A_T \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right) \quad (2.8)$$

Los grados de libertad para alcanzar el valor de dispersidad óptima son la amplitud  $A_T$  y el periodo ( $\tau$ ).

Se plantea la siguiente metodología para resolver el problema de aumento de dispersidad de la siguiente manera.

El diseño del control mantendrá el esquema original de control planteado por González (2008), reteniendo los mismos controles para volumen ( $v$ ), conversión ( $c$ ) y peso molecular ( $M_n$ ) sustituyendo únicamente el control *PI* regulatorio de temperatura por uno de seguimiento.

Específicamente el problema de aumento de dispersidad consiste en considerar una señal senoidal de referencia en la cual la amplitud y la frecuencia son los grados de libertad para el diseño del control que permita alcanzar la dispersidad requerida y a su vez mantener una operación periódica estable en la vecindad de un estado estacionario que a lazo abierto es inestable.

## Capítulo 3

## Dinámica del reactor

En este capítulo se describe la dinámica del reactor mediante ecuaciones diferenciales ordinarias, a partir de primeros principios. Estos incluyen la cinética de polimerización por radicales libres, balances dinámicos de materia y energía y parámetros asociados a la calidad del producto y seguridad en la producción. El modelo incluye el efecto gel (o Trommsdorf – Norrish), un coeficiente de transferencia de calor variable y en la cinética, la reacción de transferencia a disolvente y monómero. Se seleccionó la reacción de polimerización del metacrilato de metilo (*MMA*), por su alta exotermicidad y por presentar un efecto gel acentuado.

### 3. Dinámica del reactor

#### 3.1. Planteamiento de la dinámica del reactor

El desarrollo y la elección del modelo del reactor es un paso crítico y fundamental para la metodología de diseño del problema de control. Este representa los fenómenos físicos y químicos que ocurren en él. Como todo modelado de un proceso químico requiere del uso de principios básicos de ingeniería química, como son termodinámica, cinética química, fenómenos de transporte, etc. El modelado del reactor usa las ecuaciones de balance de energía y de masa (Stephanopoulos, 1984).

En el caso de un reactor de polimerización, éste debe describir de una manera aproximada el comportamiento real del sistema a lazo abierto, su caracterización estática y junto con la construcción de controles de proceso y el comportamiento del sistema a lazo cerrado (González, 2008).

Dependiendo del objetivo del modelo del reactor, el grado de complejidad de los modelos matemáticos depende de las características que desean estudiarse y del objetivo del modelo mismo (Aris, 1979). Así, ciertos aspectos del reactor pueden resultar primordiales (y ser incluidos en el modelo) en tanto que otros pueden ser irrelevantes. El modelo resultante podrá variar desde un sistema relativamente simple de ecuaciones algebraicas hasta un complejo conjunto de ecuaciones diferenciales con derivadas parciales. Para el caso de reactores de polimerización, el modelo debe contener expresiones que describan la cinética de polimerización, transferencia de calor, propiedades físicas, y la evolución de las variables importantes (conversión, temperatura y distribución de pesos moleculares) (Schrock *et al.*, 1997). En esta sección se describen brevemente los fenómenos físicos implicados para posteriormente continuar con el modelo dinámico del reactor.

### 3.1.1. Componentes químicos y físicos del modelo del reactor

Los componentes químicos y físicos involucrados en el modelo del reactor son las siguientes:

#### 3.1.1.1. Cinética de polimerización.

El modelo cinético considerado es el de polimerización por radicales libres (Flory, 1953; Odian, 1991; Dotson *et al.*, 1996); este tipo de reacción pertenece al grupo de reacciones de polimerización por adición, en las que las unidades de monómero se agregan sucesivamente al extremo reactivo de las cadenas de polímero, diferenciándose así de las reacciones por condensación en donde cadenas de cualquier tamaño reaccionan entre sí para incrementar la longitud de cadena. Las reacciones por adición generalmente se acompañan de una gran liberación de calor (Dotson *et al.*, 1996). El mecanismo básico de la polimerización por radicales libres se resume en la Tabla 2 (González, 2008).

**Tabla 3.1** Cinética de homopolimerización por radicales libres

Etapa	Reacciones
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2R$ (3.1a)
	$R + M \xrightarrow{k_i} P_1$ (3.1b)
Propagación	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1} + (-\Delta H_p)$ (3.1c)
Terminación	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} D_{i+j}$ (3.1d)
	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} D_i + D_j$ (3.1e)
Transferencia de cadena	$P_i + X \xrightarrow{k_{tr}} D_i + P_1$ (3.1f)
Transferencia de cadena a monómero	$P_i + M \xrightarrow{k_{fM}} D_i + P_1$ (3.1g)
Transferencia de cadena a disolvente	$P_i + S \xrightarrow{k_{fs}} D_i + S^*$ (3.1h)
	$S^* + M \xrightarrow{k_{as}} P_1$ (3.1i)
Transferencia de cadena a un agente de transferencia	$P_i + W \xrightarrow{k_{fm}} D_i + W^*$ (3.1j)
	$W^* + M \xrightarrow{k_a} P_1$ (3.1k)

*I*: Iniciador, *R*: Radical libre, *M*: Monómero, *P<sub>i</sub>*: Cadena polimérica activa con *i* unidades monoméricas, *D<sub>i</sub>*: Cadena polimérica inactiva con *i* unidades monoméricas, *X*: Especie química de transferencia de cadena (monómero *M*, disolvente *S* o algún agente *W*) y constantes cinéticas *k*.

En los pasos de iniciación y transferencia las reacciones limitantes son las (3.1a) y (3.1h) y específicamente en este trabajo no se utilizará al agente de transferencia  $W$  como medio del control por lo que el modelo se simplifica.

**Tabla 3.2** Cinética de homopolimerización por radicales libres simplificada

Etapa	Reacciones
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2P_1$ (3.2a)
Propagación	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1} + (-\Delta H_p)$ (3.1c)
Terminación	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} D_{i+j}$ (3.1d)
	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} D_i + D_j$ (3.1e)
Transferencia de cadena	$P_i + X \xrightarrow{k_{tr}} D_i + P_1$ (3.2f)

El esquema cinético se constituye en tres pasos: iniciación, propagación, transferencia y terminación.

### 3.1.1.1.1. Iniciación

En la etapa de iniciación una molécula de iniciador, como lo es el peroxido de benzoilo (BPO) o en el caso de este estudio el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), se fragmenta en dos radicales, generalmente por descomposición térmica. Cada uno de los fragmentos reacciona con una molécula de monómero para producir una molécula activa de longitud igual a una unidad monomérica. La fragmentación es el paso limitante en el proceso de iniciación (González, 2008; Chiu, *et al.*, 1983). No todos los radicales que se han formado producirán cadenas de propagación debido al efecto llamado “jaula” de recombinación con otros radicales formando especies inactivas. Para tomar en cuenta este efecto se utiliza una eficiencia del iniciador  $f$  que puede ser considerada constante a lo largo de la reacción, independientemente de la concentración remanente del monómero (Louie *et al.*, 1985). Es importante comentar que la concentración de disolvente o la viscosidad de la mezcla no juegan un rol en la descomposición del AIBN.

### 3.1.1.1.2. Propagación y efecto vítreo

En la etapa de propagación, una vez que se han generado, los radicales libres reaccionan rápidamente con monómero para formar cadenas largas de polímero (Louie *et al.*, 1985).

Cada cadena activa crece en una unidad monomérica mediante la reacción con una molécula de monómero, transfiriéndose el sitio activo al final de la cadena y liberándose calor, lo cual ocurre muy rápidamente. A 70°C y 0.0285 M de AIBN, más de 1000 moléculas de monómero pueden ser añadidas a una sola cadena en solo 0.25 segundos. La reactividad de los radicales se asume frecuentemente independiente de la longitud de la cadena del radical, ya que sólo el extremo de la cadena es necesario para que se lleve a cabo la reacción. La propagación termina cuando se alcanza un equilibrio en la concentración de monómero o al alcanzar el estado de vítreo. En el estado vítreo, incluso el movimiento de moléculas pequeñas se ve severamente impedido. Este punto impone una conversión límite en el proceso de polimerización. La formación del estado vítreo ocurre cuando la fracción de volumen libre cae por debajo de 0.025 (Balke y Hamielec., 1973).

#### **3.1.1.1.3. Terminación**

En la etapa de terminación la reacción finaliza cuando dos cadenas de radicales libres reaccionan vía un proceso bimolecular; esta reacción de terminación ocurre por la reacción entre dos cadenas activas para formar una cadena inactiva (terminación por combinación) o producir dos cadenas inactivas debido a la transferencia de un radical hidrógeno de una cadena a otra (terminación por desproporción). La tasa de terminación es controlada por difusión, incluso a conversión cero. Los procesos de terminación por combinación son favorecidos a temperaturas bajas mientras que a temperaturas altas se favorece la terminación por desproporción (Chiu *et al.*, 1983).

#### **3.1.1.1.4. Transferencia**

Las reacciones de transferencia implican la donación de un grupo (como un protón) de alguna especie química (monómero, disolvente, o algún agente de transferencia) a la cadena activa, en cuyo caso la especie donadora se convierte en radical libre. El proceso de transferencia de radical termina con el crecimiento del radical e inicia una nueva cadena de polímero. La transferencia de cadena influye sobre la longitud de las cadenas de polímero, mas no en la tasa de polimerización.



### 3.1.1.1.5. Suposiciones cinéticas estándar:

- Reactividad de cadenas activas. Las cadenas activas de polímero tienen la misma reactividad independientemente de su longitud de cadena, es decir, la constante de propagación  $k_p$  es independiente del tamaño de los radicales libres reaccionantes.
- Hipótesis de cadena larga. Cada radical participa en un gran número de reacciones de propagación antes de la terminación, lo que implica que el consumo de monómero por propagación es mucho mayor que el consumo por iniciación o por transferencia de cadena.
- Hipótesis de estado cuasiestacionario. La alta reactividad de los radicales  $P_i$  implica que su tasa de cambio en el tiempo es despreciable en comparación con su tasa de producción (iniciación) o de desaparición (terminación). En otras palabras, se establece rápidamente un estado estacionario en la concentración de los radicales  $P_i$  en virtud de su reactividad.

### 3.1.1.2. Ecuaciones constitutivas

En esta sección se presentan las ecuaciones constitutivas del efecto gel y el efecto vítreo desarrolladas por Chiu *et al.* (1983). Se presentan también las expresiones para la viscosidad (Fujita *et al.*, 1960) adaptadas por Sánchez (1989) y se incluye un coeficiente de transferencia de calor variable (Bondy y Lippa, 1983). El modelo y parámetros planteados por Chiu *et al.* (1983) fueron escogidos para este trabajo de maestría debido a que presentan cinéticas “suaves” (infinitamente diferenciables), las cuales son apropiadas para estudios de control no lineal (Álvarez *et al.*, 1990). Sin embargo, este modelo así como el planteado por Achilias y Kiparissides (1992) ha sido analizado por Vivaldo-Lima *et al.* (1994) y se determinó que no es adecuado para interpolar o extrapolar debido a su estructura en “paralelo”. Los resultados de este modelo no son confiables.

### 3.1.1.2.1. Ecuaciones constitutivas del efecto gel y del efecto vítreo

Una característica clave de la polimerización del metacrilato de metilo es el efecto gel. Este aparece como un incremento pronunciado de la tasa de reacción, acompañado usualmente por un incremento en la viscosidad (Chiu *et al.*, 1983). A medida que avanza la reacción de polimerización aumenta la longitud de cadenas, es decir, con el incremento de la conversión se verifica un aumento de la viscosidad del medio (debido al aumento en tamaño y concentración de macromoléculas) y en consecuencia, disminuye la capacidad para disipar calor.

Debido a la gran cantidad de calor generado por la reacción de polimerización y su acumulación y a la reducida movilidad de las moléculas por la viscosidad, se genera una mayor cantidad de radicales libres que retroalimentan la intensidad de la tasa de propagación (y a su vez una mayor generación de calor). Este conjunto de fenómenos que llevan a la autoaceleración de la reacción en conjunto se denomina efecto gel o efecto Trommsdorff (Tulig y Tirrell, 1982; Chiu *et al.*, 1983), como consecuencia de la combinación de exotermicidad, transferencia de calor reducida y autoaceleración.

El régimen continuo puede presentar múltiples estados estacionarios (Hamer *et al.*, 1981; Henderson *et al.*, 1987; Álvarez, 1996; Padilla y Álvarez, 1997). El efecto gel también puede ser explicado como una disminución en la tasa de terminación. A medida que la tasa de terminación disminuye, la población de radicales libres aumenta, acompañada de una aceleración de la polimerización.

Esto es una consecuencia de las limitaciones difusionales ocasionadas por la disminución del volumen libre de la mezcla a medida que avanza la polimerización (Chiu *et al.*, 1983).

La tasa de transporte de radicales a la zona de reacción ( $r \leq r_m$ ) debe igualar la tasa de consumo de radicales  $R_t$ . Esto se puede expresar matemáticamente como:

$$4\pi r_m^2 D_{ef} \frac{dC}{dr} = R_t \quad (3.3)$$

Con las siguientes condiciones en la frontera

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

$$c = C_b \quad r = r_b$$

En donde  $C_b$  es la concentración de radicales libres en la mezcla reaccionante  $C_b = \lambda_0$ .

Suponiendo que  $r_b \gg r_m$  y  $R_t$  es independiente de  $r$ , la ecuación puede integrarse entre  $r_b$  y  $r_m$  con lo que se obtiene:

$$4\pi D_{ef} r_m (C_b - C_m) = \frac{4}{3} \pi r_m^3 k_t^0 C_m C_b \quad (3.4)$$

$k_t^0$  es la constante de terminación real y  $C_m$  es la concentración efectiva de radicales en la zona de reacción. La ecuación anterior puede arreglarse para resolver a  $C_m$ :

$$C_m = \frac{D_{eff} C_b}{D_{eff} + \frac{1}{3} r_m^2 k_t^0 C_b} \quad (3.5)$$

Debido a que la terminación únicamente ocurre en la zona de reacción, la tasa de terminación es la misma que la tasa de terminación local:

$$k_t C_b^2 = k_t^0 C_m C_b \quad (3.6)$$

$k_t$  es la tasa de terminación aparente. Insertando (3.5) en (3.6) y reorganizando los términos se llega a:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3 D_{eff}} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3 E_0 E_f} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3 E_0 E_f} = \frac{1}{k_t^0} + \Theta_t \frac{\lambda_0}{E_f} \quad (3.7)$$

$$\Theta_t = \frac{r_m^2}{3 E_0} \quad (3.8)$$

En donde  $D_{eff}$  es evaluada con la ecuación de Fujita-Doolittle que se puede encontrar en Fujita *et al.* (1960) y se separa en un término dependiente de la concentración  $E_f$  y un término dependiente del peso molecular  $E_0$ . Es necesario notar que el término  $\Theta_t$  tiene unidades de

tiempo, siendo éste una medida de la relevancia de la resistencia difusiva versus la resistencia reactiva en su contribución a la resistencia global de terminación birradical.

En el comienzo del efecto vítreo, que ocurre a conversiones altas, incluso la difusión de los monómeros se ve impedida en el medio ahora extremadamente viscoso por lo que un análisis similar se puede encontrar para la reacción de propagación.

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3D_{eff}} = \frac{1}{k_p^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3E_0 E_f} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{r_m^2 C_b}{3E_0 E_f} = \frac{1}{k_p^0} + \Theta_p \frac{\lambda_0}{E_f} \quad (3.9)$$

$\Theta_p$  es el tiempo característico de difusión del monómero, que está en función únicamente de la temperatura pero no del peso molecular del polímero, y  $E_f$  contiene la dependencia de la difusión con la conversión del monómero debido al incremento de la viscosidad del medio. Este modelo presenta una estructura en paralelo para  $k_p$  y  $k_t$  tal como se refiere en Vivaldo-Lima *et al.* (1994).

Ahora es necesario establecer la dependencia de  $E_f$  con respecto a la conversión por lo que utilizamos la expresión desarrollada por Fujita *et al.* (1960) para el coeficiente de difusividad a partir de la Teoría de Volumen Libre,

$$\log\left(\frac{E_f}{E_{f0}}\right) = B_d \left( \frac{1}{f(\phi_0, T)} - \frac{1}{f(\phi_1, T)} \right) \quad (3.10)$$

En donde

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

$E_i$  es el coeficiente de difusividad del medio con volumen libre  $f$ , con fracción de volumen  $\phi_i$  del diluyente.

$B_d$  es una medida del tamaño mínimo requerido por los orificios formados entre las macromoléculas en el medio diluyente para acomodar a la molécula que se difunde.

Rearreglando las funcionalidades que dependan de  $\phi$  y  $T$ , la ecuación (3.10) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\log \frac{E_f}{E_{f0}} = \frac{\phi_m}{A(T)+B(T)\phi_m} \quad (3.11)$$

$$\phi_m = \frac{m}{V\rho_m} + \frac{s}{V\rho_s} \quad (3.12)$$

$\phi_m$  es la fracción en volumen del monómero,  $A(T)$  y  $B(T)$  son funciones de la temperatura y  $E_{f0}$  es el coeficiente de difusión en el límite de desvanecimiento de  $\phi_m$ , es decir cuando el monómero desaparece.

$$E_f(v, m, T, s) = e^{-2.3[m/(v\rho_m)+s/(v\rho_s)]/[A(T)+B(T)[m/(v\rho_m)+s/(v\rho_s)]} \quad (3.13)$$

Sustituyendo (3.11) en (3.7) y en (3.9) se obtienen las siguientes expresiones para las tasas de terminación y propagación respectivamente presentando la estructura en paralelo:

$$k_t(v, m, T, I, s) = k_{t0}(T)/[1 + k_{t0}(T)\theta_t(T)E_f(v, m, T, s)\lambda_0(v, m, T, I, s)] \quad (3.14)$$

$$k_p(v, m, T, I, s) = k_{p0}(T)/[1 + k_{p0}(T)\theta_p(T)E_f(v, m, T, s)\lambda_0(v, m, T, I, s)] \quad (3.15)$$

### 3.1.1.3. Propiedades físicas del modelo del reactor

#### 3.1.1.3.1. Viscosidad

El modelado de esta propiedad se deriva de la teoría de volumen libre en conjunto con el modelo de efecto gel (Chiu *et al.*, 1983).

Las moléculas en líquidos tienen una movilidad mucho mayor que en sólidos debido a que la viscosidad se incrementa con el tamaño y el número alcanzados de macromoléculas en el proceso. Las moléculas pueden migrar a través de una distancia de escala macroscópica. Esta característica se atribuye a la existencia de orificios o espacios intersticiales a través de los cuales cada molécula puede moverse casi libremente; y la cantidad llamada volumen libre se introduce como una medida de dicho espacio. Se empleará un modelo que incluye la dependencia de la primera con respecto al contenido de monómero y disolvente, es decir, a la conversión. Fujita y Kishimoto, (1994) desarrollaron una expresión para la viscosidad que es función de la fracción volumétrica del diluyente y la temperatura:

$$\log\left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right) = B_\eta \left( \frac{1}{f(\phi_0, T)} - \frac{1}{f(\phi_1, T)} \right) \quad (3.16)$$

$B_\eta$  es el tamaño mínimo de los orificios para que se efectuó el flujo viscoso,  $\mu_1$  es la viscosidad del medio con una fracción volumétrica del diluyente  $\phi_1$ .

Combinando con la ecuación (3.10) se encuentra la siguiente expresión,

$$\log\left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right) = \frac{B_d}{B_\eta} \log\left(\frac{E_f}{E_1}\right) \quad (3.17)$$

la cual relaciona procesos reológicos con difusivos. Esta ecuación puede combinarse con (3.11) (Sánchez, 1989) con lo que se obtiene la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-2.3\phi c_\mu}{A(T)+B\phi}\right) \quad (3.18)$$

Que está en términos de las relaciones propuestas por Chiu *et al.* (1983). El coeficiente  $D_a$  es la relación entre los tamaños mínimos de los orificios para los procesos difusivos y viscosos ( $B_d/B_\eta$ ) y  $\mu_0$  es la viscosidad en las condiciones de referencia definida como:

$$\mu_0 = \alpha_\mu (T - 273)^{-b_\mu} \quad (3.19)$$

$$\mu = \alpha_\mu (T - 273.15)^{-b_\mu} E_f^{c_\mu}(T, \nu, m, s) \quad (3.20)$$

Los valores de los parámetros  $\alpha_\mu$ ,  $b_\mu$  y  $c_\mu$  son obtenidos de los datos experimentales de Baillagou y Soong (1985).

### 3.1.1.3.2. Densidad

Esta propiedad se modela bajo la suposición de que los volúmenes específicos del monómero, disolvente y polímero son aditivos y considerando que las densidades del monómero y el disolvente son menores que las del polímero; la reducción en el volumen está dada en término de los factores de contracción del monómero con respecto al polímero ( $\varepsilon_m$ ) y del disolvente con respecto al polímero ( $\varepsilon_s$ ):

$$\varepsilon_m = 1 - \rho_m / \rho_p \quad \varepsilon_s = 1 - \rho_s / \rho_p \quad (3.21a-b)$$

En donde  $\rho_m$ ,  $\rho_s$  y  $\rho_p$ , son las densidades del monómero, disolvente y polímero puros.

### 3.1.1.3.3. Transferencia de calor

La transferencia de calor en recipientes agitados depende del tipo de agitador (propela, turbina, paleta, hélice) y del sistema de calentamiento o enfriamiento (camisa, serpentín); la elección de ambos componentes depende de las propiedades del material procesado (Bailey, 1974). Para el modelo del reactor de homopolimerización en solución se considerará un recipiente equipado con una turbina de hojas planas y con geometría estándar en la que el nivel del líquido es aproximadamente igual al diámetro del tanque y el diámetro del impulsor es igual a un tercio del diámetro del tanque. Con estas consideraciones, el coeficiente de transferencia de calor está dado por medio de la relación del número de Nusselt (Bondy y Lippa, 1983):

$$Nu = h_i D / k = a_h Re^{b_h} Pr^{c_h} (\mu / \mu_w)^{d_h} \quad (3.22)$$

en donde  $Nu$ ,  $Re$ ,  $Pr$  son los números adimensionales de Nusselt, Reynolds y Prandtl;  $\mu$  y  $\mu_w$  son las viscosidades de la mezcla reaccionante a las temperaturas del fluido y de la pared del tanque. Como ya se mencionó, la viscosidad aumenta con la conversión y reduce la capacidad para eliminar calor (Henderson y Cornejo, 1987).

### 3.1.1.3.4. Otras propiedades

Para propósitos de modelado y evaluación de esquemas de control, se supondrá que la conductividad térmica y capacidades caloríficas del medio reaccionante y componentes puros son independientes de la temperatura, bajo la idea de que tal dependencia es fácilmente incorporable al modelo sin que ello afecte a las metodologías presentadas en esta tesis de maestría.

Debido al efecto gel (González, 2008), el reactor presenta multiplicidad de estados estacionarios: dos estables (extinción e ignición) y uno inestable.

### 3.1.2. Balances de materia y energía (en un *CSTR*)

Se consideran los objetivos de operación periódica bajo lazo cerrado y la clase de reactores continuos de tanque agitado (*CSTR*) en donde se lleva a cabo la reacción exotérmica de homopolimerización por radicales libres en solución cuyas funciones están definidas en el Apéndice A.

Utilizando argumentos estándar de cinética de polimerización y transferencia de calor viscosa, las dinámicas del reactor son descritas por el modelo del reactor basado en los siguientes balances de materia y energía. Las expresiones de los estados del reactor se derivan a partir del esquema cinético anteriormente descrito utilizando suposiciones de cadena larga y estado pseudo-estacionario para los radicales libres.

El símbolo ( $\dot{y}$ ) representa la derivada con respecto al tiempo  $\frac{dy}{dx}$

Temperatura de la mezcla reaccionante

$$\dot{T} = \{\Delta_H r - U(T - T_j) + (\rho_m q_m c_m + \rho_s q_s c_s)(T_e - T)\}/C \quad := f_T \quad (3.23a)$$

Temperatura de camisa de enfriamiento

$$\dot{T}_j = \{U(T - T_j) + \rho_j q_j c_j (T_{je} - T_j)\}/C_j \quad := f_j \quad (3.23b)$$

Volumen del reactor

$$\dot{v} = q_m + q_s - (\varepsilon_m/\rho_m)r - q \quad := f_V \quad (3.23c)$$

Masa de monómero

$$\dot{m} = -r + \rho_m q_m - (q/V)m \quad := f_m \quad (3.23d)$$

Masa de disolvente

$$\dot{s} = \rho_s q_s - (q/V)s \quad := f_{s_x} \quad (3.23e)$$

Concentración de iniciador

$$\dot{I} = -r_i + w_i - (q/V)I \quad := f_i \quad (3.23f)$$

Peso molecular promedio en número (Álvarez y González, 2008)



$$\dot{M}_n = -(r_0/p)M_n^2 + (r/p)M_n \quad := f_{M_n} \quad (3.23g)$$

Momento 2 de la *MWD*

$$\dot{\mu}_2 = r_2 - (q/V)\mu_2 \quad := f_{\mu_2} \quad (3.23h)$$

Para simplificar el análisis de la dinámica del  $M_n$ , se realiza el siguiente cambio de variable:

$$\iota := \frac{1}{M_n} \quad (3.23i)$$

Sustituyendo en  $f_{M_n}$  se obtiene (Álvarez y González, 2008):

$$i = -(r/p)\iota + r_0/p \quad z_i = \iota \quad := f_i \quad (3.23j)$$

En donde los estados ( $x$ ) son: la temperatura del reactor ( $T$ ), la temperatura de la camisa ( $T_j$ ), el volumen ( $v$ ), las masas del monómero sin reaccionar ( $m$ ), disolvente ( $s$ ) e iniciador ( $I$ ), el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el momento 2 ( $\mu_2$ ). Adicionalmente se tiene en las ecuaciones (2.1) a (i)  $p$  es la masa del polímero, (ii)  $r, r_i, r_0$  y  $r_2$  son respectivamente las tasas de polimerización, descomposición de iniciador, generación de momento cero y generación del momento 2, (iii)  $U$  es el coeficiente global de transferencia de calor; (iv)  $C$  y  $C_j$  son las capacitancias térmicas de la mezcla reaccionante y del sistema de enfriamiento calor; (v)  $\rho_m, \rho_s, \rho_p$  y  $\rho_j$  son las densidades del monómero, disolvente, polímero y fluido enfriante; (vi)  $c_m, c_s, c_p$  y  $c_m$  son las capacidades caloríficas específicas del monómero, disolvente, polímero y fluido de enfriamiento; (vii)  $\Delta_H$  es el calor de polimerización por unidad de masa de monómero. Las funcionalidades y parámetros que aparecen en el sistema (2.23) son de naturaleza no lineal y tienen las siguientes dependencias:

$$r = f_r(v, m, T, I, s), \quad Q = \Delta r \quad (3.24a-b)$$

$$U = f_U(v, m, T, T_j, s), \quad C = f_C(v, m, s) \quad (3.24c-d)$$

$$p = f_p(v, m, s), \quad (3.24e)$$

$$r_i = E(T)I \quad := \quad f_{r_i}(T, I) \quad (3.24f)$$

$$r_0 = c_d E(T)I + \iota_t(T, m, s) = f_0 \quad (3.24g)$$

$$r_2 = \left\{ 1 + 2f_r(T, v, m, I, s) / [m_w m f_0(T, v, m, I, s)] \right\} [f_r(T, v, m, I, s) / m_w s] = f_{\mu_2} \quad (3.24h)$$

$$\rho = f_\rho(V, m, s) \quad (3.24i)$$

Las expresiones anteriores se detalla en el Apéndice A.

En donde se definen las tasas de polimerización ( $f_r$ ), descomposición de iniciador ( $f_{r_i}$ ), generación de momentos cero ( $f_0$ ) y momento dos ( $f_{\mu_2}$ ) (Hamer *et al.*, 1981; Álvarez, 1996; Padilla y Álvarez, 1997), así como las funciones del coeficiente de transporte de calor ( $f_U$ ), capacitancia térmica ( $f_C$ ), densidad ( $f_\rho$ ) y masa de polímero ( $f_p$ ) (Padilla y Álvarez, 1997; Álvarez *et al.*, 1994; Álvarez *et al.*, 2004). Con los parámetros del modelo ( $p_x$ ), incluyendo los vectores de parámetros de tasa de polimerización y terminación ( $p_r$ ), de iniciación-transferencia ( $p_{it}$ ), de transferencia de calor ( $p_U$ ) y calorimétricos ( $p_C$ ).

Estas funcionalidades y los parámetros se detallan en el Apéndice A.

A manera de conclusión, se presenta de manera resumida la codificación matemática de balances y relaciones constitutivas.

$$\dot{x} = f(x, d, u, p_x), \quad x(0) = x_0, \quad y = C_y x, \quad z = C_z x \quad (3.25)$$

En donde

$$x = (T, T_j, v, m, M_n, I, s, \mu_2)'$$

$$f = (f_T, f_j, f_V, f_m, f_{M_n}, f_I, f_s, f_{\mu_2})'$$

$$y = (y_T, y_j, y_V), \quad d = (T_e, T_{je}, q_s)'$$

$$u = (q_j, q, q_m, w_i)', \quad z = (z_T, z_V, z_m, z_{M_n})'$$

$$p_x = (p'_r, p'_{it}, p'_U, p'_C)'$$

En donde el símbolo  $(\cdot)'$  representa la forma transpuesta del vector.

El modelo presenta fuertes no linealidades y multiplicidad de estados estacionarios que podrían ser generados por la estructura en paralelo del desarrollo de Chiu *et al.* (1983), que toma en consideración el efecto Trommsdorff (Tulig y Tirrel, 1982; Chiu *et al.*, 1983). El coeficiente de transferencia de calor está basado en la relación del número de Nusselt (Bondy y Lippa, 1983). Está bien documentado en la literatura que hay fenómenos típicamente no

lineales: multiplicidad, sensibilidad paramétrica (inestabilidad estructural por bifurcación), inestabilidad de estados estacionarios y oscilaciones.

### 3.2. Caracterización de la dinámica del reactor

Tal como se menciona en el Capítulo 2, Sección 2.1.4 la operación del reactor en el estado estacionario deseado es inestable por lo que la operación periódica de éste sería imposible sin la utilización de un control a lazo cerrado.

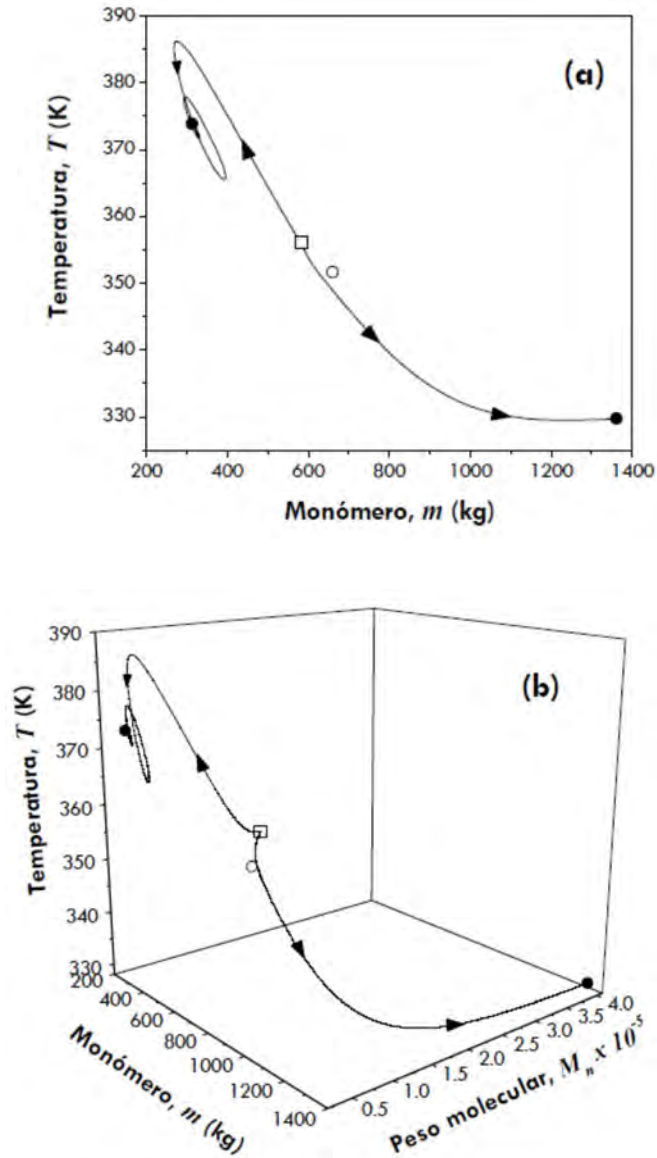
En este capítulo se reportan los resultados obtenidos en varios estudios realizados sobre dinámicas de reacción con características similares a la dinámica objeto de este trabajo (Vargas, 1991; Gonzalez, 2008; Álvarez y López, 1999) .

Se encuentra que el sistema, dependiendo de las condiciones de operación, puede presentar uno o tres estados estacionarios. En caso de presentar un solo estado estacionario, éste será estable; en caso contrario, dos serán estables y uno inestable.

En los estudios se observa que el reactor presenta tres estados estacionarios: dos estables: ignición (alta conversión - alta temperatura) y extinción (baja conversión - baja temperatura) y uno inestable (conversión media-temperatura media). El estado estacionario estable de alta conversión puede presentar también un ciclo límite estable.

En los estados estacionarios estables el reactor regresará a su estado original una vez que cualquier perturbación haya sido removida. El estado estacionario inestable es llamado así debido a que cualquier perturbación ocasionará que el sistema se aleje de este y se dirija a alguno de los estados estacionarios estables, dependiendo de la dirección de la perturbación.

Al considerar los estados estacionarios estables se puede decir que el estado de ignición puede resultar en situaciones inseguras o incluso catastróficas, potencialmente ocasionadas por las altas viscosidades del medio reaccionante a altas conversiones, que dificultan la remoción de calor. A su vez el estado estacionario estable de extinción implica una baja productividad obligando a operar con tiempos de residencia demasiado largos, lo que lo hace comercialmente indeseable. Por este motivo se escoge el estado estacionario inestable como punto de operación de referencia alrededor del cual se pretende operar



**Figura 3.1** retrato fase de los subespacios a lazo abierto: (a) monómero-temperatura, (b) monómero-temperatura.- peso molecular representando el comportamiento dinámica a lazo abierto.

En la figura 3.1 a-b se presenta el plano fase del reactor a lazo abierto. Se plantean condiciones iniciales de operación arbitrariamente cercanas al punto estacionario intermedio (inestable) y se puede observar cómo las trayectorias a lazo abierto tienden hacia los estados estacionarios estables, ya sea extinción o ignición dependiendo de la cercanía de las condiciones iniciales a estos estados.

En virtud de que las trayectorias convergen hacia los estados de ignición o extinción, se concluye que dichos estados son estables a lazo abierto, en tanto que el estado de condiciones intermedias es inestable. Más aún, el estado estacionario estable de ignición muestra características de punto espiral, ya que las trayectorias de estados convergen en forma de espirales; el estado estacionario estable de extinción exhibe rasgos de punto de nodo, en el que las trayectorias presentan un decaimiento exponencial en el tiempo (Perlmutter, 1972).

Tomando como base el trabajo de González (2008) y otros artículos relacionados, así como referencias ahí citadas, en esta tesis se toma del caso de estudio representativo (no restrictivo) el caso más extremo de inestabilidad a lazo abierto como estado estacionario. Este estado corresponde a condiciones de operación intermedias de temperatura, velocidad de producción (conversión) y calidad de producto (peso molecular), así como una fracción de sólidos dentro del límite máximo admisible en la práctica (0.4-0.45), lo que en conjunto representa una prueba severa para los controles a desarrollar.

Las entradas nominales son las siguientes:

$$\bar{u} = (\bar{q}_j, \bar{q}, \bar{q}_m, \bar{w}_i)' = (30 \text{ L/min}, 9.1 \text{ L/min}, 7.34 \text{ L/min}, 0.0078526 \text{ kg/min})' \quad (3.26)$$

$$\bar{d} = (\bar{T}_e, \bar{T}_{je}, \bar{q}_s)' = (315 \text{ K}, 328 \text{ K}, 2.54 \text{ L/min})'$$

El tiempo de residencia del reactor ( $\bar{\theta}_r = \bar{v}/\bar{q}$ ) es de 220 minutos con un volumen nominal ( $\bar{v}$ ) de aproximadamente 2000 L.

**Tabla 1.3.** Estados estacionarios

	<b>Estable (Extinción)</b>	<b>Inestable</b>	<b>Estable (Ignición)</b>
<b>Estados</b>			
Iniciador (kg)	1.685	1.308	0.351
Monómero - m (kg)	1,361.089	660.082	312.756
Disolvente - s (kg)	501.283	500.871	498.561
Temperatura – T (K)	329.7	351.6	373.9
Masa Total (kg)	2,027.472	2,027.472	2,027.472
Momento Cero	1.92181E-004	0.93569E-003	2.15173E-002
Momento Dos	6,109.464	9,565.713	3,704.024
Temperatura de Camisa (K)	329.536	341.231	345.612
<b>Variables de interés</b>			
Conversión	0.107187	0.567217	0.795375
Fracción de sólidos	8.06632E-002	0.42699	0.59974
Peso Molecular en número (g/mol)	399,149.60	110,384.76	29,395.15
Peso molecular en peso (g/mol)	798,199.14	220,669.41	58,690.19
Dispersidad	1.99975	1.99909	1.99659
Volumen	2,130.199	1,991.343	1,922.008

### 3.3. Esquema de control para *CSTR* con control de peso molecular

Se concluye este capítulo retomando los hallazgos y los esquemas de control desarrollados en el trabajo de González (2008) para regulación sobre estado estacionario “normal” inestable – no periódico.

Tomando como base el enfoque de control de inventarios (basados en inversión dinámica) (Shinsky, 1988) el cual declara que la combinación del control prealimentado y retroalimentado es la mejor estrategia para el control de procesos (Sepulcre *et al.*, 1997; Isidori, 1999), la dinámica del reactor a lazo cerrado con el control no lineal prealimentado-retroalimentado (Feedforward-Feedback,  $FF - FB$ ) pasivo constituye el comportamiento límite alcanzable mediante control por retroalimentación de salidas, exhibiéndose máxima robustez, mínimo esfuerzo de control y dinámica *LNPA* de regulación de salidas, la cual permite la aplicación de reglas de sintonización de tipo convencional.

De acuerdo al trabajo de Álvarez y González (2005) un esquema de control de Inventarios-*PI* combinado para reactores de polimerización continuos (posiblemente inestables a lazo abierto) aproxima el esquema óptimo de control  $FF - FB$ . El control *PI*-Inventarios

resultante contiene un subsistema conformado por elementos convencionales de control, es decir por controladores lineales descentralizados de tipo  $PI$  para el volumen ( $v$ ) y para la temperatura ( $T$ ). Este último con un control en cascada con la temperatura de la camisa ( $T_j$ ).

El subsistema de controladores para el monómero ( $m$ ) y el peso molecular ( $M_n$ ) tiene las siguientes características:

El controlador del monómero se realiza a través de la combinación del controlador  $FF - FB$  del monómero con los balances de materia del disolvente y del monómero. La parte  $FF$  del controlador se puede considerar como tipo relación de cambio (o “ratio”) ya que fija la tasa de alimentación del monómero ( $q_m$ ) de acuerdo a la tasa de polimerización ( $f_r$ ) y al flujo de salida ( $q$ ).

De manera similar el componente del controlador para el peso molecular ( $M_n$ ) resulta de la combinación del controlador  $FF - FB$  del peso molecular ( $M_n$ ) con los balances del iniciador y el peso molecular, resultando en un controlador de balance de materia en cascada.

En esta tesis se utiliza únicamente el control no lineal ideal  $FF - FB$  en todos los componentes con la diferencia de que la entrada de control a lazo cerrado del iniciador ( $I$ ) es utilizado para regular la concentración de radicales libres en la mezcla reaccionante ( $\lambda_0$ ).

Como ya se dijo en esta tesis se tratará únicamente el problema de control no lineal ideal  $FF - FB$ . En un estudio subsecuente se deberán transferir los esquemas de control desarrollados por González (2008) de la siguiente manera:

Controlador de Volumen: empleando el control  $PI$  descrito anteriormente.

Controlador de Temperatura: Utilizar el control  $PI$  en cascada y solamente realizar la adaptación del control de regulación hacia uno de seguimiento.

El lazo de control utilizado para el peso molecular ( $Mn$ ) deberá adaptarse al esquema obtenido por González (2008) que presenta una mayor robustez y aprovecha mejor la dinámica del par  $I - Mn$ .



## **Capítulo 4**

### **Operación periódica mediante dosificación a lazo abierto de iniciador (manteniendo con control T constante)**

En este capítulo se prueba la estrategia de control a lazo abierto a través de la entrada de control de la alimentación pulsada del iniciador para el aumento de la dispersidad, manteniendo la temperatura constante con un controlador.

## **4. Operación periódica mediante dosificación a lazo abierto de iniciador (manteniendo con control la temperatura constante)**

### **4.1. Conceptos preliminares**

En un reactor de polimerización, al igual que en cualquier otro tipo de reactor, los objetivos primordiales de control son estabilizarlo, garantizar la seguridad de operación, controlar la calidad del producto y la conversión. Los reactores de polimerización se caracterizan por tener un objetivo de control secundario, el cual es regular la distribución de pesos moleculares (*MWD*), la que determina junto con el peso molecular, las propiedades mecánicas del producto polimérico.

El diseño de reactores de polimerización debe considerar obtener polímeros con características bien definidas (polímero de especialidad) a través de un método económicamente viable.

Polímeros con el mismo peso molecular pero con diferentes distribuciones de pesos moleculares ostentan diferentes fortalezas y propiedades de flujo, tales como la sensibilidad de corte, el esfuerzo cortante y el flujo fundido (Claybaugh *et al.*, 1969) que es la facilidad de flujo del polímero fundido. En el trabajo de Billmeyer (1970) se demostró que la relación entre la rapidez de corte y la viscosidad aparente es más pronunciada en los polímeros con distribución más ancha con un mismo peso molecular. Es decir la procesabilidad de un polímero con distribución de pesos moleculares más ancha es mejor.

La operación periódica de los procesos industriales combina características que presntan los procesos estacionarios estables y por lotes. Esta clase de procesos tienen el potencial de modificar algunas características del proceso como son la selectividad y la velocidad de producción (conversión) y en el caso de los reactores de polimerización la distribución de los pesos moleculares (*MWD*). La *MWD* está determinada tanto por la naturaleza aleatoria a escala microscópica como por los cambios macroscópicos en las condiciones de operación del reactor (Kenat *et al.*, 1967). Por tanto, para modificarla es necesario manipular las variables que describen esta distribución, como lo son: la dispersidad y el grado de polimerización promedio en peso.

En general podemos decir que no es posible regular la dispersidad como salida directa del reactor ya que tiene una baja sensibilidad con respecto a las entradas disponibles de control (Vargas, 1991). Sin embargo, tal como se demuestra en los trabajos de González (2008) y Vargas (1991), es posible regular simultáneamente la conversión, la temperatura, y el grado de polimerización promedio en peso en base a la teoría de control no lineal que permite desacoplar las entradas de control.

En la fase transitoria de la reacción, antes de que el reactor se estabilice en el estado estacionario inestable o en el de ignición, ocurre un aumento de la dispersidad, resultado de los cambios macroscópicos en las condiciones de reacción.

Aprovechando el comportamiento críticamente amortiguado de la reacción, se propone mantener al reactor en estado transitorio a través de la operación periódica de algún parámetro y así obtener un valor de polis dispersidad más alto al normal. La idea es extender la fase transitoria por medio de la operación periódica a la vez que se mantienen las demás salidas dentro de un rango de variación aceptable en la vecindad del estado estacionario inestable (a lazo abierto), que como se explica en el Capítulo 3, es el más conveniente en términos de conversión y seguridad en la operación.

Como ya se mencionó el objetivo de la operación periódica es mantener el proceso en la vecindad de un estado periódico (Matsubara *et al.*, 1982). Debido a la inestabilidad del proceso en cuestión se requiere de un controlador capaz de hacer asintóticamente estable al estado periódico.

A lazo abierto, el control periódico de un proceso define una función periódica de control  $u(t)$ , la que genera un comportamiento periódico que modifica las propiedades del sistema introduciendo oscilaciones en las variables de estado. El control periódico retroalimentado se usa para contrarrestar las perturbaciones y mantener el proceso en su estado periódico, cuando éste es inestable (Horn y Lin, 1967; Shu *et al.*, 1989).

Existen en general tres esquemas de control que generan un estado periódico (Matsubara *et al.*, 1981).

1. Oscilación forzada: la salida de un generador de una función periódica es aplicada al proceso como entrada de control.

2. Oscilación autoexitada debida a la retroalimentación interna: A pesar de que todas las entradas de control se mantienen constantes en todo momento, se puede presentar una oscilación autoexitada en el proceso debida a la recirculación interna de material o calor causada por dispersión o mezclado.
3. Oscilación autoexitada debida a retroalimentación externa: Salidas específicas del proceso son medidas y retroalimentadas a un control que genera la entrada de control del proceso. Se presenta una oscilación autoexitada en el proceso con el lazo externo de control retroalimentado.

Los esquemas de control 1 y 2 son a lazo abierto mientras que el tercero es a lazo cerrado. Los esquemas de control a lazo abierto no tienen un desempeño adecuado cuando se tienen perturbaciones en el sistema y no funcionan cuando se pretende operar alrededor de un estado estacionario inestable. A su vez el esquema de control a lazo cerrado puede suprimir los efectos de las perturbaciones en las entradas del sistema hasta cierto punto y operar, a lazo cerrado, en un estado periódico que a lazo abierto es inestable. Sin embargo, para alcanzar un proceso periódico óptimo el control debe ser capaz de generar entradas periódicas al proceso con formas de onda arbitrarias. Esto sólo es posible a través del control a lazo abierto ya que el control a lazo cerrado está limitado en este sentido.

Spitz *et al.* (1976) consideran limitada a la dinámica térmica como alternativa de control debido a las restricciones impuestas por el bajo coeficiente de transferencia de calor a altas viscosidades, asociado a conversiones medias o altas. Este coeficiente puede mejorar al realizarse la polimerización en solución lo que permitiría aumentar la frecuencia de las oscilaciones y así mantener la variación de los parámetros dentro de un rango aceptable gracias a la capacidad de mezclado del reactor. La capacitancia térmica introduce una no linealidad adicional al sistema y aumenta el grado de acoplamiento entre los estados. Esto afecta fuertemente el régimen periódico.

Uno de los resultados más importantes a considerar es el obtenido por Claybaugh *et al.* (1969), confirmado por Lee y Bailey (1974) y por Spitz *et al.* (1976). En estos trabajos se establece que el periodo de oscilación no debe ser mayor que *un tercio* ( $1/3$ ) del tiempo de residencia nominal ( $\theta_r$ ) permitiendo que el reactor actúe como su propio mezclador. De otra

manera el producto del reactor tendría demasiadas variaciones en el tiempo y se necesitarían tanques de mezclado corriente abajo.

Spitz *et al.* (1976) utilizaron una variación “on-off” en la alimentación de iniciador (AIBN) en una reacción de polimerización por radicales libres de estireno para inducir la operación periódica. Se identificaron cuatro tiempos característicos en el sistema los cuales han sido relacionados para obtener las condiciones de operación a lazo abierto necesarias para aumentar la dispersidad y que el efluente mantenga una composición relativamente constante. Los tiempos característicos son el tiempo de residencia promedio ( $\theta_r$ ), el periodo de oscilación ( $\tau$ ), el tiempo de vida media del iniciador ( $t_{1/2}$ ), la duración del pulso ( $t_{on}$ ) y el tiempo de mezclado ( $t_m$ ). De éstos, se derivan las siguientes relaciones adimensionales que caracterizan la operación periódica:

$\theta_r/\tau$ :	Número de periodos en un tiempo de residencia
$\tau/t_{1/2}$ :	Medida de las variaciones del iniciador en cada periodo
$t_{on}/\tau$ :	Medida de la altura y anchura relativa del pulso
$t_m/\tau$ :	Medida del grado de mezclado

Se concluyó que la relación  $\tau/t_{1/2}$  debe ser mayor que 5 para que aparezca un cambio sustancial en la distribución y que la relación  $\theta_r/\tau$  debe ser mayor que 2.5 para que se mantenga relativamente constante el efluente del reactor.

Por otra parte, Friis y Hamielec (1975) realizaron estudios estadísticos sobre los resultados obtenidos por Spitz *et al.* (1974) y determinaron que las variaciones en dispersidad alcanzadas considerando el compromiso en conversión no justificaban la operación periódica.

## 4.2. Diseño del régimen periódico

El propósito de esta sección es utilizar la teoría del control no lineal y los principios de la operación periódica para controlar la dispersidad, manteniendo una conversión similar a la obtenida en control regulatorio dentro de un marco riguroso. La única manera de lograr este objetivo es utilizar el control retroalimentado multivariable que permite distribuir los esfuerzos de control entre varias entradas para generar un comportamiento periódico de manera sistemática que implícitamente resuelve la sincronización entre los períodos de las entradas de control. Adicionalmente permite operar alrededor de un estado estacionario inestable que trae como beneficio una mayor conversión a tiempos de residencia menores ya que los flujos de entrada y salida del reactor ayudan a disipar el calor generado por la reacción.

En este capítulo se utiliza el régimen de control a lazo abierto para alcanzar la operación periódica:

El régimen utilizará el esquema de control de **oscilación forzada** pulsando la alimentación de iniciador. Esta metodología ha sido utilizada por varios investigadores, entre ellos Spitz *et al.* (1976), Laurence y Vasudevan (1968), Konopnicki y Kuester (1974), entre otros, obteniendo resultados positivos; sin embargo es necesario verificar su aplicabilidad a escala industrial.

### 4.3. Criterios de dosificación de iniciador

En este capítulo se revisará los criterios a seguir para aumentar la dispersidad de una manera regulada y constante siguiendo el planteamiento de Spitz *et al.* (1976).

Se propone al flujo de iniciador como fuente generadora de transitorios a través de pulsos, debido a la funcionalidad directa que tiene el iniciador sobre la concentración de radicales libres en la mezcla reaccionante. Pretendemos aprovechar la naturaleza de la dinámica del par  $M_n - I$  que es críticamente amortiguada, como se menciona en Álvarez y González (2008).

Retomamos los criterios establecidos por medio de relaciones entre tiempos característicos del sistema y condiciones de operación, para poder aumentar la dispersidad a través de pulsos del flujo de iniciador:

**Tabla 4.1.** Identificación de los Tiempos Característicos en Operación Periódica

Tiempo de residencia:	$\theta_r$
Periodo:	$\tau$
Zona del periodo con flujo de iniciador:	$\tau_{on}$
Tiempo de vida media del iniciador:	$t_{1/2}$

Como se mencionó anteriormente los principales criterios que se deben cumplir son dos:

Primer criterio  $\theta_r/\tau > 2.5$

De manera que haya un amortiguamiento de las oscilaciones a la salida del reactor y, así, el tiempo de residencia sea suficiente para mezclar los productos generados durante las dos regiones de operación: con y sin el pulso de iniciador.

Segundo criterio  $\tau/t_{1/2} > 5$

Esta condición está determinada por el tiempo de vida media del iniciador ya que el periodo de oscilación debe ser suficientemente grande para que se consuma todo el pulso de iniciador y existan dos regiones de operación bien definidas dentro de un periodo:

- una en donde se produzca una gran cantidad de radicales libres, generándose así cadenas de bajo peso molecular
- otra en donde disminuya el número de radicales libres, aumentando el peso molecular promedio de las cadenas de polímero.

Cuando estas dos condiciones se cumplen, aumenta la dispersidad sin necesidad de realizar el mezclado corriente abajo.

En nuestro caso de estudio, los tiempos característicos son:

**Tabla 4.2.** Tiempos característicos para operación periódica para el caso particular

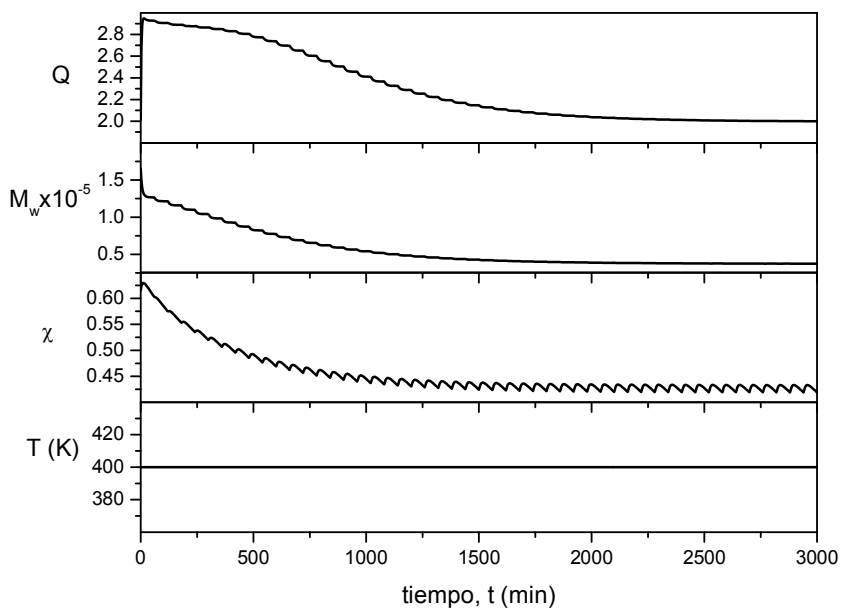
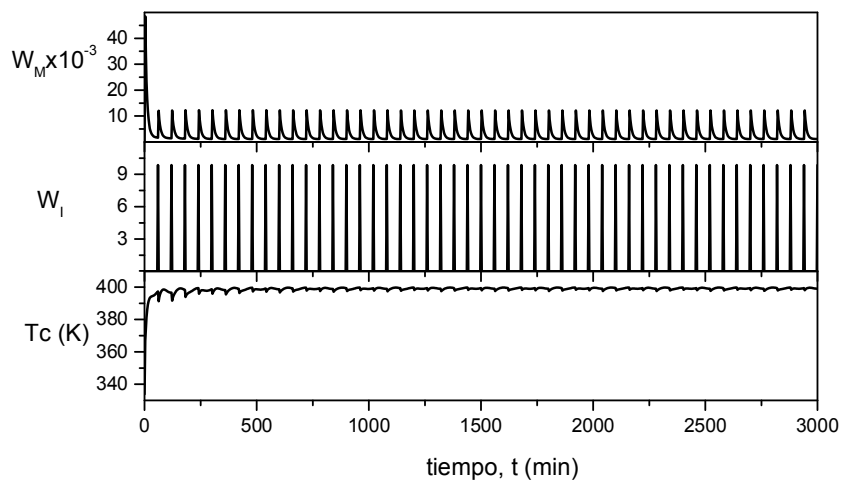
<b>Parámetro de tiempo</b>	<b>Valor</b>
$\theta$	220 min
$\tau$	80 min
$\tau_{on}$	3 min
$t_{1/2}$ a 351 K	522 min
$t_{1/2}$ a 383 K	15.08 min
$t_{1/2}$ a 400 K	2.88 min

En este caso se presentan varias dificultades en cuanto al planteamiento original del problema en donde se pretendía operar alrededor del punto crítico inestable:

1. El tiempo de vida media a la temperatura alrededor del estadio estacionario inestable es el doble del tiempo de residencia por lo que no es posible elevar la dispersidad bajo este enfoque.
2. La temperatura a la que se cumple la condición (a) está por arriba de la temperatura de ignición e incluso por arriba de la temperatura de ebullición del disolvente
3. Es difícil controlar al reactor ya que a la temperatura de ignición, el coeficiente de transferencia de calor es muy pequeño por la alta conversión.

En las siguientes gráficas se representan las entradas principales de control y las salidas del reactor con la oscilación forzada a través de la alimentación pulsada del iniciador.





**Figura 4.3** Simulación del reactor con alimentación pulsada del iniciador asumiendo una temperatura de operación de 400°C.

Como se puede observar en la figura 4.1 la conversión cae con respecto al estado estacionario y la dispersidad aumenta hasta 2.92 para luego caer gradualmente hasta el valor normal (2.0) después de  $10 \theta_r$ .

Otro problema encontrado es que el sistema de ecuaciones, que resulta al aumentar el tamaño del pulso, es altamente rígido por lo que el método numérico utilizado no llega a una solución. Esto fuerza a mantener pulsos demasiado pequeños para lograr un cambio verdadero en la concentración de iniciador en el reactor durante el ciclo del periodo.

## **Capítulo 5**

### **Operación periódica mediante dosificación (sincronizada) a lazo cerrado (con seguimiento de temperatura sinusoidal) de inyección de calor y dosificación de iniciador**

En este capítulo se probará la estrategia de control a lazo cerrado para el aumento de la dispersidad a través de la operación periódica induciendo una trayectoria sinusoidal en la temperatura del reactor.

## 5. Operación periódica mediante dosificación (sincronizada) a lazo cerrado

### 5.1. Conceptos preliminares

Para el desarrollo del sistema de control se utilizará conceptos de ingeniería de reactores (Ray, 1968; Congalidis *et al.*, 1998). También se aplicarán principios de dinámica no lineal y nociones de estabilidad dinámica con diseño de control pasivo (Isidori, 1995).

Se recuerdan los esquemas de regulación mencionados por Matsubara *et al.* (1982):

1. Oscilación forzada.
2. Oscilación autoexcitada debida a la retroalimentación interna.
3. Oscilación autoexcitada debida a retroalimentación externa.

La combinación de los esquemas 1 y 3 resulta en un esquema de control óptimo para el aumento de la dispersidad debido a la posibilidad de generar formas de onda arbitrarias y simultáneamente seguir una trayectoria inestable a lazo abierto y rechazar perturbaciones.

Considerando estos puntos resulta que la combinación entre el primer y el tercer esquema de control, esto es oscilación forzada y oscilación autoexcitada debida a retroalimentación externa, resulta en un esquema de control óptimo para los fines contemplados. Es decir, permite generar formas de onda arbitrarias en las entradas de control y a la vez estabilizar al reactor asintóticamente alrededor del estado periódico inestable a lazo abierto.

En la mayor parte de las investigaciones sobre operación periódica en reactores de polimerización se consideran condiciones isotérmicas, así como operación en la vecindad de un estado estacionario estable a través de un control a lazo abierto. En estas investigaciones también se presenta una caída en la conversión con respecto a la operación regulada. Es importante hacer énfasis en que mantener condiciones isotérmicas durante la operación periódica de un reactor de polimerización por radicales libres alrededor del estado estacionario podría ser poco práctico debido a la alta inestabilidad y exotermicidad del proceso. Por lo tanto, es necesario reconsiderar el efecto y posibles beneficios de la oscilación de la temperatura en el aumento o disminución de la dispersidad.

En el trabajo de Yu (1969) se manipula indirectamente la temperatura ( $T$ ) a través de la temperatura de la chaqueta ( $T_j$ ) a lazo abierto, obteniendo así resultados satisfactorios (alrededor de un 25% en aumento de dispersidad).

### **5.1.1. Comparación del planteamiento con respecto a resultados de Spitz**

En el trabajo de Spitz *et al.*, (1976) se realiza la polimerización por radicales libres del estireno en un reactor isotérmico en donde se regula la temperatura de manera manual. La entrada manipulada es la alimentación pulsada de iniciador. Los resultados de este trabajo muestran que se requieren amplitudes grandes para alcanzar una variación significativa en la dispersidad e impone un límite en la relación  $\tau/t_{1/2}$  para mantener las propiedades del polímero relativamente constantes en el producto.

El diseño de la operación periódica propuesto por Spitz *et al.*, (1976) utiliza una metodología experimental. Así mismo, la escalación a nivel industrial de esta metodología requeriría una serie de pasos experimentales debido a que el diseño de los pulsos comprende un desarrollo casi artesanal.

Desde el punto de vista de teoría de sistemas la operación propuesta por Spitz *et al.*, (1976) requiere un control de temperatura casi perfecto que no garantiza un funcionamiento periódico robusto en presencia de la entrada pulsada que debe ser configurada y pre-diseñada.

Sin coordinación, el régimen periódico de extracción y alimentación de calor puede aniquilar el efecto que tiene el iniciador en la dinámica del reactor de tal manera que cancele o desperdicie el esfuerzo de control resultando en dispersidades normales ( $D \approx 2$ ).

Adicionalmente, un controlador estándar de temperatura difícilmente puede mantener una consigna (set-point) constante si es sujeto a perturbaciones fuertes en las entradas, como es el caso de la operación periódica. Por el contrario, es probable que la temperatura del reactor entre en oscilación, en el mejor de los casos, una estable dentro de un ciclo límite.

Comparativamente encontramos las siguientes ventajas de la metodología presentada en este trabajo de tesis sobre el trabajo publicado por Spitz *et al.* (1976).

No se limita la contribución del aumento de la temperatura a través de la acción coordinada entre la adición del iniciador y el intercambio de calor.

El control retroalimentado permite rechazar perturbaciones, no así el control as lazo abierto que no permite operar alrededor de condiciones inestables.

En la mayor parte de los trabajos mencionados en la Tabla 2.1 se utiliza únicamente una entrada exógena como entrada de control a la vez, que en general, salvo en algunas excepciones (Konopnicki y Kuester, 1974; Elicabe *et al.*, 1986; Elicabe y Meira, 1989; Nele y Pinto, 2000; Vicente *et al.*, 2001) tiene que ser determinada con procedimientos heurísticos. Con un control retroalimentado el tipo de entradas se generan de una manera sistemática.

Al utilizar dos entradas de control en lugar de solo una se distribuye el esfuerzo de control al manipular, simultáneamente y en forma sincronizada varias variables de entrada. El proceso de no solo es controlado por la tasa de velocidad de reacción sino también por los procesos de transferencia de calor. El operar con tiempos de residencia menores permite también disipar mejor el calor generado por el reactor a través de los flujos de entrada y salida del reactor.

Permite operar alrededor de estados inestables y de esta manera reduce los tiempos de residencia.

Como desventaja en comparación con los resultados de Spitz, *et al.* (1976) se encuentran los costos adicionales de inversión inicial implicados en el seguidor de la derivada de la temperatura.

El comportamiento oscilatorio de la temperatura incitado por la adición pulsada de iniciador puede tener un efecto benéfico en la operación periódica para el objetivo buscado. Por esta razón es necesario explorar la alternativa de mantener una onda de temperatura periódica.

En esta sección se exploran dos estrategias de control considerando que se puede hacer oscilar tanto a la temperatura como al iniciador resultando ambas estrategias en un aumento en la dispersidad.

En el primer modo de operación se pide una cierta trayectoria periódica a la temperatura como consigna y se busca mantener las otras entradas constantes. Con estos datos de entrada se genera un patrón periódico de intercambio de calor para cumplir con el comportamiento requerido para el sistema. El peso molecular oscilará con las variaciones de temperatura dentro de un rango aceptable siempre y cuando dichas variaciones pueden ser amortiguadas dentro del tiempo de residencia gracias al mezclado del reactor. Al mismo tiempo permitimos que la concentración de iniciador en el reactor oscile con la temperatura sin controlarla.

## **5.2. Diseño del régimen periódico**

En esta tesis se prueba la validez de la operación periódica del reactor para incrementar la dispersidad, utilizando como fuente de estados transitorios la oscilación de la temperatura del reactor alrededor del estado estacionario inestable, sobre una trayectoria sinusoidal preestablecida, usando como variable de control al flujo de agua de enfriamiento de entrada a la camisa.

Se utiliza la teoría del control no lineal y los principios de la operación periódica, para controlar la dispersidad manteniendo una conversión similar a la obtenida en control regulatorio dentro de un marco riguroso. La única manera de lograr este objetivo es utilizar el control retroalimentado multivariable que permite distribuir los esfuerzos de control entre varias entradas para generar un comportamiento periódico de manera sistemática que implícitamente resuelve la sincronización entre los períodos de las entradas de control. Adicionalmente permite operar alrededor de un estado estacionario inestable que trae como beneficio una mayor conversión a menores tiempos de residencia ya que los flujos de entrada y salida del reactor ayudan a disipar el calor generado por la reacción.

Se utiliza como régimen la combinación del primer y tercer esquema de control para alcanzar la operación periódica como fuente de oscilación utilizando la temperatura del reactor.

Esta estrategia de control también ha sido probada con éxito por Yu (1968) y Konopnicki y Kuester (1974) en el aumento de la dispersidad pero sin el control multivariable que permite

mantener valores de conversión aceptables y repartir los esfuerzos de control entre las cuatro entradas. En esta tesis se introduce en la simulación de la operación periódica la dinámica de la camisa que no había sido considerada en estudios anteriores como el de Spitz *et al.*, (1976) y Claybough *et al.*, (1968).

Se utiliza un control *PI* para que la temperatura, cuyo diseño se considera trivial, resultando en una operación más robusta gracias al poder correctivo de la retroalimentación “feedback”, con un esfuerzo de control mejor coordinado y eficiente. El resultado es un método más sistemático para lograr el aumento de la dispersidad y ofrece un rango más amplio. Adicionalmente esta estrategia trae consigo la ventaja de no anular el efecto del aumento de la temperatura en el reactor generado por la alimentación de iniciador.



### 5.3. Operación periódica inducida con control de temperatura

En esta sección se realizará el seguimiento sobre temperatura del reactor sobre la que se induce un comportamiento periódico a la vez que rechaza perturbaciones introducidas al sistema a través de un control multivariable ( $q_j$ ,  $q$ ,  $q_m$  y  $w_i$ ) actuando simultáneamente, de tal manera que el control de la temperatura no recaerá únicamente sobre los procesos de transferencia de calor sino también a través de las variaciones de la velocidad de reacción y a través del calor removido a través del efluente de salida del reactor, aligerando el esfuerzo de control de temperatura. El modelo usado en este trabajo cuenta con un coeficiente de transferencia variable como se describe en el Capítulo 3 y considera el modelado de volumen libre.

Para facilitar la variación de parámetros en la entrada de control periódica y también la obtención del control en cascada se propone efectuar el seguimiento de una función periódica arbitraria, diferenciable con respecto al tiempo, en la vecindad del punto de operación establecido (inestable).

De esta manera, se puede inducir metodológicamente cambios macroscópicos en las condiciones del reactor y explotar las características del transitorio generado. El objetivo es establecer un régimen periódico asintóticamente estable, donde el control no lineal retroalimentado trabajará periódicamente en condiciones de saturación (control saturado).

Se plantea una función periódica de seguimiento para la temperatura con la siguiente forma:

$$f(t) = r + A \operatorname{sen} \left[ \frac{2\pi t}{\tau} \right] \quad (5.1)$$

En donde  $f(x) \in C^n$ ,  $r$  es el punto de operación de referencia,  $A$  es la amplitud de la función periódica,  $\tau$  es el periodo de las oscilaciones y  $t$  es el tiempo de operación.

El punto de referencia es el estado estacionario inestable descrito en el Capítulo 3 ( $\bar{T}_{ref} = 351.6 \text{ K}$ ,  $\bar{m} = 660.082 \text{ kg}$ ,  $\bar{v} = 1,991.3 \text{ L}$ ) correspondiente al tiempo de residencia de 220 *min*.

$$\bar{T} = \bar{T}_{ref} + A_T \operatorname{sen} \left[ \frac{2\pi(t+100)}{\tau} \right] \quad (5.2)$$

Para dar seguimiento a esta trayectoria con cambios abruptos de temperatura, no es suficiente controlar únicamente con el flujo de agua de enfriamiento, sino que es necesario introducir calor en la mezcla reaccionante al no ser suficiente la energía generada por la reacción misma. Por lo tanto, es necesario utilizar un sistema de transferencia de calor de enfriamiento y calentamiento, requiriendo dos flujos para la transferencia de calor: agua de enfriamiento y vapor saturado.

$$Q_j = \begin{cases} W_e C_j (T_{je} - T_j) & \text{si } T > T_j \\ 0 & \text{si } T = T_j \\ W_v \lambda_v & \text{si } T < T_j \end{cases} \quad (5.3)$$

Cuando la amplitud de la función periódica a seguir es mayor que el valor de la salida que sigue dicha función o el tiempo de asentamiento del control o el período de la oscilación, el control entra en condiciones de saturación. El régimen periódico asintóticamente estable que se establece genera variaciones considerables en la distribución de los pesos moleculares.

Debido a las dificultades para transferir calor entre el reactor y la camisa y a los violentos cambios requeridos, las demandas de ambos flujos (calentamiento y enfriamiento) son exagerados, por lo que este enfoque no parece ser un camino práctico a seguir, sin embargo es el proceso que presenta mejores resultados en cuanto a incremento de la dispersidad y uniformidad en las salidas como se presenta en las gráficas del capítulo 5.3.2.

### **5.3.1. Efecto de la amplitud y la frecuencia**

En esta sección se realizará un análisis del efecto de la amplitud  $A_T$  y el periodo  $\tau$  de la función senoidal en la dispersidad. Para lograr esto se procede a encontrar sistemáticamente los parámetros de operación periódica como son la amplitud y la frecuencia de la consigna, “set point”, de la temperatura, utilizando al tiempo de residencia como base, tales que permitan que el reactor se mantenga en los estados transitorios periódicos apropiados y aumentar la dispersidad del producto.

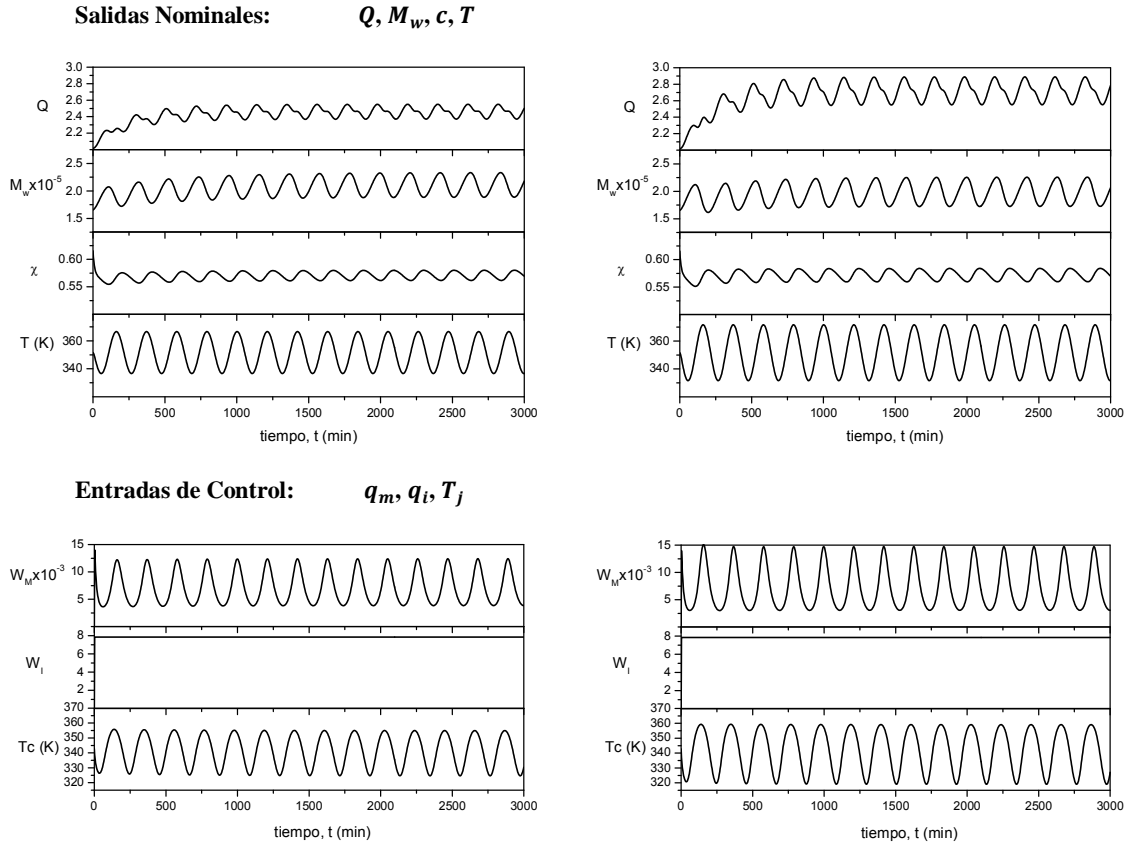
Para obtener un valor de dispersidad suficientemente alto (alrededor de 2.9) y sin fluctuaciones considerables a la salida del reactor (<10%), la temperatura del reactor tiene que oscilar con una amplitud aproximadamente de 20 °C y con una frecuencia de 0.0125 1/min.

El modelo es muy sensible a cambios en el periodo y amplitud del “set point” por lo que resulta difícil determinar el punto de operación óptimo en el que se logra aumentar la dispersidad mientras que el valor del peso molecular promedio no oscile demasiado.

Se efectuaron varias simulaciones variando la amplitud y el período de la oscilación.

### 5.3.2. Simulaciones numéricas

Se realizaron simulaciones comparando a un mismo periodo con diferentes amplitudes, como se puede observar en las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3.



**Figura 5.1.** Comparación del aumento de la dispersidad con respecto a la amplitud (15 y 20 °C) a un mismo periodo (240 min)

(a)  $A_T=15\text{ °C}$        $\tau = 210\text{ min}$

Sintonización:

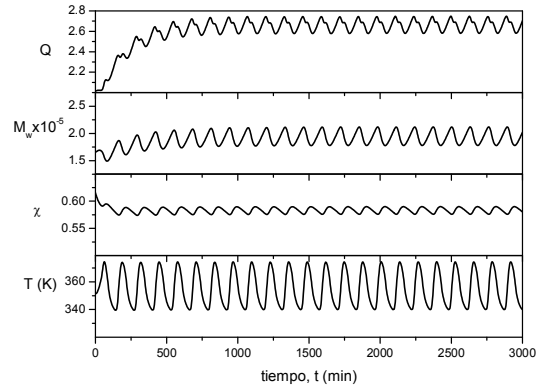
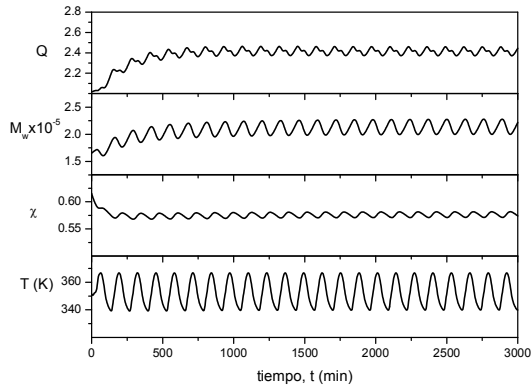
$$w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/5$$

(b)  $A_T=20\text{ °C}$        $\tau = 210\text{ min}$

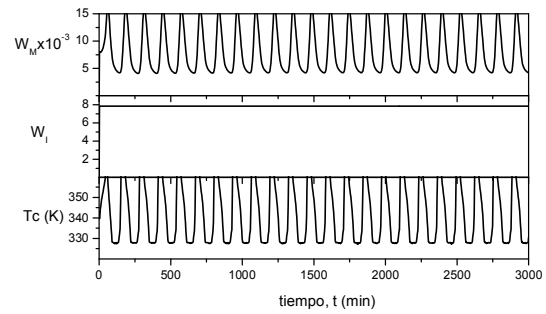
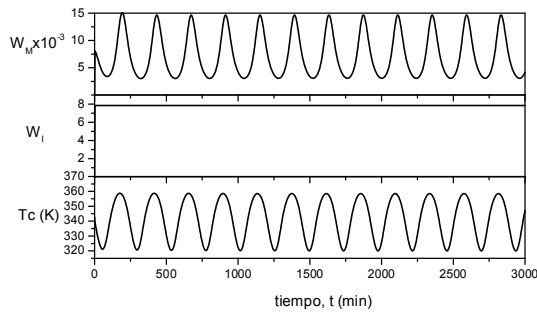
Sintonización:

$$w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/5$$

**Salidas Nominales:  $Q, M_w, c, T$**



**Entradas de Control:  $q_m, q_i, T_j$**

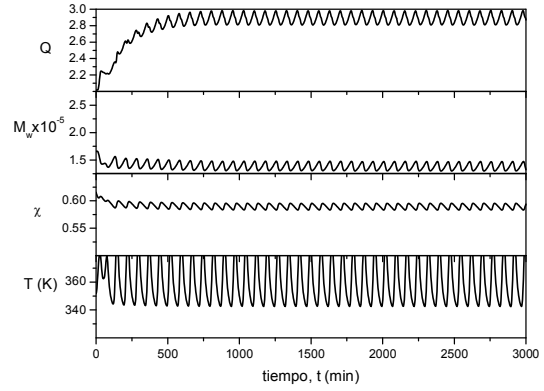
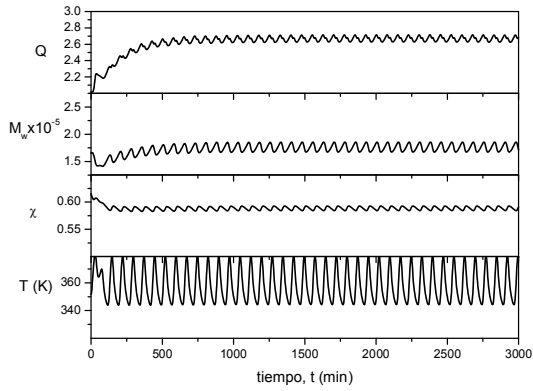


**Figura 5.2.** Comparación del aumento de la dispersidad con respecto a la amplitud (15 y 20 °C) a un mismo periodo (130 min).

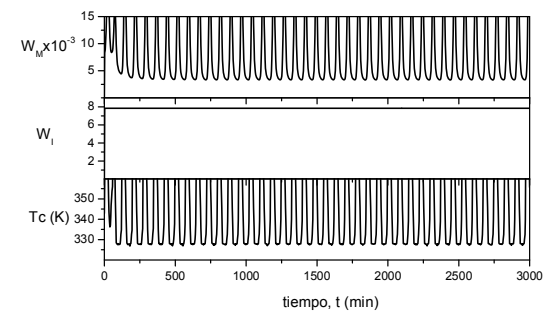
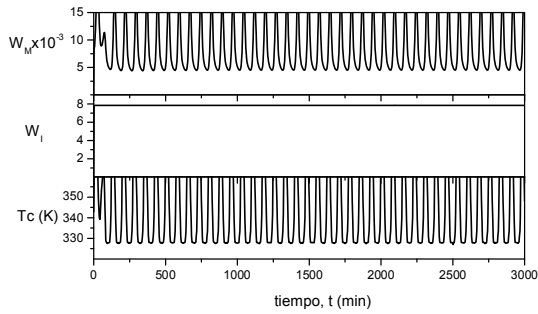
(a)  $A_T = 15^\circ\text{C}$        $\tau = 130$  min  
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/5$

(b)  $A_T = 20^\circ\text{C}$        $\tau = 130$  min  
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/5$

**Salidas Nominales:  $Q, M_w, c, T$**



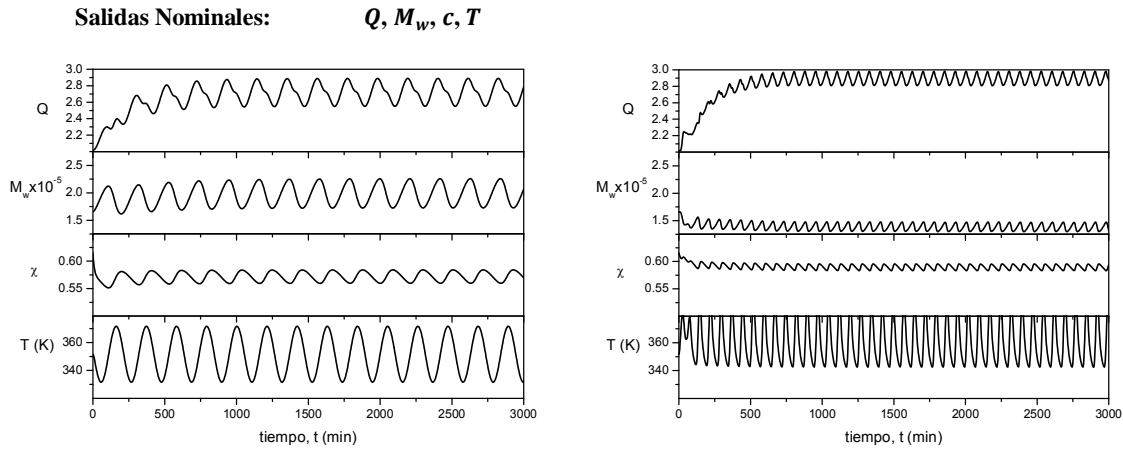
**Entradas de Control:  $q_m, q_i, T_j$**



**Figura 5.3.** Comparación o del aumento de la dispersidad con respecto a la amplitud (15 y 20 °C) a un mismo periodo (75 min)

(a)  $A_T = 15^\circ\text{C}$        $\tau = 75 \text{ min}$   
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/10$

(b)  $A_T = 20^\circ\text{C}$        $\tau = 75 \text{ min}$   
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/10$



**Figura 5.4.** Comparación del aumento de la dispersidad con respecto al periodo (240 – 75 min) a una misma amplitud (20°C)

(a)  $A_T=15\text{ }^\circ\text{C}$        $\tau = 75\text{ min}$   
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/10$

(b)  $A_T=20\text{ }^\circ\text{C}$        $\tau = 75\text{ min}$   
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/10$

Como se puede observar en la Figuras 5.1 a 5.4 hay un claro aumento de la dispersidad con la amplitud de la onda sinusoidal, mientras que la conversión se mantiene en un valor aceptable de variación a través del lazo de control del monómero y del lazo de control del iniciador.

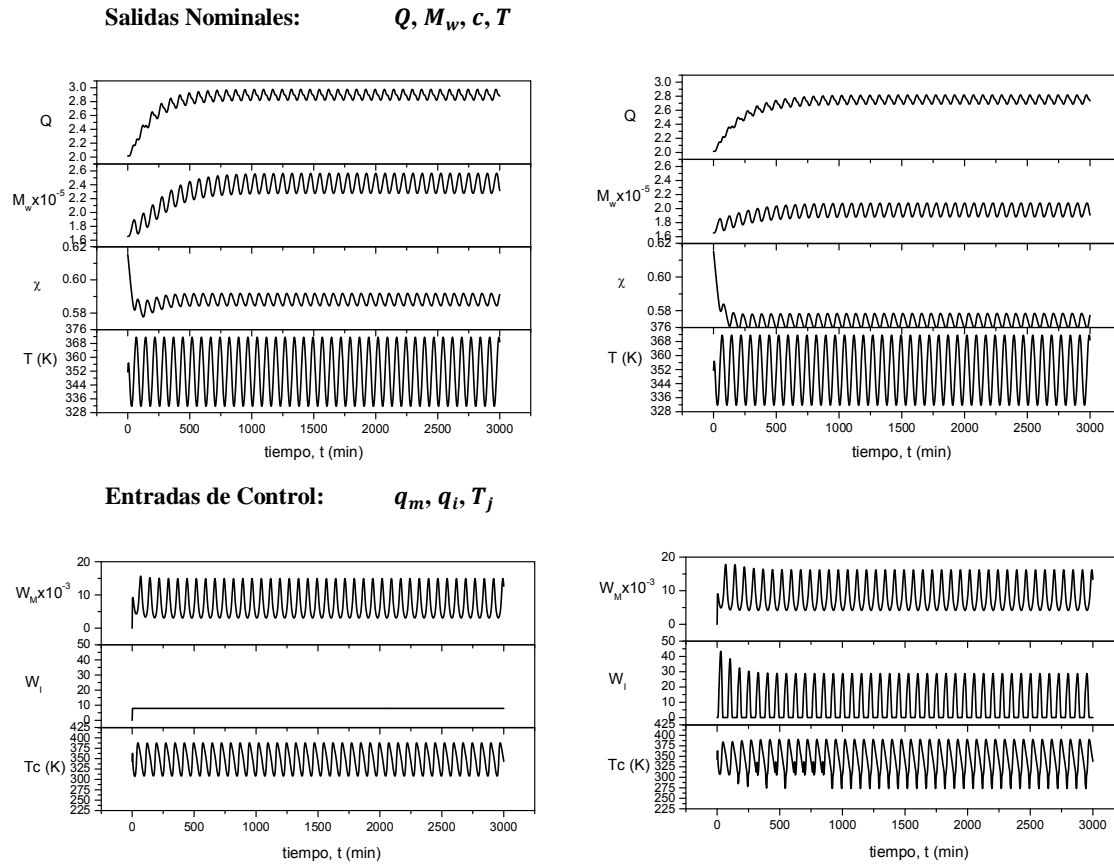
La disminución del periodo también contribuye al aumento de la dispersidad, aunque no tan marcadamente como la amplitud.

Otra observación es que el grado de polimerización en peso disminuye, no así la conversión. Este comportamiento se diferencia fuertemente del presentado en los trabajos con sólo una entrada de control a lazo abierto y se debe a que el control tiene más recursos y tiempo para hacer que el sistema siga fielmente a la función  $f(t)$ . En las gráficas anteriores se observa que la máxima dispersidad se encuentra cuando el período es aproximadamente un tercio del tiempo de residencia ( $\theta_r=75\text{ min}$ ), sin embargo, la dispersidad aumenta sustancialmente (50%).

La conversión generalmente aumenta durante la operación periódica, mientras que el peso molecular disminuye en diferentes grados dependiendo del tamaño de la oscilación. A medida que aumenta la amplitud disminuye el peso molecular. También a medida que

disminuye el periodo de 210 min a 75 min, disminuye el peso molecular promedio en un 15% aproximadamente.

Las siguientes simulaciones muestran el efecto combinado del controlador de seguimiento de temperatura aunado a un lazo de control que regula la concentración de radicales libres en el reactor que usa como entrada control el flujo de entrada del iniciador.



**Figura 5.6.** Comparación del aumento de la dispersidad con un periodo de 75 min y una misma amplitud de 20°C. (a) resultados utilizando el lazo de control de temperatura y lazo de control del iniciador; (b) únicamente está activo el lazo de control de seguimiento de temperatura.

(a)  $A_T=20\text{ }^\circ\text{C}$        $\tau = 75\text{ min}$   
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/10$

(b)  $A_T=20\text{ }^\circ\text{C}$        $\tau = 75\text{ min}$   
 Sintonización:  
 $w_m = 1/10, w_T = w_{T_c} = w_{T_j} = 1/10$



En un siguiente paso se pretende regular al iniciador en coordinación con la temperatura. Este enfoque es exploratorio ya que se requiere una estrategia de control más avanzada compuesta por el control del iniciador con coordinación en el control conservando la política de operación de temperatura del enfoque anterior y regulando la concentración de radicales libres a través del iniciador. Esta estrategia requiere de un mayor análisis debido a que la estrategia de control que se consideró pretende regular la concentración de radicales libres en el reactor mediante la dosificación de iniciador frente a las perturbaciones causadas por la operación periódica generadas por el control de seguimiento de temperatura. No es posible medir directamente y en tiempo real la concentración de radicales libres por lo que esta estrategia solo podría realizarse con un estimador en línea. Esta situación limita la factibilidad de aplicación de este enfoque ya que tiene la limitación impuesta por el estimador en línea.

Mientras que la primera requeriría un *PI* para rastrear la trayectoria de temperatura, el nuevo enfoque requiere adicionalmente del *PI* para rastreo un observador basado en el modelo del reactor. Lo que resulta en un diseño poco robusto.

Una posible solución es utilizar el control relacionado que requiere se encuentre primero una relación óptima entre adición / remoción de calor con la alimentación de iniciador que maximice el valor de dispersidad. Esta relación será la base del control relacionado.

## **Capítulo 6**

### **Esquema de control con elementos convencionales**

En este capítulo se presenta a manera de discusión la aplicación de la operación periódica en el reactor de polimerización a través de esquemas de control convencionales como son el control en cascada de temperatura y el control relacional para la dosificación del iniciador.

## 6. Esquema de control con elementos convencionales

En esta sección discutimos a manera de conclusión la posibilidad de implementar la operación periódica con el objetivo de aumentar la dispersidad a través de esquemas de control convencionales con aplicabilidad industrial.

En los capítulos anteriores se asumen condiciones ideales para el sistema de control, tales como que los estados y parámetros del reactor son conocidos o medibles. En general podemos decir que los estados del reactor ( $\mathbf{x}$ ) no son medibles directamente; es por esto que se requieren estimadores para inferir los estados ( $\mathbf{x}$ ) a partir de las mediciones del reactor ( $\mathbf{y}$ )

Es posible obtener una alta dispersidad mediante un esquema de operación periódica a través de la implementación del esquema basado en un controlador convencional en cascada de temperatura que ajusta el intercambio de calor, acompañado de un control prealimentado (feedforward) – relacionado que ajusta la dosificación de iniciador en base a una relación predefinida con la temperatura del reactor o los flujos de enfriamiento o calor. Este esquema está compuesto por dos componentes de control:

El primer componente es un control retroalimentado (feedback) que sigue una señal senoidal prescrita de temperatura (con amplitud y periodo como parámetros sintonizados) ajustando el intercambio de calor.

El segundo componente es un control relacionado (feedforward) que ajusta la dosificación de iniciador en base al valor de la temperatura del reactor, o más directamente, en base al valor del flujo de agua de enfriamiento o vapor de calentamiento.

### 6.1. Control convencional por retroalimentación de mediciones para volumen y temperatura.

El esquema convencional (con aplicabilidad industrial) de control MIMO del reactor de polimerización consta de los componentes de control de volumen, temperatura y monómero. El desarrollo de estos controles puede ser revisado en el trabajo de González (2008) y da como resultado al siguiente conjunto de controles:

$$E_v: \quad \dot{\hat{V}} = \hat{b}_v - q + 2\zeta_v\omega_v(y_v - \hat{V}), \quad \dot{\hat{b}}_v = \omega_v^2(y_v - \hat{V}) \quad (6.1a)$$

$$C_v: \quad q = \hat{b}_v + k_v(\hat{V} - \bar{V})$$

$$E_T: \quad \dot{\hat{T}} = a_T\hat{T}_j + \hat{b}_T + 2\zeta_T\omega_T(y_T - \hat{T}), \quad \dot{\hat{b}}_T = \omega_T^2(y_T - \hat{T}) \quad (6.1b)$$

$$C_p^T: \quad \hat{T}_j^* = -[\hat{b}_T + k_T(\hat{T} - \bar{T})]/a_T$$

$$E_j: \quad \dot{\hat{T}}_j = a_j q_j + \hat{b}_j + 2\zeta_j\omega_j(y_j - \hat{T}_j), \quad \dot{\hat{b}}_j = \omega_j^2(y_j - \hat{T}_j) \quad (6.1c)$$

$$\dot{\hat{\chi}}_j^* = -\omega_j^*\hat{\chi}_j^* - (\omega_j^*)^2\hat{T}_j^*, \quad \dot{\hat{v}}_j^* = \hat{\chi}_j^* + \omega_j^*\hat{T}_j^*$$

$$C_s^T: \quad q_j = [\hat{v}_j^* - \hat{b}_j - k_j(\hat{T}_j - \bar{T}_j)]/a_j$$

En donde  $\{\omega_v, \omega_T, \omega_j, \omega_j^*\}$  y  $\{\zeta_v, \zeta_T, \zeta_j\}$  son las frecuencias características y los factores de amortiguamiento, respectivamente. La ecuación (6.2-6.3) es un control lineal en cascada de temperatura con componentes primario  $(C_p^T, E_T)$  y secundario  $(C_s^T, E_j)$ . El estimador secundario  $(E_j)$  incluye un filtro para inferir un estimado  $\hat{v}_j^*$  de la derivada  $\dot{T}_j^*$  del valor de referencia de la temperatura de la camisa y estas señales a su vez conducen al control secundario  $(C_s^T)$  que determina el flujo de agua de enfriamiento  $q_j$  o vapor de calentamiento  $v_j$ ; en esta forma, este filtro evita el cálculo algebraico de la derivada  $\dot{T}_j^*$ .

Los controles de volumen y temperatura son del tipo *PI* en el sentido de que consisten de lazos *PI* estándares descentralizados coordinados con filtros de primer orden para las

mediciones; la construcción de estos controles necesita únicamente valores aproximados de parámetros de intercambio de calor y de entrada a la camisa ( $a_T, a_j$ ).

En donde  $a_T$  y  $a_j$  son parámetros aproximados (en estado estacionario) de intercambio de calor y de entrada a la camisa,

$$a_T = \hat{U}/\hat{C}, \quad a_j = \hat{\rho}_j \hat{c}_j (\bar{T}_{je} - \bar{T}_j)/\hat{C}_j \quad (6.2)$$

$\hat{U}$  y  $\hat{C}$  son valores aproximados de las funciones de transferencia de calor ( $f_U$ ) y capacitancia térmica ( $f_C$ ).

## 6.2. Control de balance de materia de monómero

La combinación del control  $FF - FB$  de monómero

$$q_m = [b_m - k_m(m - \bar{m})]/\rho_m \quad (6.3)$$

con los balances de materia de monómero y solvente (3-23d-e) da como resultado el control de monómero, basado en balances de materia:

$$E_m: \dot{\hat{m}} = \rho_m q_m - \hat{b}_m \quad (6.4)$$

$$\hat{b}_m = [f_c(\hat{v}, \hat{m}, \hat{s})(\hat{b}_T + a_T \hat{T}_j) + \hat{C}_j \hat{b}_j]/\hat{\Delta} + (q/\hat{v})\hat{m}$$

$$\hat{s} = \rho_s q_s - \hat{b}_s, \quad \hat{b}_s = (\hat{q}/\hat{v})\hat{s}$$

$$C_m: q_m = [\hat{b}_m - k_m(\hat{m} - \bar{m})]/\rho_m$$

En donde las cargas estimadas  $\hat{b}_T$  y  $\hat{b}_j$  provienen del control en cascada de temperatura (6.1b-c). El cálculo de  $\hat{b}_m$  sólo necesita el parámetro estático  $a_T$  (6.2), la función de capacitancia térmica  $f_c(v, m, s)$  (3.24d) y valores aproximados  $\hat{p}_c$  de los elementos del vector de parámetros calorimétricos ( $p_c$ ) (3.25).

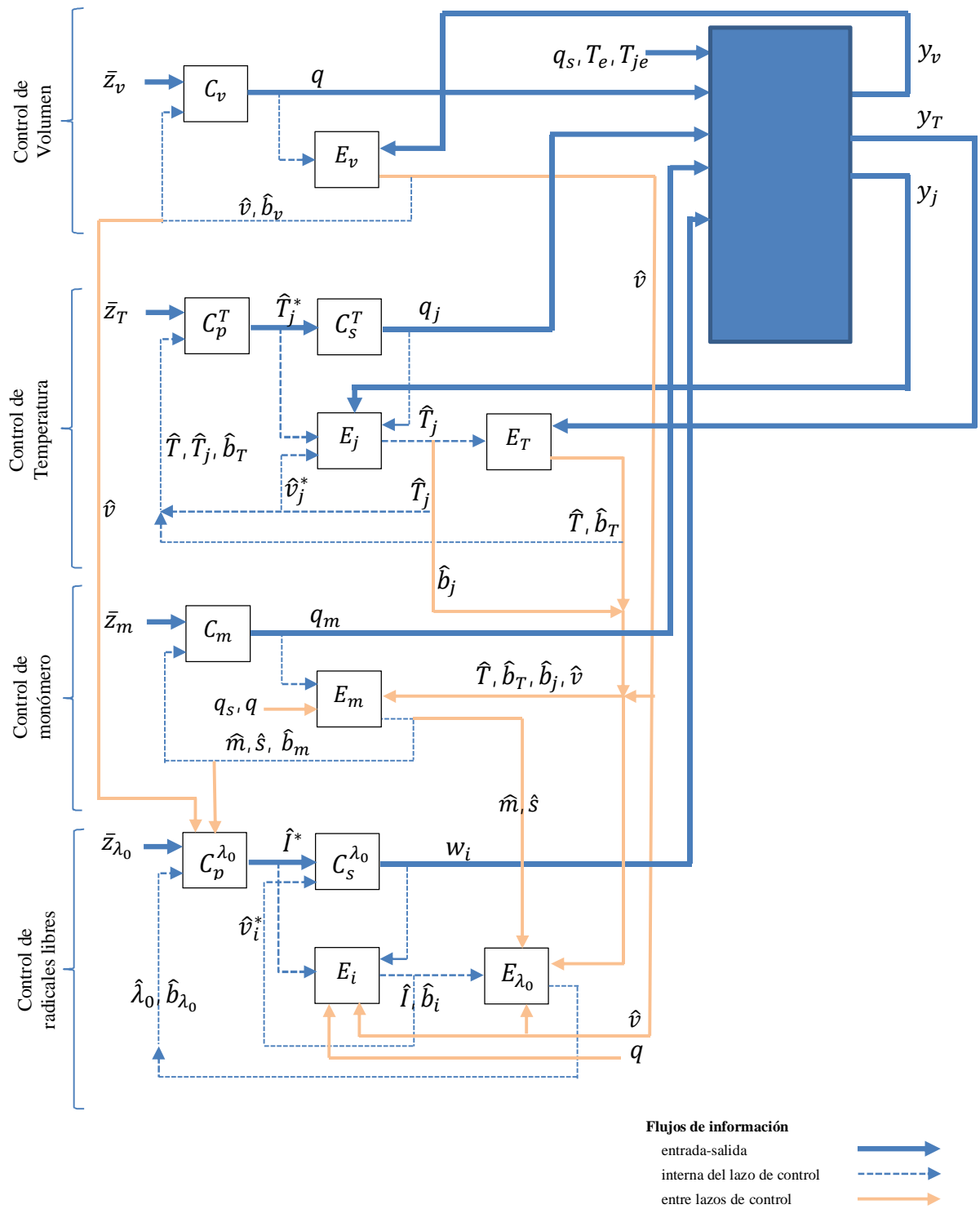


Figura 6.1. Reactor a lazo cerrado con control PI-Inventarios - Esquema convencional de control

### **6.3. Control relacionado para dosificación de iniciador**

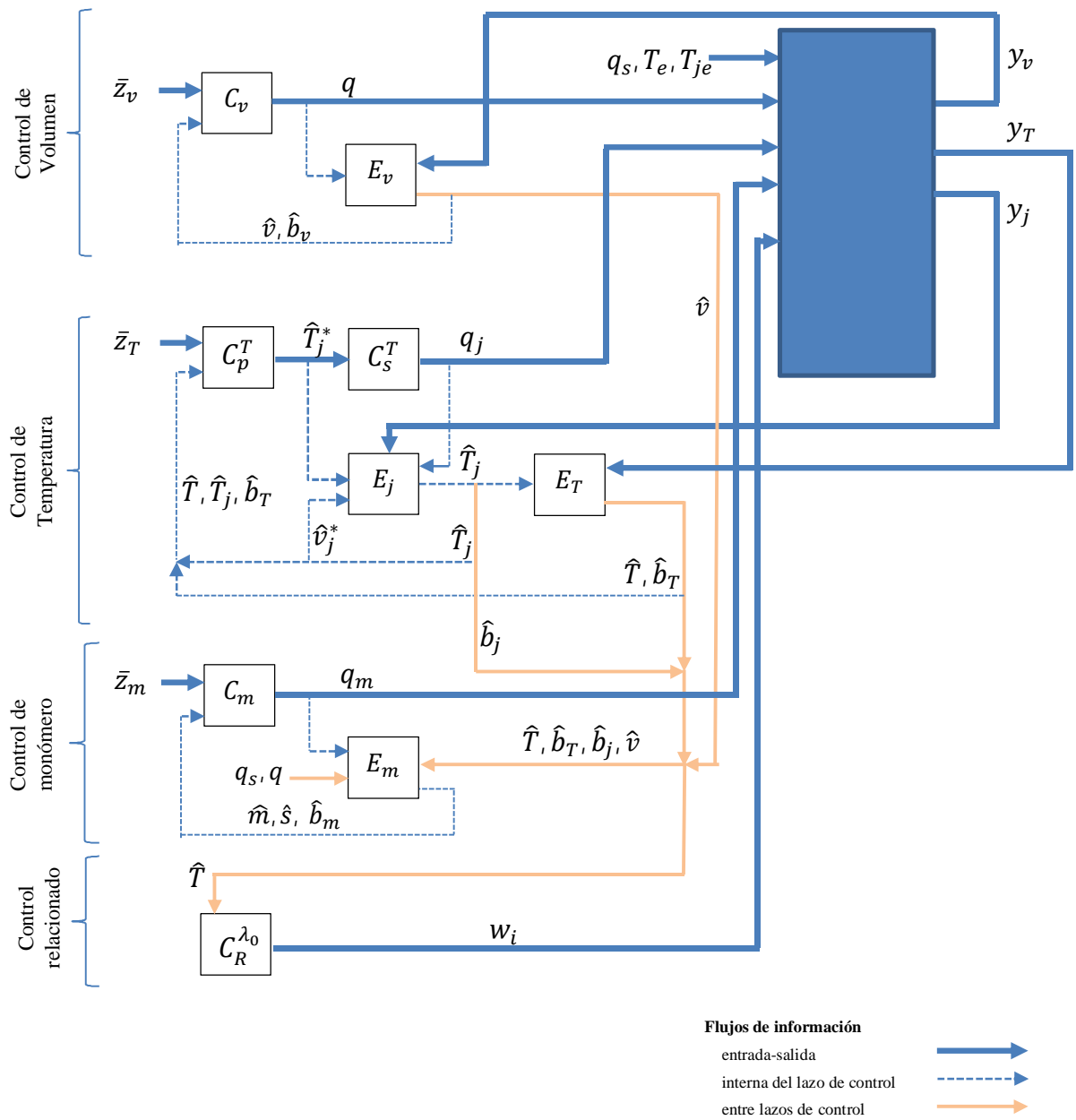
La dispersidad aumenta más durante la operación coordinada entre la temperatura y el iniciador debido a que se tiene un esfuerzo de control distribuido, sin embargo se tienen que considerar los costos implicados en la operación del iniciador y sobre todo la factibilidad del control del peso molecular ya que como se mencionó anteriormente las incertidumbres del modelo no permiten establecer si la oscilación va a ser robusta.

Motivados por el control relacionado utilizado en calderas u hornos en donde la relación aire/combustible es regulada para mantenerla en proporción estequiometria que permita la combustión del combustible, planteamos la misma metodología para regular mediante la medición de la temperatura tanto el intercambio de calor como la dosificación de iniciador de acuerdo a una relación específica que permite el aumento de la dispersidad sin utilizar un control retroalimentado para el iniciador.

El control relacionado es una estrategia de control de procesos en donde una variable es manipulada para mantenerla en una relación o proporción de otra (Schinsky, 2008).

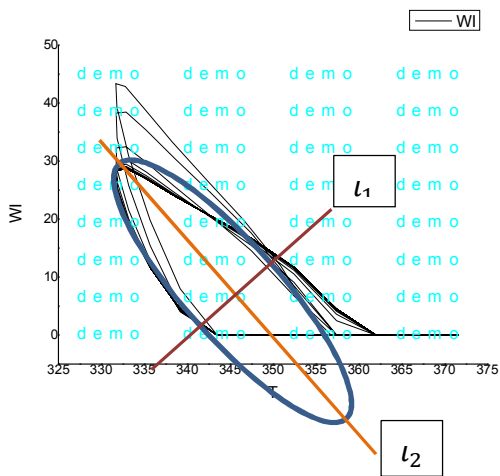
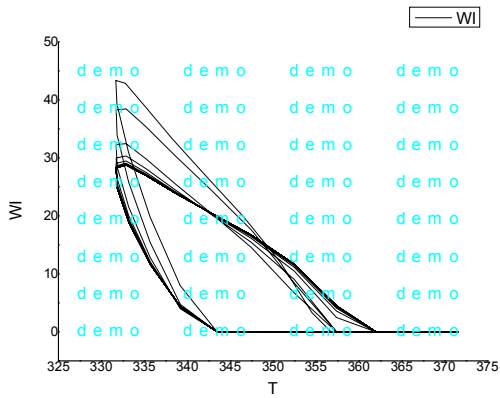
Se utiliza un control relacional que ajusta la dosificación de iniciador en base al valor de la temperatura utilizando una relación predefinida que aproxima la acción de control que se encuentra al utilizar un control no lineal ideal para mantener la concentración de radicales libres en un valor nominal.





**Figura 6.2.** Reactor a lazo cerrado con control PI-Inventarios y control relacionado para la dosificación de iniciador

A partir de la simulación con control ideal bajo los parámetros encontrados de periodo y amplitud óptimos se gráfica la dosificación de iniciador ( $w_i$ ) vs la temperatura ( $T$ ) resultando la siguiente gráfica.



En el ciclo límite Se encuentra una forma elíptica o semi-elíptica que se pueda aproximar con una forma analítica.

Se sabe que una forma elíptica tiene una forma cuadrática, por tanto se busca identificar en la gráfica al flujo de iniciador como el cuadrado de una constante con lo que se pueda encontrar la fórmula analítica de la relación.

$$\frac{x'^2}{a^2} + \frac{y'^2}{b^2} = 1$$

En donde  $x'$  y  $y'$  son las distancias entre un punto  $p$  sobre la elipse y los ejes trasladados  $t_1$  y  $t_2$

Una vez determinada la forma analítica podemos integrarla en el control relacionado de manera que la temperatura manipule al flujo de iniciador directamente. Es decir, con el valor de la temperatura podremos pre-calculamos la alimentación requerida del iniciador utilizando la fórmula del ciclo límite y así aumentar el valor de dispersidad con dos acciones de control coordinadas.

La determinación de la forma analítica se deja para un ejercicio posterior.

#### **6.4. Escalamiento del proceso**

Para escalar este procedimiento a nivel industrial primero se encuentra la amplitud de onda de temperatura del setpoint para diseñar la frecuencia y la relación entre temperatura del reactor y dosificación del iniciador. Este proceso es independiente del modelo a utilizar.

Utilizando una estrategia estándar de escalamiento se ajusta el control y proceso con datos en laboratorio con metodología experimental para después llevarla a una planta piloto y finalmente se escala a nivel industrial. Ya durante la operación normal se debe mantener un programa de re-calibración del modelo de la amplitud, periodo y de la curva que relaciona temperatura con dosificación de iniciador.

## **Capítulo 7**

## **Conclusiones**

En este capítulo se presentan las conclusiones de este trabajo enfocándose en el efecto de la operación periódica sobre la dispersidad.

## 7. Conclusiones

### 7.1. Operación periódica mediante alimentación pulsada de iniciador

Como se puede observar, a menos que el periodo de oscilación del reactor ( $\tau$ ) sea mayor a 5 veces el tiempo de vida media del iniciador ( $t_{1/2}$ ), no se presentarán condiciones de operación suficientemente diferenciadas para lograr un aumento de la dispersidad. Al mismo tiempo  $\tau$  debe ser suficientemente menor que el tiempo de residencia  $\theta_r$  para que el efluente del reactor presente oscilaciones amortiguadas. La primera restricción obligaría a trabajar a temperaturas cercanas al punto de ignición para lograr  $t_{1/2}$  suficientemente pequeños en comparación con el tiempo de residencia  $\theta_r$ , lo cual imposibilita la operación en el estado estacionario inestable que por razones de seguridad y productividad debe ser el punto de operación base. Así mismo la aplicabilidad industrial de este esquema de control se dificulta por ser a lazo abierto, ya que este no permite el rechazo de perturbaciones ni garantiza una operación segura considerando la inestabilidad del proceso. Otra desventaja de este esquema es que la alimentación pulsada del flujo de entrada de iniciador genera un control saturado implícitamente.

- (1) el periodo de oscilación del reactor debe ser por lo menos 5 veces el tiempo de vida media del iniciador para generar cambios significativos en el medio de reacción.
- (2)  $\tau$  debe ser suficientemente menor que  $\theta$  (tiempo de residencia) para que el efluente del reactor presente oscilaciones amortiguadas. La primera restricción obliga a trabajar a temperaturas altas para tener  $t_{1/2}$  pequeños, por lo que posiblemente la polimerización se lleve a cabo en masa y no en solución debido a la alta volatilidad del disolvente.

## **7.2. Operación periódica a mediante oscilación de la temperatura del reactor**

La operación periódica por variación de temperatura permite una manipulación del valor de dispersidad mucho más flexible que el esquema anterior, aunque está limitado por la capacidad de transferencia de calor del reactor. Dado que los cambios de temperatura son muy grandes, habrá que determinar la factibilidad de su aplicación industrial.

Otra ventaja sobre el esquema anterior es que la concentración de iniciador no puede ser medida (sólo se puede inferir a partir de la medición de otras variables). En cambio la temperatura del reactor y la temperatura de la camisa son medibles en todo momento y con bastante precisión.

Es necesario considerar que el coeficiente de transferencia de calor se abate drásticamente cuando la diferencia entre la temperatura del reactor y la temperatura de la camisa es demasiado grande disminuyendo así la capacidad de transferencia de calor del sistema.

## **7.3. Operación periódica con esquema combinado**

Los mejores resultados se obtienen al combinar el control de seguimiento de temperatura y un controlador que manipula el flujo de iniciador para mantener una concentración de radicales libres alrededor del valor nominal. Este esquema presenta un incremento sobre el esquema de control de seguimiento de temperatura aislado de aproximadamente 10% en el valor de dispersidad. Es necesario encontrar un esquema robusto ante errores de modelado principalmente en el control de radicales libres ya que estos no pueden ser determinados en línea confiablemente. Es por esto que se propone diseñar un control relacionado dirigido por la temperatura que dirija la transferencia de calor y simultáneamente la dosificación de iniciador a partir de los resultados encontrados con el control ideal de radicales libres.

## Apéndice A - Modelo y parámetros del reactor

**A.1 Cinética de polimerización** (Flory, 1953; Hamer *et al.*, 1981; Chiu *et al.*, 1983; Álvarez *et al.*, 1994)

### Tasas de reacción

Disociación de iniciador

$$r_i = E(T)I \quad := f_{r_i}(T, I)$$

Polimerización

$$r = k_p(T, v, m, I, s)\lambda_0(T, v, m, I, s)m \quad := f_r(T, v, m, I, s)$$

Generación de momentos cero

$$r_0 = c_d f_{r_i}(T, I) + \iota_t(T, v, m, I, s) f_r(T, v, m, I, s) \quad := f_0(T, v, m, I, s)$$

Generación de momentos dos

$$r_2 = \left\{ 1 + 2f_r(T, v, m, I, s) / [m_{w_m} f_0(T, v, m, I, s)] \right\} [f_r(T, v, m, I, s) / m_{w_m}] \quad := f_2(T, v, m, I, s)$$

$$c_d = 2f_d / m_{w_i}$$

### Constantes de Reacción

Disociación

$$E(T) = e^{a_d - b_d/T};$$

Propagación sin gel

$$k_{p_0}(T) = e^{a_p - b_p/T};$$

Terminación sin gel

$$k_{t_0}(T) = e^{a_t - b_t/T}$$



## Efecto Gel

Constante de propagación con gel

$$k_p(v, m, T, I, s) = k_{p_0}(T) / [1 + k_{p_0}(T)\theta_p(T)E_f(v, m, T, s)\lambda_0(v, m, T, I, s)]$$

Constante de terminación con gel

$$k_t(v, m, T, I, s) = k_{t_0}(T) / [1 + k_{t_0}(T)\theta_t(T)E_f(v, m, T, s)\lambda_0(v, m, T, I, s)]$$

Momento cero de cadenas vivas (sin efecto gel)

$$\lambda_0^*(v, T, I) = 2f_d f_{r_i}(T, I) / [(vm_{w_i})k_{t_0}(T)]$$

(intensidad del efecto gel)

$$\lambda_g(v, m, T, I, s) = f_d \theta_t(v, T, I) E_f(v, m, T, s) f_{r_i}(T, I) / (vm_{w_i})$$

Momento cero de cadenas vivas (con efecto gel)

$$\lambda_0(v, m, T, I, s) = [\lambda_0^*(v, T, I) + \lambda_g^2(v, m, T, I, s)]^{1/2} + \lambda_g(v, m, T, I, s)$$

Tiempo de propagación

$$\theta_p(T) = e^{-a_{\theta_p} + b_{\theta_p}/T};$$

Tiempo de terminación

$$\theta_t(T) = e^{-a_{\theta_t} + b_{\theta_t}I/(vm_{w_i}) + d_{\theta_t}/T}$$

## Volumen libre

$$E_f(v, m, T, s) = e^{-2.3[m/(v\rho_m) + s/(v\rho_s)]\{A(T) + B(T)[m/(v\rho_m) + s/(v\rho_s)]\}}$$

$$A(T) = a_A - b_A(1 - T/T_g) - c_A(1 - T/T_g)^2,$$

$$B(T) = a_B - b_B(1 - T/T_g)$$

$$\iota_t(T, m, s) = \kappa_m(T) + (s/m)\kappa_s(T);$$

$$\kappa_m(T) = (1/m_{w_m})e^{a_m - b_m/T};$$

$$\kappa_s(T) = (1/m_{w_s})e^{a_s - b_s/T};$$

## Capacidad de transferencia de calor y capacidad calorífica

$$c_m = \rho_m c_{p_m}; \quad c_s = \rho_s c_{p_s}; \quad c_j = \rho_j c_{p_j}$$

$$C = mc_{p_m} + sc_{p_s} + f_p(v, m, s)c_{p_p} \quad := f_C(v, m, s)$$

$$\rho = \rho_m [1 - \varepsilon_m m / (v\rho_m) - \varepsilon_s s / (v\rho_s)] / (1 - \varepsilon_m) \quad := f_\rho(v, m, s)$$

$$p = vf_p(v, m, s) - m - s \quad := f_p(v, m, s)$$

$$U = Af_h(T, T_j, v, m, s) \quad := f_U(T, T_j, v, m, s)$$

$$h = a_h(k/D)(LN\rho/\mu)^{b_h}(C\mu/k)^{c_h}(\mu/\mu_w)^{d_h} \quad := f_h(T, T_j, v, m, s)$$

$$\mu = a_\mu(T - 273.15)^{-b_\mu} E_f^{c_\mu}(T, v, m, s) \quad := f_\mu(T, v, m, s)$$

$$\mu_w = f_\mu(T_j, v, m, s)$$

## Apéndice B - Nomenclatura y valores de parámetros del reactor

<b>Parámetros cinéticos</b>		
<b>Constantes de reacción</b>		
$a_d$	Factor preexponencial de la velocidad de iniciación ( $\ln$ $l/min$ )	35.811324
$b_d$	Relación entre la energía de activación de la reacción de iniciación y la constante cinética de los gases ideales. ( $K$ )	14896.127
$f_{d_i}$	Eficiencia del Iniciador	0.52
$a_p$	Factor preexponencial de la velocidad de propagación sin gel ( $\ln$ $l/min$ )	18.39228
$b_p$	Relación entre la energía de activación de la reacción de propagación y la constante cinética de los gases ideales. ( $K$ )	2609.199
$a_t$	Factor preexponencial de la velocidad de terminación sin gel ( $\ln$ $l/min$ )	22.49482
$b_t$	Relación entre la energía de activación de la reacción de terminación y la constante cinética de los gases ideales. ( $K$ )	352.758
$a_m$	Factor preexponencial de la velocidad de transferencia a monómero ( $\ln$ $l/min$ )	8.396
$b_m$	Relación entre la energía de activación de la reacción de transferencia a monómero y la constante cinética de los gases ideales. ( $K$ )	6472.83131
$a_s$	Factor preexponencial de la velocidad de transferencia a disolvente ( $\ln$ $l/min$ )	5.664
$b_s$	Relación entre la energía de activación de la reacción de transferencia a disolvente y la constante cinética de los gases ideales. ( $K$ )	4570.25734
<b>Efecto gel</b>		
$a_{\theta_p}$	Parámetros para $\theta_p$	35.11094
$b_{\theta_p}$	Parámetros para $\theta_p$	13964
$a_{\theta_t}$	Parámetros para $\theta_t$	47.03
$b_{\theta_t}$	Parámetros para $\theta_t$	48.85

$c_{\theta_t}$	Parámetros para $\theta_t$	637.19
$d_{\theta_t}$	Parámetros para $\theta_t$	17956
$a_A$	Parámetros de la Función A	0.1678
$b_A$	Parámetros de la Función A	0
$c_A$	Parámetros de la Función A	1.23517
$a_B$	Parámetros de la Función B	0.03
$b_B$	Parámetros de la Función B	0
$T_g$	Temperatura de transición vítrea (K)	387.15
<b>Parámetros calorimétricos y transferencia de calor</b>		
$A$	Área de transferencia de calor	
$a_h$	Parámetros del coeficiente de transferencia de calor	0.74
$b_h$	Parámetros del coeficiente de transferencia de calor	2/3
$c_h$	Parámetros del coeficiente de transferencia de calor	1/3
$d_h$	Parámetros del coeficiente de transferencia de calor	0.14
$c_{p_m}$	Capacidad calorífica del monómero (cal/g °C)	
$c_{p_s}$	Capacidad calorífica del disolvente (cal/g °C)	
$c_{p_p}$	Capacidad calorífica del polímero (cal/g °C)	
$k$	Conductividad Térmica de la mezcla (cal/min L °C)	0.2768
$D$	Diametro del tanque (dm)	13
$L$	Diametro del agitador (dm)	7
$N$	Revoluciones por minuto de agitación	250
$\Delta_H$	Entalpia de Propagación (cal/mol)	13490.97
$a_\mu$	Parámetros para la viscosidad en volumen libre en función de la Temperatura	$2.484 \times 10^{29}$
$b_\mu$	Parámetros para la viscosidad en volumen libre en función de la Temperatura	9.6973
$c_\mu$	Parámetro para la viscosidad	1.99
<b>Parametros físicos</b>		
$m_{w_m}$	Peso molecular del monómero (g/mol)	100.11

$m_{wi}$	Peso molecular del iniciador ( $g/mol$ )	88.1
$m_{ws}$	Peso molecular del disolvente ( $g/mol$ )	164.21
$\rho_m$	Densidad del monómero ( $g/dm^3$ )	950
$\rho_s$	Densidad del disolvente ( $g/dm^3$ )	901
$\rho_p$	Densidad del polímero ( $g/dm^3$ )	1170
$\varepsilon_m$	Factor de contracción del monómero	0.188
$\varepsilon_s$	Factor de contracción del disolvente	0.23

<b>Variables</b>		
$x$	Vector de estados	
$\hat{x}_E$	Vector de estados medidos o inferidos	
$f$	Vector de dinámicas de estados	
$u$	Vector de entradas de control	
$\mu$	Vector de funciones de control	
$d$	Vector de perturbaciones	
$y$	Vector de salidas medidas	
$z$	Vector de salidas	
$C_y$	Mapa de salidas medidas	
$C_z$	Mapa de salidas reguladas	
$p_x$	Vector de parámetros	
$\hat{p}_E$	Vector de parámetros medidos o inferidos	
<b>Estados</b>		
$T$	Temperatura de Reactor ( $K$ )	
$T_j$	Temperatura de la Camisa ( $K$ )	
$v$	Volumen ( $L$ )	
$m$	Masa de monómero ( $kg$ )	
$M_n$	Peso Molecular Promedio en Número ( $kg/kmol$ )	
$I$	Masa de Iniciador ( $kg$ )	
$s$	Masa del Disolvente ( $kg$ )	

$\mu_2$	Momento Dos de la <i>MWD</i> ( <i>kg</i> )	
$t$	Tiempo ( <i>min</i> )	
<b>Entradas</b>		
$T_e$	Temperatura del flujo de entrada al reactor ( <i>K</i> )	
$T_{je}$	Temperatura del flujo de entrada a la camisa ( <i>K</i> )	
$q$	Flujo de salida ( <i>L/min</i> )	
$q_s$	Flujo de entrada del disolvente ( <i>L/min</i> )	
$q_j$	Flujo de entrada de la camisa ( <i>L/min</i> )	
$q_m$	Flujo de entrada del monómero ( <i>L/min</i> )	
$w_i$	Flujo de alimentación de iniciador ( <i>kg/min</i> )	
<b>Variables cinéticas - Tasas de reacción</b>		
$E$	Constante de iniciación ( <i>l/min</i> )	
$\kappa_m$	Constante de transferencia a monómero ( <i>mol/L min</i> )	
$\kappa_s$	Constante de transferencia a disolvente ( <i>mol/L min</i> )	
$k_{p_0}$	Tasa de propagación sin gel ( <i>l/min</i> )	
$k_{t_0}$	Tasa de terminación sin gel ( <i>l/min</i> )	
$\lambda_0^*$	Momento cero de cadenas vivas ( <i>mol/L</i> )	
$r$	Tasa de polimerización ( <i>mol/L min</i> )	
$r_0$	Tasa de momento cero ( <i>mol/L min</i> )	
$r_i$	Tasa de disociación de iniciador ( <i>mol/L min</i> )	
$r_2$	Tasa de momento dos ( <i>mol/L min</i> )	
$Q$	Dispersidad	
<b>Variables cinéticas - Efecto gel</b>		
$A$	Función <i>A</i> del Efecto Gel	
$B$	Función <i>B</i> del Efecto Gel	
$E_f$	Volumen libre a la temperatura del reactor	
$k_p$	Tasa de propagación con gel ( <i>l/min</i> )	
$k_t$	Tasa de terminación con gel ( <i>l/min</i> )	

$\lambda_0$	Momento cero de cadenas vivas ( <i>mol/L</i> )	
$\lambda_g$	Intensidad del efecto gel en el momento cero de cadenas vivas ( <i>mol/L</i> )	
$\theta_p$	Tiempo característico de propagación del monómero ( <i>min</i> )	
$\theta_t$	Tiempo característico de terminación ( <i>min</i> )	
<b>Variables físicas</b>		
$\rho$	Densidad de la mezcla reaccionante ( <i>g/L</i> )	
$p$	Masa de polímero en el reactor ( <i>kg</i> )	
<b>Variables calorimétricas y transferencia de calor</b>		
$C$	Capacidad calorífica de la mezcla ( <i>cal/g K</i> )	
$h$	Coefficiente de transferencia de calor ( <i>cal/m<sup>2</sup> min K</i> )	
$Pr$	Número de Prandtl	
$Re$	Número de Reynolds	
$U$	Coefficiente de Transferencia de Calor	
$\mu$	Viscosidad de la mezcla polimérica en el reactor ( <i>g/cm min</i> )	
$\mu_w$	Viscosidad de la mezcla polimérica en la pared del reactor ( <i>g/cm min</i> )	
<b>Abreviaciones</b>		
$CSTR$	Reactor de Tanque Continuamente Agitado (Continuous Stirred Tank Reactor)	
$IS$	Entrada – Estado (Input-State)	
$MWD$	Distribución de Pesos Moleculares (Molecular Weight Distribution)	
$SISO$	Una Entrada – Una Salida (Single Input – Single Output)	

## Apendice C - Bibliografía

Achilias, D. S.; Kiparissides, C., Development of a general mathematical framework for modeling diffusion-controlled free-radical polymerization, *Macromolecules*. **1992**, 25, 3739-3750

Alvarez, J., Output-Feedback Control of Nonlinear Plants. *AIChE J.* **1996**, 42, 2540.

Álvarez, J.; Álvarez, J.; González, E., Global Nonlinear Control of a Continuous Stirred Tank Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, 44, 5, 1147-1160.

Álvarez, J.; Castellanos-Sahagún, E.; Fernández, C.; Aguirre, S., Joint Operation and Control Design of Binary Batch Distillation Columns, *Proceedings of the BatchPro Symposium*, Poros, Greece, **2004a**; p. 211.

Alvarez, J.; González, P., Constructive Control of Continuous Polymer Reactors. *J. Proc. Cont.* **2007**, 17, 463.

Alvarez, J.; González, P., Constructive Molecular Weight Control of Continuous Homopolymer Reactors. *I&EC Research*. **2008**, 47 (24), 9971-9982.

Alvarez, J.; Suárez, R.; Sánchez, A., Nonlinear Decoupling Control of Free Radical Polymerization Continuous Stirred Tank Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 3341.

Alvarez, J.; Suárez, R.; Sánchez, A., Semiglobal Nonlinear Control Based on Complete Input-Output Linearization and its Application to the Start-up of a Continuous Polymerization Reactor. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, 49, 3617.

Alvarez, J.; Zaldo, F.; Oaxaca G., Towards a Joint Process and Control Design Framework for Batch Processes: Application to Semibatch Polymer Reactors. In: *The Integration of Process Design and Control*; Seferlis, P., Georgiadis, M. C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2004b**.

Aris, R., Chemical Reactors and some Bifurcation Phenomena. In: *Bifurcation Theory and Applications in Scientific Disciplines (Annals of the New York Academy of Sciences, V. 316)*; Gurel, O., Rössler, O. E., Eds.; NY Academy of Sciences: New York, USA, **1979**.

Bailey, J. E., Influence of Mixing on the Performance of Periodic Chemical Reactors, *AIChE Journal*, **1974**, 20, 1, 74-81.

Baillagou, P. E. y Soong, D. S., Mayor Factor Contributing to the Nonlinear Kinetics of Free-Radical Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **1985**, 40, 1, 75-80

Balke, S. T. y Hamielec, A. E., Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17, 905-949



- Bequette, B. W., Nonlinear Control of Chemical Process: A Review,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1391
- Billmeyer, F. W., *Textbook of Polymer Science*; 2a. Ed. Wiley-Interscience: New York, **1970**
- Bondy, F.; Lippa, S., Heat Transfer in Agitated Vessels. *Chem. Eng.*, **1983** (April 4), 62.
- Chiu, W. Y.; Carratt, G. M.; Soong, D. S., A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*. **1983**, 16, 348.
- Claybaugh, B. E.; Griffin, J.R.; Watson, A. T., Process for Broadening the Molecular Weight Distribution in Polymers, *U. S. Patent No. 3 472 829* (Oct 14, **1969**)
- Congalidis, J. P.; Richards, J. R., Process Control of Polymerization Reactors: an Industrial Perspective. *Polym. React. Eng.* **1998**, 6, 71.
- Daoutidis, P.; Soroush, M.; Kravaris, C., Feedforward/Feedback Control of Multivariable Nonlinear Processes. *AIChE J.* **1990**, 36, 1471.
- Dotson, N. A.; Galván, R.; Laurence, R. L.; Tirrell, M., *Polymerization Process Modeling*; VCH Publishers: New York, **1996**.
- Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: New York, **1953**.
- Friis, N., Hamielec, A.E, 1976, *ACS Symp. Series*, 3, pag. 82.
- Fujita, H.; Kishimoto, A; Matsumoto, K.; Concentration and Temperature Dependence of Diffusion Coefficients for Systems Polymethyl Acrylate and n-Alkyl Acetates, *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, 424-437
- Fujita H.; Kishimoto A., Interpretation of viscosity data for concentrated polymer solutions. *J. of Chem. Physics*. **1961**, 34, 2, 393–398.
- González, P., Control de Reactores de Homopolimerización en Solución. Tesis de Doctorado en Ing. Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D. F. (**2008**)
- González, P.; Alvarez, J., Combined Proportional/Integral-inventory Control of Solution Homopolymerization Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005a**, 44, 7147.
- González, P.; Alvarez, J., MW Control of Continuous Polymer Reactors. *Proc. of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Dynamics and Control of Process Systems (DYCOPS 2007)*. Cancún, México, June 6-8, **2007**, III, 61.
- González, P.; Alvarez, J., Nonlinear Control of Continuous Polymer Reactors via Passivation. *Proc. of the 16th IFAC World Congress*. Prague, Czech Republic, July 4-8, **2005b**.

Hamer, J. W.; Akramov, T. A.; Ray, W. H., The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - II. Nonisothermal Solution Homopolymerization and Copolymerization in a CSTR. *Chem. Eng. Sci.* **1981**, *36*, 1897.

Henderson, L. S., Stability Analysis of Polymerization in Continuous, Stirred-Tank Reactors. *Chem. Eng. Prog.* **1987**, (3), 42.

Henderson, L. S.; Cornejo, R. A., Temperature Control of Continuous, Bulk Polymerization Reactors and the Influence of Viscosity, *AIChE Annual Meeting*, New York, **1987**, November 29f.

Hirschorn, R. M., Invertibility of Multivariable Nonlinear Control Systems. *IEEE Trans. Autom. Cont.*, **1979**, *24*, 855.

Horn, F. J. M.; Lin, R. C., Periodic Processes: A Variational Approach, *I&EC Proc. Design and Dev.*, **1967**, *6*, *1*, 21-30.

IMSL, Manual, **1985**

Isidori, A. *Nonlinear Control Systems (3rd ed.)*; Springer-Verlag: New York, **1995**.

Isidori, A. *Nonlinear Control Systems II*; Springer-Verlag: London, **1999**.

Kenat, A. T.; Kermode, R. I.; Rosen, S. L., Dynamics of a Continuous Stirred-Tank Polymerization Reactor, *I&E Proc. Desgn. Dev.*, **1967**, *6*, *3*, 363-370

Konopnicki, D.; Kuester, J. L., Forced Oscillations in a non-isothermal continuous isothermal reactor, *J. Macromol. Sc. Chem.*, **1974**, *A8(5)*, 887-908.

Laurence, R. L.; Vasudevan, G., Performance of a Polymerization Reactor in Periodic Operation, *I&EC Proc. Dev.*, **1968**, *7*, *3*, 427-433

Lee, C. K.; Bailey, J.E., Influence of Mixing on the Performance of Periodic Chemical Reactors, *AIChE Journal*, **1974**, *20*, *1*, 74-81

Louie, Brian M.; Carrat, Gegory M.; Soong, David. S., Modeling the Free Radical Solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate;, *Journal of Applied Polymer Science*, **1985**, *30*, 3985-4012

Matsubara, M.; Nishimura, Y.; Watanabe, N.; Onogi, K., Relay Feedback Periodic Control of Plate Columns, *Chem. Eng. Sci.*, **1982**, *37*, *5*, 753-758.

Meira, G. R.; Johnson, A.F., Molecular Weight Distribution Control in Continuous 'Living' Polymerizations Through Periodic Operation of Monomer Feed, *Polym. Eng. Sc.*, **1981**, *21*, *7*, 415-423.

Meira, G. y Silveston, P., *Polymerization under Modulation – Periodic Operation of Reactors (1<sup>st</sup> ed.)*; Elsevier: Oxford, **2013**.

- Odian, G., *Principles of Polymerization (3rd. ed.)*; John Wiley & Sons: New York, **1991**.
- Padilla, S.; Alvarez, J., Control of Continuous Copolymerization Reactors. *AIChE J.* **1997**, *43*, 448.
- Perlmutter, D. D., *Stability of Chemical Reactors*; Prentice-Hall: New Jersey, **1972**.
- Ray, W. H., Periodic Operation of Polymerization Reactors, *I&E Proc. Desgn. Dev.*, **1968**, *7*, 3, 422-426.
- Sánchez, A., Control regulatorio y seguimiento de trayectorias en un Reactor continuo agitado de polimerización, Tesis de Maestría en Ing. Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D. F. (**1989**)
- Schork, F.J.; Deshpande, P.B.; Leffew, K.W., *Control of Polymerization Reactors*; Marcel-Dekker: New York, **1993**.
- Seferlis, P., Georgiadis, M. C. (Editors), *The Integration of Process Design and Control*; Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2004b**.
- Shinskey, F. G., *Process Control Systems (3rd ed.)*; McGraw-Hill: New York, **1988**.
- Shu, X., Rigopoulos, K y Cinar, A., Vibrational Control of an Exothermic CSTR: Productivity Improvement By Multiple Input Oscillations, *IEEE Trans. Autom. Contl.*, **1989**, *34*, 2, 193-196
- Silveston, P y Hudgins, R., *Periodic Operation of Reactors (1<sup>st</sup> ed.)*; Elsevier: Oxford, **2013**.
- Soroush, M.; Kravaris, C., Multivariable Nonlinear Control of a Continuous Polymerization Reactor: an Experimental Study. *AIChE J.* **1993**, *39*, 1920.
- Spitz J. J.; Laurence, R. L.; Chappellear, D. C., An Experimental Study of a Polymerization Reactor in Periodic Operation, *AIChE Symp. Ser.*, **1976**, *160*, 72, 86-101.
- Stephanopoulos, G., *Chemical Process Control*; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ., **1984**.
- Tulig, T. J.; Tirrell, M., On the Onset of the Trommsdorff Effect. *Macromolecules.* **1982**, *15*, 459.
- Vargas, F.J., Control no Lineal de la Distribución de los Pesos Moleculares en un Reactor Continuo Agitado de Polimerización. Tesis de Maestría en Ing. Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D. F. (**1991**).
- Vivlado-Lima, E.; Hamielec, A.E.; Wood, P.E., Auto-acceleration effect in free radical polymerization, *Polymer Reaction Engineering*, **1994**, *2*, 17-85.
- Yu, F. C. L., Periodic operation at a non isothermal polymerization reactor, Master's Thesis, University of Massachusetts (**1969**).