

**ESTIMACIÓN DE ESTADOS DE UN REACTOR DE
POLIMERIZACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)
P R E S E N T A**

I.Q. SANDRA PÉREZ CORREA



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**

OCTUBRE DE 2003

Asesor:

Dr. Jesús Álvarez Calderón

Co-asesora:

Dra. Isabel Sáenz de Buruaga Y.

Sinodales:

Presidente: Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Secretario: Dr. Jesús Álvarez Calderón

Vocal: Dr. Basilio del Muro Cuéllar

Este trabajo de investigación de maestría se desarrolló mediante el apoyo de una Beca – Crédito del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT: 157353/164701), y de una Beca – Galardón del Centro de Investigación en Polímeros (CIP).

Dedico esta tesis a mi esposo y mejor amigo
M. en C. Pablo González Cervantes

Gracias por

tu amor

y por creer en mí

TE AMO Boro

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor:

Dr. Jesús Álvarez Calderón

Por su apoyo, paciencia e invaluable aportación a este trabajo de investigación. Gracias por todo.

A mi co-asesora:

Dra. Isabel Sáenz de Buruaga

Por su motivación, paciencia y su valiosa aportación a este trabajo de investigación. Gracias Eli.

A mi mamá:

Ana Correa León

Por enseñarme la lucha constante de salir adelante. Siempre tendré presente su amor. Gracias de todo corazón má.

A mi mejor amiga:

Dra. Gretchen Lapidus Lavine

Por su amistad, sus palabras de aliento, y ayuda incondicional. Gracias por estar cuando más lo necesito Gretchen.

A mis amigos de la maestría:

Elizabeth Bonilla Blancas, Gerardo Rodríguez Avendaño y Nora Tafoya Medina

Por su amistad, y las horas de estudio compartidas en los primeros trimestres de la maestría. Gracias Líz, Nora y Gera.

En especial, gracias a Dios porque sé que siempre está presente en mi vida

INDICE

RESUMEN	6
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. EL PROBLEMA DE MONITOREO Y CONTROL DE LOS REACTORES DE POLIMERIZACIÓN ALQUIDÁLICOS	8
1.2. ANTECEDENTES	10
1.3. OBJETIVOS	12
<i>Objetivo general</i>	12
<i>Objetivo principal</i>	13
1.4. PUNTOS TECNOLÓGICOS DE PARTIDA	13
CAPÍTULO 2. REACTOR DE POLIMERIZACIÓN Y PROBLEMA DE ESTIMACIÓN	16
2.1. POLIMERIZACIÓN DE RESINAS ALQUIDÁLICAS	17
2.2. OPERACIÓN	18
2.3. MODELO DEL REACTOR DE ALQUIDALES	20
2.3.1. <i>Modelo reo-cinético</i>	21
2.3.2. <i>Modelo de la dinámica de la viscosidad fría</i>	22
2.3.3. <i>Modelo de transporte de calor (mapa de medición h)</i>	23
2.4. PROBLEMA DE ESTIMACIÓN	27
2.5. CONCLUSIONES	28
CAPÍTULO 3. ESTIMACIÓN NO LINEAL	30
3.1. ESTIMACIÓN GEOMÉTRICA NO LINEAL	31
3.1.1. <i>Problema de estimación</i>	31
3.1.2. <i>Observabilidad</i>	32
3.1.3. <i>Estimador no lineal</i>	34
3.1.4. <i>Sintonización</i>	34
3.2. MODELO DE ESTIMACIÓN	35
3.3. VERIFICACIÓN DE LA PROPIEDAD DE OBSERVABILIDAD	37
3.4. CONCLUSIONES	39
CAPÍTULO 4. DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL INSTRUMENTO ESTIMADOR	40
4.1. SISTEMA EXPERIMENTAL (DISEÑO DEL HARDWARE)	41
4.2. CONDICIONES DE MEZCLADO	41
4.3. AJUSTE DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO	43
4.3.1. <i>Ajuste del modelo reo-cinético</i>	44
4.3.2. <i>Ajuste del modelo de transporte de calor</i>	44
4.4. ESTIMADOR DE ESTADOS NO LINEAL (DISEÑO DEL SOFTWARE)	46
4.5. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL INSTRUMENTO ESTIMADOR	48
4.6. CONCLUSIONES	56
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	58
5.1. CONCLUSIONES GENERALES Y APORTACIONES DEL TRABAJO	59
5.2. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO A FUTURO	59
REFERENCIAS	61
APÉNDICE A. MATRIZ DEL ESTIMADOR NO LINEAL	65
APÉNDICE B. MODELO DEL REACTOR DE ALQUIDALES	66
APÉNDICE C. DATOS UTILIZADOS EN EL MODELO DEL REACTOR DE ALQUIDALES	73
APÉNDICE D. MATRIZ DE OBSERVABILIDAD	75
APÉNDICE E. AJUSTES DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO DE TRANSPORTE DE CALOR	85

RESUMEN

En la industria, el monitoreo y control del proceso de polimerización de resinas alquidáticas han adquirido importancia debido a su impacto económico y a la necesidad de condiciones seguras de operación en este tipo de reactores.

En la operación industrial de reactores de polimerización de alquidales, la evolución del proceso se monitorea midiendo la acidez y viscosidad de muestras obtenidas del reactor. Por otro lado, la síntesis se detiene en la producción máxima permitida por el punto de gelación del producto frío. En este trabajo, se diseña y se prueba experimentalmente un instrumento estimador que infiere la viscosidad fría y la conversión de grupos ácidos con base en la medición continua de la tasa de calor intercambiado entre un recipiente agitado continuo (comunicado con el reactor) y un serpentín de enfriamiento. La identificación de la propiedad de observabilidad variante en tiempo conduce al diseño del equipo de intercambio de calor y al correspondiente estimador geométrico no lineal. El instrumento estimador resultante se prueba con datos experimentales obtenidos de una serie de corridas preliminares dadas de una planta piloto; de la comparación de los datos estimados y experimentales, se identifican las capacidades y limitaciones del método así como las condiciones de calibración de modelos y de implementación bajo las cuales se puede rediseñar el sistema de intercambio de calor propuesto.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los problemas de monitoreo y control de los reactores de polimerización de resinas alquídicas que se tienen actualmente en la industria. Asimismo se presenta una revisión bibliográfica que permite justificar y motivar el alcance de este proyecto de investigación, y por último se definen los objetivos principales y la aportación de esta tesis.

1.1. El problema de monitoreo y control de los reactores de polimerización alquidálicos

En general, el monitoreo y control de los reactores de polimerización son dos aspectos de gran aplicación en la industria química debido a que en éstos se obtienen diversos productos de importancia comercial. En estos reactores se busca garantizar una velocidad óptima de producción, con la obtención de un producto dentro de las especificaciones y la seguridad en la operación (Wu, 1985; Hammouri et. al, 1999; McKenna et. al., 2000). Además, estos reactores tienen un comportamiento altamente no lineal debido a los fenómenos que se presentan (eliminación de calor, incremento de la viscosidad, etc.) y que ocasionan la complejidad de las interacciones entre fenómenos fisicoquímicos, la cinética de la reacción y aspectos de diseño.

En este trabajo, se estudió un caso particular de estos reactores de polimerización, que es la polimerización por resinas alquidálicas (o alquidales). Estas resinas son poliésteres modificados de aceite que tienen una alta demanda como resinas de recubrimientos debido a su bajo costo de producción y a sus diversas propiedades (durabilidad, retención del color, adherencia, brillo, etc.). Las resinas alquidálicas sobrepasan significativamente a otros recubrimientos sintéticos en el mercado abarcando aproximadamente la mitad de las resinas empleadas en la industria de recubrimientos (Monsanto, 1952; Patton, 1962). La producción industrial de este tipo de resinas no ha presentado un cambio significativo, pero se observa que las condiciones actuales del mercado y las aplicaciones de estos productos lo requieren (González, 2001). Con respecto al procesamiento de estas resinas, González (2001) muestra un amplio estudio de la operación de reactores de polimerización de resinas alquidálicas. Este estudio presenta una metodología para abordar los problemas de operación y control de estos reactores.

En los reactores de polimerización de resinas alquidálicas, la producción y la calidad del producto se monitorean y controlan periódicamente mediante las mediciones retardadas (aproximadamente de 15 a 30 minutos de retraso) del número ácido [proporciona un indicio de qué tan completa está la reacción (conversión)] y la viscosidad (da un indicio del tamaño y de la complejidad de los polímeros alquidálicos que se están formando) (Patton, 1962), por lo que este monitoreo no garantiza un control apropiado de la reacción. Estas mediciones son empleadas por el operador para corregir la operación batch mediante la adición de reactivos o manipulación de la tasa de

calor intercambiado. A su vez, sirven para decidir cuándo parar el reactor para obtener una conversión máxima que debe estar debajo de su valor crítico asociado al punto gel del producto polimérico frío. La decisión clave para que se pare el reactor requiere de una predicción a futuro de la viscosidad.

El problema más importante que se puede presentar en el procesamiento de las resinas alquidáticas, si no se tiene un buen control, es que se alcance el punto gel (donde se presentan un gran número de ramificaciones de las moléculas; Aigbodion y Okieimen, 1996) que tiene como características una alta viscosidad y posible solidificación del alquidal (Patton, 1962; López et. al., 2000). El monitoreo de estos reactores ha sido abordado por Händel, (1996) que utilizó un viscosímetro y mediciones continuas en línea de viscosidad fría para mejorar el monitoreo y el esquema de control vía un circuito de reflujo continuo de enfriamiento de la muestra. Sin embargo, el inconveniente de este sistema de monitoreo son los costos de inversión y mantenimiento asociados a la operación *in situ* del viscosímetro.

Otro de los problemas en el procesamiento de estas resinas es que no existen modelos cinéticos que sigan el curso completo de la reacción debido a la complejidad de las materias primas y al mecanismo de reacción. Además, las técnicas estándares de estimación (observador Luenberger basado en el modelo y filtro de Kalman extendido no lineal) no pueden ser aplicadas directamente a los reactores alquidáticos debido a que estas técnicas han sido desarrolladas para procesos continuos. Para abordar este problema López et. al. (2000) diseñaron un estimador geométrico (de tercer orden) en base a un modelo cinético incierto aumentado con un parámetro observable (o ajustable) y mediciones discretas retardadas de viscosidad fría. Este estudio fue probado experimentalmente, y estableció la factibilidad de usar un observador basado en el modelo para producir estimados en tiempo presente y predicciones a futuro de la viscosidad fría y la conversión de grupos ácidos. En este trabajo se recomienda el desarrollo de sensores inteligentes basados en mediciones indirectas de la viscosidad fría para mejorar el esquema de estimación.

Los modelos cinéticos que se han empleado en los estudios de alquidales son modelos de segundo y tercer orden (simples y fenomenológicos/semiempíricos) propuestos por Flory (1953), Aigbodion y Okeimen (1996) y Lin y Hsieh (1977). Una forma de reducir el modelado cinético

incierto es el empleo de la técnica de estimación calorimétrica (MacGregor, 1986; Moritz, 1989; Schuler y Schmidt, 1992, 1993), la cual ha sido utilizada ampliamente para estimar y controlar variables en reactores de polimerización en emulsión y solución (McKenna, et. al, 1996; Sáenz de Buruaga et. al, 1997; Othman et. al, 1999; McKenna et. al 2000; Zaldo et. al, 2003; Zeaiter et. al., 2002). Esta técnica infiere estados del reactor (calor generado y calor intercambiado) a partir de balances de materia y energía en conjunción con mediciones de temperatura y flujos (Moritz, 1989; Schuler y Schmidt, 1992, 1993).

1.2. Antecedentes

En la actualidad, la industria tiende hacia la adopción de tecnologías avanzadas de automatización (ya sea monitoreo y/o control). Su aplicación a los reactores de polimerización ha sido atrasado debido a diversos factores (falta de instrumentos en línea robustos y confiables, insuficiente entendimiento de la dinámica del proceso, alta sensibilidad a cambios en condiciones de operación, parámetros del proceso, etc.) (Schmidt y Reichert, 1988; Mankar, 1998; López, 2000; Zeaiter, 2002).

En la implementación de estrategias de monitoreo y control se tiene que considerar un problema importante: *la disponibilidad de mediciones en línea de las propiedades del polímero*. Por otro lado, la selección de las mediciones no es trivial ya que depende de la propiedad de observabilidad/detectabilidad de la planta (López, 2000). Tal propiedad es una relación entre las mediciones disponibles y los estados del modelo. Las principales limitaciones de la selección de mediciones son los tiempos largos de análisis de las muestras, alto costo en inversión y mantenimiento del instrumento de medición, escasez de instrumentos o sensores sofisticados y confiables, errores de medición, etc. (Mankar, 1998; López, 2000). Por lo anterior, el enfoque principal está en diseñar estimadores que permitan inferir propiedades no medibles en tiempo real (como son concentración, distribución de pesos moleculares, etc.) empleando un modelo dinámico del proceso en combinación con mediciones disponibles en línea (de preferencia, continuas, instantáneas y de bajo costo).

La inferencia de los estados y de las variables de calidad es un problema importante en la ingeniería de reactores de polimerización, que tiene fuertes implicaciones en: *detección de fallas, escalamiento, diseño de estrategias de operación, optimización del proceso, el desarrollo de sensores inteligentes, etc.* (Moritz, 1989; Mankar et. al, 1998; López, 2000; McKenna et. al, 2000).

Por otro lado, los errores paramétricos o funcionales en el modelado cinético o de transporte de calor (particularmente en la velocidad de polimerización o en el coeficiente de transferencia de calor) pueden afectar el desempeño del estimador y el control (Alvarez y López, 1999; López, 2000). Una manera de mejorar el desempeño robusto (tolerancia a los errores paramétricos y de modelo) del estimador y el control no lineal es el empleo de la técnica calorimétrica (Schuler y Schmidt, 1992), con la cual se reduce el modelado que puede contener dichos errores. En particular, en el trabajo de Zaldo et. al. (2003) diseñaron e implementaron un estimador calorimétrico para inferir la conversión, la tasa de calor generado y el coeficiente de intercambio de calor a partir de mediciones de temperatura y flujo (mediciones continuas e instantáneas), mostrando la factibilidad de emplear esta técnica en la inferencia de estados y variables de interés en reactores de semilote.

A su vez, el Filtro de Kalman Extendido (FEK) (MacGregor, 1986; Schuler y Schmidt, 1992, entre otros) es la técnica de estimación más empleada en ingeniería química, cuyo diseño es simple pero carece de criterios de convergencia y procedimientos sistemáticos de sintonización. El esquema de estimación geométrica no lineal presenta muchos beneficios con respecto al esquema anterior por sus características siguientes: (1) construcción sistemática, (2) diseño de criterio de convergencia, (3) técnica de sintonización simple, sistemática, y con interpretación física, y (4) estructura de estimabilidad (i.e. grado de observabilidad y partición de los estados innovados – no innovados) (Alvarez y López, 1999; González, 2000).

Los problemas anteriores motivan y justifican el desarrollo de esquemas de estimación y control no lineales robustos para reactores batch de polimerización de resinas alquidálicas. Por lo anterior, en este proyecto de investigación se estudió el problema de diseño y validación experimental (con datos existentes) de un dispositivo de intercambio de calor para inferir la

viscosidad fría y la conversión de grupos ácidos en un reactor de resinas alquidálicas. La propiedad de observabilidad no lineal variante en tiempo se identificó, produciendo el diseño del dispositivo de intercambio de calor y la construcción del correspondiente estimador no lineal con criterio de convergencia acoplado a un esquema de sintonización simple. En la construcción de este estimador, se empleó la metodología desarrollada por Zaldo et. al. (2003) para la estimación calorimétrica.

1.3. Objetivos

Los objetivos de este proyecto de investigación son los siguientes:

Objetivo general

Diseñar un instrumento estimador (Software Sensor) que infiera la viscosidad fría y conversión de grupos ácidos para un reactor de resinas alquidálicas, basándose en un(a):

- Diseño del sistema de intercambio de calor (dimensiones, flujos, tiempos de residencia en el recipiente y el serpentín).
- Diseño de un estimador calorimétrico no lineal (versión geométrica) de viscosidad fría y conversión de grupos ácidos de una resina alquidálica, basado en: (i) mediciones calorimétricas (flujos y temperaturas) continuas en línea del sistema de intercambio de calor, (ii) en un modelo de transporte de calor con perfil de temperaturas promedio del sistema de intercambio de calor, y (iii) en una calibración a priori y ocasional de una correlación tipo volumen libre entre viscosidad, temperatura y conversión.
- Evaluación de la capacidad y las limitaciones del modelo de transporte de calor empleado en el diseño del estimador calorimétrico.
- Evaluación del funcionamiento del esquema con un dispositivo de intercambio de calor y un conjunto de corridas experimentales preliminares dadas, explicando el funcionamiento y desempeño, proponiendo ideas para llevarlo a la etapa de implementación industrial.

en la idea de que en este proyecto de investigación se profundizará en el entendimiento y modelamiento del sistema de intercambio de calor.

Objetivo principal

Realizar un desarrollo tecnológico para abordar la primera fase de un estudio de estimación, incluyendo el modelo basado primordialmente en primeros principios como sea posible.

La metodología seguida para desarrollar este trabajo de investigación, fue la siguiente:

- (1) A partir de un procedimiento estándar de balances de materia y energía, se estableció un modelo para la descripción del proceso. El sistema considerado fue un reactor en lote, donde se verifica una reacción de polimerización de resinas alquidáticas, recipiente de muestreo y un serpentín. Asimismo, se delimitó el problema de estimación para esta clase de procesos, como un problema de inferencia de variables que describen la velocidad de producción, calidad de producto y seguridad en la operación del reactor.
- (2) En base al trabajo de Alvarez y López (1999), se analizó la resolubilidad del problema de estimación en función de la medición de calor intercambiado, y se realizó la construcción y sintonización del estimador calorimétrico no lineal (versión geométrica). Las mediciones son directas (temperaturas de entrada y salida del fluido en el serpentín, temperatura del recipiente) e indirectas (calor intercambiado, temperatura promedio del fluido en el serpentín, temperatura de la resina en la pared) son de naturaleza continua e instantánea; la construcción y sintonización del estimador son procedimientos sistemáticos y en base a la dinámica del proceso.
- (3) Se estudió el desempeño del instrumento estimador utilizando mediciones experimentales y mapa de salida. Se analizó el desempeño comparando las estimaciones contra los datos de cuatro experimentos existentes. Se empleó como medición el calor intercambiado para la estimación de viscosidad fría y conversión de grupos ácidos.

1.4. Puntos tecnológicos de partida

Se utilizarán el equipo de intercambio de calor preliminar desarrollado en CIP-COMEX (Sáenz de Buruaga, et. al., 2003), y cuatro corridas preliminares de factibilidad básica y que tomaremos como diferentes operaciones nominales debido a que fueron hechas bajo diferente modo de trayectoria. Por razones de confidencialidad, no se reportan las dimensiones de los componentes del equipo, ni sus condiciones de flujo, ni la geometría del sistema de agitación, tampoco los

materiales específicos de las formulaciones de alquidales, en el entendido de que para los objetivos académicos del presente estudio de investigación, *orientado al entendimiento de los fundamentos que subyacen al problema y su solución*, es suficiente trabajar con los datos del sistema experimental presentados en forma de números adimensionales, en el entendido de que las formas funcionales que relacionan dichos números adimensionales (número de Reynolds, número de Prandtl, número de Nusselt) y que describen los modelos calibrados corresponden en lo fundamental a formas bien conocidas en la literatura (Kern, 1965; Geankoplis, 1982; Perry et al., 1992), de correlaciones de intercambio de calor en tanques mezclados y de relaciones tipo volumen libre (volumen referido al volumen vacío en un líquido, es decir, espacio no ocupado por las moléculas mismas), entre conversión y viscosidad de mezclas poliméricas (Fujita y Kishimoto, 1961; Hamer et al., 1981; Chiu et al., 1983; Schmidt y Ray, 1981; Alvarez et al., 1990; Alvarez et al., 1995; Padilla y Alvarez, 1997; Zaldo y Alvarez, 1998). Aunque estas cuestiones tecnológicas son importantes, no constituyen el centro académico del presente trabajo.

Metodológicamente hablando, la contribución de este trabajo se ubica en el tratamiento y solución del problema dentro de un marco de observabilidad con énfasis en las cuestiones de existencias de solución y de la construcción y sintonización del estimador de estados correspondiente.

Tecnológicamente hablando, el presente trabajo tiene como punto de partida los siguientes hechos:

- (1) En reactores alquidálicos, a lo largo del tiempo de reacción, se monitorean la viscosidad (mediante el método de tubo burbuja o método Gardner; Pond y Monk, 1970; Patton, 1962) de una mezcla diluida y enfriada y el número ácido (Monsanto, 1952; Patton, 1962). Se ha considerado en patente (Händel, 1996, patente de BASF) el monitoreo de viscosidad fría ($T = 125^{\circ}\text{C}$) medida continuamente con un viscosímetro tipo rotatorio (altamente insensible a las partículas sólidas, incrustaciones y solidificaciones) equipado con un sistema de recirculación al reactor.
- (2) En la práctica industrial es conocido (Chappelear y Simon, 1977 investigadores de Monsanto Co.; Poehlein y Dougherty, 1977 investigadores de Lehigh University y de Firestone Co.) que la conversión de materiales poliméricos afecta al coeficiente de

transporte de calor reactor-camisa y que permite la utilización de equipos/aparatos que continuamente intercambian calor con el reactor a fin de estimar/inferir la conversión midiendo el calor intercambiado (equivalente al coeficiente de intercambio de calor).

Capítulo 2

REACTOR DE POLIMERIZACIÓN Y PROBLEMA DE ESTIMACIÓN

En este capítulo se presenta la descripción de la polimerización de resinas alquidáticas y la operación del reactor. Posteriormente, se aborda el modelo matemático del reactor, que se desarrolla con principios básicos de balance de energía y correlaciones de transporte de calor y de viscosidad-conversión (tipo volumen libre). La finalidad de este modelo es describir, entender, caracterizar e interpretar el comportamiento dinámico del reactor mediante un sistema de ecuaciones diferenciales. Por último, se define el problema de estimación en este reactor, para la inferencia de variables indicadoras de la seguridad de operación, velocidad de producción y calidad del producto.

2.1. Polimerización de resinas alquidáticas

Las resinas alquidáticas son polímeros de condensación que se forman de monómeros que tienen dos o más grupos reactivos, donde se produce una reacción intermolecular que produce la eliminación de agua (Flory, 1953). Patton (1962) y Monsanto (1952) definen a estas resinas como poliésteres formados por alcoholes polihídricos (polialcohol con funcionalidad f_{OH}) y ácidos carboxílicos (poliácido, con funcionalidad f_{COOH}) combinados químicamente con monoácidos (comúnmente ácidos grasos naturales o sintéticos).

La síntesis de alquidales se puede llevar a cabo por dos tipos de procesos: a) alcoholisis (en dos etapas, primero se forma el monoglicérido a partir de aceites grasos y segundo se lleva a cabo la polimerización de la resina alquidática) y b) ácidos grasos (la resina alquidática se forma en una sola etapa). La elección de estos procesos depende del costo y la disponibilidad de ácidos grasos (Monsanto, 1952; Patton, 1962; González, 2001). El proceso más utilizado en la práctica es el de alcoholisis que consiste en las siguientes etapas: **1)** se forma la estructura del monoglicérido mediante la reacción de un triglicérido con un polialcohol. En esta primera etapa, la reacción de alcoholisis convierte las fases insolubles del polialcohol y el triglicérido en una sola fase homogénea, que es la fase del monoglicérido (ejemplo: triglicérido + glicerol o pentaeritritol \Rightarrow monoglicérido), y **2)** y por último se lleva a cabo la poliesterificación del monoglicérido con un poliácido para completar la reacción alquidática (ejemplo: monoglicérido + anhídrido ftálico \Rightarrow alquidal + agua).

Las reacciones involucradas en la fabricación de alquidales son endotérmicas y en equilibrio, lo que implica: a) un medio de calentamiento para llevar a cabo la reacción (comúnmente se emplea aceite térmico) y, b) desplazamiento del equilibrio hacia el polímero (se requiere la adición de un exceso de polialcohol y la eliminación de agua formada). El exceso de polialcohol en estas reacciones se emplea para: i) reaccionar con los grupos carboxílicos, ii) evitar la gelación, y iii) evitar reacciones secundarias. Existen dos procesos en la producción industrial de alquidales: fusión y solvente. Los productos fabricados con el proceso solvente son más uniformes en cuanto a especificaciones de calidad, seguridad y produce menos contaminantes que los fabricados con el proceso fusión (González, 2001).

2.2. Operación

Considérese un reactor batch (Figura 1) donde se lleva a cabo una reacción de polimerización de alquidales. Los reactivos (ácidos grasos naturales o sintéticos, poliácidos y polialcoholes) son terpolimerizados vía una poliesterificación endotérmica. Durante el proceso se calienta el reactor con la circulación de aceite térmico para mantener la camisa del reactor a una temperatura constante de 240°C, y para llevar a cabo la reacción (Monsanto, 1952; Patton, 1962). El agua producida se remueve para favorecer el avance de la reacción. Una muestra de alquidal se recircula continuamente a través de un intercambiador de calor de doble tubo, donde se enfría a 125°C (Händel, 1996, patente de BASF) y de un recipiente enchaquetado con agitación (donde se mantiene a 125°C). El refrigerante en ambos equipos de transferencia de calor es agua.

El recipiente enchaquetado con agitación consta de una chaqueta y de un serpentín metálico interno, componiéndose así el sistema de intercambio de calor (Chappelear y Simon, 1977; Poehlein y Dougherty, 1977). El alquidal se mantiene a una temperatura de 125°C mediante aceite térmico que circula por la chaqueta a un flujo constante (baño controlado termostáticamente). Debido a que la resina se encuentra a 125°C (Händel, 1996, patente de BASF), se produce un intercambio de calor con el agua del serpentín, aumentando la temperatura de salida de éste fluido. Al aumentar la viscosidad de la resina el coeficiente de transferencia de calor disminuye y por lo tanto la temperatura de salida del agua va decreciendo con el tiempo de reacción. Esta variación de la temperatura de salida del agua es una medición indirecta de la variación de la viscosidad del alquidal.

Como anteriormente se mencionó, en un reactor industrial el monitoreo de la viscosidad y la acidez es ejecutada periódicamente con un retraso de 15 a 30 minutos entre la adquisición y el análisis en el laboratorio de la muestra. Estos resultados en conjunción con una gráfica de la viscosidad fría (referida a 25°C) contra la conversión de grupos ácidos se emplean en un esquema de control de tipo preventivo para decidir si se hacen adiciones correctivas de grupos ácidos, para predecir el punto gelación del producto frío, y para decidir el final del proceso en lote (Monsanto, 1952; Patton, 1962). En principio, el desempeño global del reactor debería beneficiarse del paso de este esquema de control preventivo hacia uno más sistemático con mediciones continuas o

estimados convenientes y con acciones de control de retroalimentación, siendo ésta la motivación para la consideración de un viscosímetro en línea (Händel, 1996, patente de BASF). En este trabajo, la idea principal es el reemplazamiento del viscosímetro en línea mencionado anteriormente por un sistema de intercambio de calor (prototipo/equipo A) mostrado en la Figura 1.

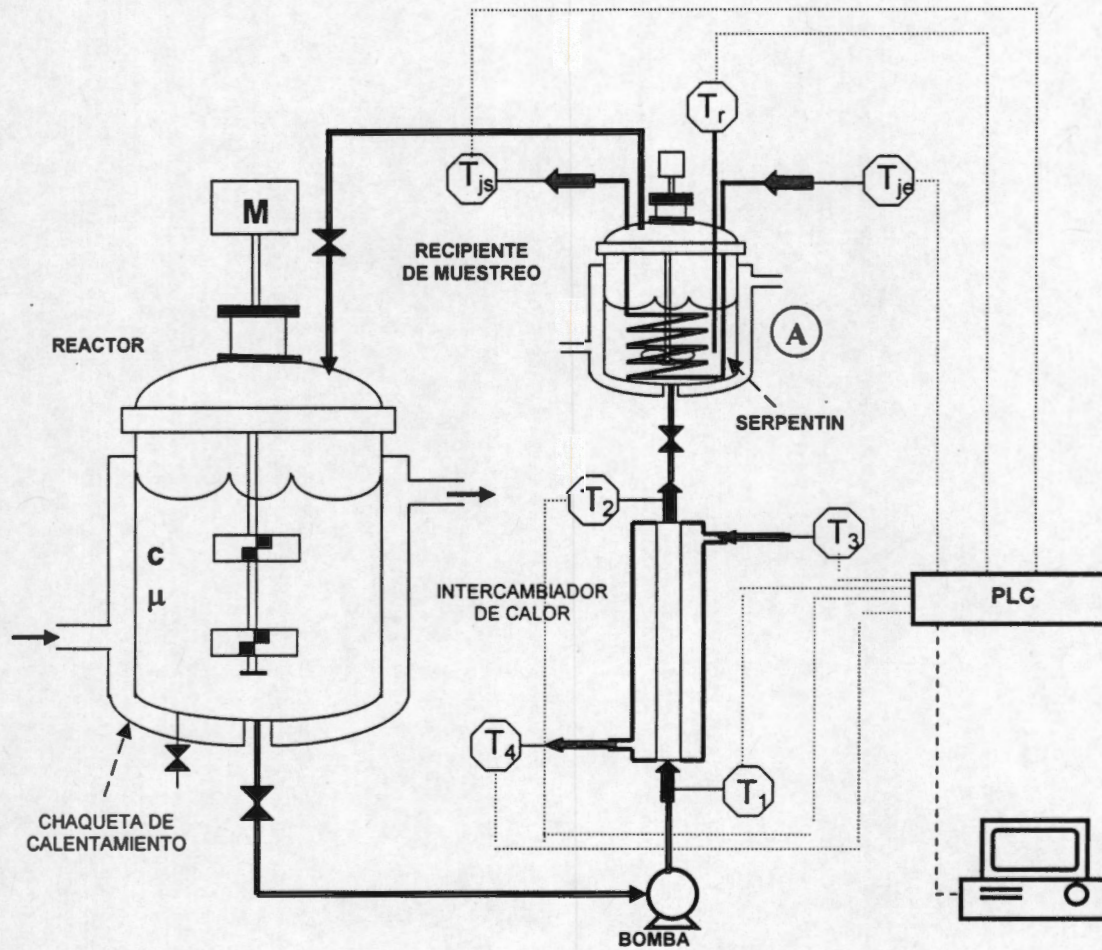


Figura 1. Sistema del instrumento estimador

En este sistema se tienen mediciones directas que son la temperatura de entrada (T_{je}) y salida (T_{js}) del fluido en el serpentín y la temperatura de la resina en el recipiente (T_r); y mediciones indirectas que son la temperatura promedio del fluido en el serpentín (T_j), la temperatura de la resina en la pared (T_w) y el calor intercambiado (Q).

Las variables claves que determinan el avance de la reacción y la calidad del producto polimérico son la conversión de los grupos funcionales ácidos (conformados por los ácidos polibásicos y los ácidos grasos), viscosidad de la mezcla reaccionante, y el peso molecular del producto polimérico. En este trabajo se inferirá la viscosidad fría del alquidal y la conversión de grupos ácidos.

Se aclara que en este estudio se hace una diferencia entre las viscosidades que se tienen en el esquema de experimentación. La “viscosidad fría” (Händel, 1996, patente de BASF) es aquella que se mide a una temperatura de 125°C (menor a la del proceso), la viscosidad caliente es la del proceso (a 240°C), y la viscosidad en la pared es aquella que se mide a una temperatura T_w .

Como se mencionó previamente, se inferirá la viscosidad fría de la mezcla reaccionante ($T_f=125^\circ\text{C}$) debido a dos razones: (i) garantizar un monitoreo efectivo (Händel, 1996; López et al., 2000) que proporcione una variación significativa en la viscosidad y por lo tanto del coeficiente de transferencia de calor (debido que a una temperatura alta, es decir, a la temperatura del reactor $\approx 240^\circ\text{C}$, no hay una variación significativa de la viscosidad con la conversión); y se mantenga la resina fluida; y (ii) “simplificar” el esquema de estimación con respecto al trabajo de López et al. (2000) (utilizando un modelo de estimación de menor orden).

2.3. Modelo del reactor de alquidales

El modelo presente se obtiene a partir de principios básicos de balances de energía (Kern, 1965; Geankoplis, 1982; Whitaker, 1983), dinámica de la viscosidad fría (Monsanto, 1952; Patton, 1962), una correlación de transporte de calor (Nagata, 1975; Oldshue, 1983; Perry et al., 1992) y una correlación de viscosidad-conversión (basada en la teoría de volumen libre) ajustada experimentalmente (Fujita y Kishimoto, 1961; Hamer et al., 1981; Chiu et al., 1983; Schmidt y Ray, 1981; Alvarez et al., 1990; Alvarez et al., 1995; Padilla y Alvarez, 1997; Zaldo y Alvarez, 1998).

2.3.1. Modelo reo-cinético

La viscosidad de la resina depende de la temperatura (T) y de la conversión de grupos ácidos (c) vía la expresión (2.1), que está basada en la teoría de volumen libre (volumen referido al volumen vacío en un líquido, es decir, espacio no ocupado por las moléculas mismas), y representa la relación entre la viscosidad y conversión de la mezcla polimérica (Fujita y Kishimoto, 1961; Hamer et. al., 1981; Chiu et. al., 1983; Schmidt y Ray, 1981; Alvarez et. al., 1990; Alvarez et. al., 1995; Padilla y Alvarez, 1997; Zaldo y Alvarez, 1998):

$$\mu = \exp \{ a_{\eta}(T) - b_{\eta}(T) \ln[A_0(1-c)] + c_{\eta}(T) \{ \ln[A_0(1-c)] \}^2 \} := \alpha_{\mu}(c, A_0, T, p_{\eta}), \quad p_{\eta} = [a_{\eta}, b_{\eta}, c_{\eta}]' \quad (2.1)$$

donde T está en °C, μ en cP, p_{η} es el vector de parámetros ajustados de la relación viscosidad-conversión (modelo reo-cinético), c es la conversión de grupos ácidos, A_t es el número ácido (i.e. mg de KOH requeridos para neutralizar 1 gr. de resina; (Monsanto, 1952; Patton, 1962), y A_0 es su valor inicial. Siguiendo el trabajo de López et. al. (2000), los parámetros $[a_{\eta}, b_{\eta}, y c_{\eta}]$ de la ecuación (2.1) son ajustados experimentalmente para un material específico (por cuestiones de confidencialidad no se reportan los valores de estos parámetros sólo sus expresiones, véase Capítulo 4).

En este trabajo, la conversión de grupos ácidos se define de la siguiente manera:

$$c = 1 - \frac{A_t}{A_0}, \quad (2.2a)$$

De la ecuación (2.2a) no conocemos el valor de A_t por lo que se resuelve la ecuación (2.1) para c y se llega a,

$$c = 1 - \frac{1}{A_0} \exp \left[a_c(T_f) - \sqrt{a_c^2(T_f) + \frac{[\ln(\eta) - a_{\eta}(T_f)]}{c_{\eta}(T_f)}} \right] := \beta(\eta, A_0, T_f, p_{\eta}) \quad (2.2b)$$

donde

$$a_c(T_f) = \frac{b_{\eta}(T_f)}{2c_{\eta}(T_f)}$$

2.3.2. Modelo de la dinámica de la viscosidad fría

En el procesamiento de resinas alquidáticas, se ha mostrado experimentalmente que a una temperatura constante la viscosidad aumenta exponencialmente con el tiempo del proceso (Monsanto, 1952; Patton, 1962), esto es,

$$\eta = \eta_0 \exp(kt) \quad (2.3)$$

En consecuencia, representando log (viscosidad) vs. tiempo se obtiene una línea recta. Donde k es la pendiente (constante). Derivando la ecuación (2.3) se llega a:

$$\dot{\eta} = \eta_0 \exp(kt) k \quad (2.4)$$

De las ecuaciones (2.3) y (2.4), se obtiene la dinámica de la viscosidad del reactor de alquidales que se puede representar por las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\dot{\eta} = k\eta \quad (2.5a)$$

$$\dot{k} = k(t_0) = \text{cte} \quad (2.5b)$$

De la ecuación (2.5b) no se conoce el valor de k por lo que se procede a interpretar matemáticamente a éste, para esto se emplea la ecuación (2.1) y el modelo cinético de tercer orden de Lin y Hsieh (1977) (López et. al., 2000),

$$r[c, k_v, c_e] = k_v (1 - c)(c_e - c)^2 \quad k_v(t) = \kappa_v(c, T_r, w) \quad (2.6)$$

donde c es la conversión de grupos ácidos, k_v es el parámetro de velocidad de reacción, c_e es un parámetro cinético constante, T_r es la temperatura de la mezcla reaccionante, r es la funcionalidad de la tasa de reacción que depende de c , y w es el conjunto de variables no modeladas relacionadas con la arquitectura molecular del polímero. Derivando la ecuación (2.1) con respecto a viscosidad fría,

$$\dot{\eta} = \frac{\partial \eta}{\partial c} \dot{c} \quad (2.7)$$

$$\dot{\eta} = \frac{\eta}{(1-c)} \{b_\eta(T_f) - 2c_\eta(T_f) \ln[A_0(1-c)]\} \dot{c}$$

y sustituyendo la ecuación (2.6) se llega a,

$$\dot{\eta} = \frac{\eta}{(1-c)} \{b_\eta(T_f) - 2c_\eta(T_f) \ln[A_0(1-c)]\} [\kappa_v(c, T_r, w)] [(1 - c) (c_e - c)^2] \quad (2.8a)$$

$$\dot{\eta} = k\eta \quad (2.8b)$$

donde,

$$k = \frac{\{b_{\eta}(T_f) - 2c_{\eta}(T_f) \ln[A_0(1-c)]\} [\kappa_v(c, T_r, w)] [(1-c)(c_e - c)^2]}{(1-c)} := \kappa(\eta, A_0, T_r, T_f, w, p_{\kappa}) \quad (2.8c)$$

donde p_{κ} es el vector de parámetros asociado a la velocidad de reacción.

Ahora, si η , T_r , y w cambian con el tiempo (t), entonces $k(t) = \kappa[\eta(t), A_0, T_r(t), T_f, w(t), p_{\kappa}]$ donde la función κ no lineal es desconocida (ya que el modelo cinético es incierto, López, et. al. 2000). Reemplazando la función κ por su imagen $k(t)$,

$$\dot{\eta} = k(t)\eta \quad (2.9a)$$

$$k(t) = \kappa[\eta(t), A_0, T_r(t), T_f, w(t), p_{\kappa}] \quad (2.9b)$$

Pensando que $k(t)$ es un estado dinámico, derivamos la ecuación (2.9b) y obtenemos el modelo de la dinámica de la viscosidad fría,

$$\dot{\eta} = k\eta, \quad \eta(0) = \eta_0 \quad (2.10a)$$

$$\dot{k} = u_k(t) \quad k(0) = k_0 \quad (2.10b)$$

donde $u_k(t) = v_k[\eta, A_0, T_r, \dot{T}_r, T_f, w, \dot{w}, p_{\kappa}]$, y la función v_k , posiblemente no lineal, es desconocida.

2.3.3. Modelo de transporte de calor (mapa de medición h)

Anteriormente se mencionó que en este trabajo la idea principal es el reemplazamiento del viscosímetro en línea (empleado por Händel, 1996, Patente de BASF) por un dispositivo de intercambio de calor (Hardware) mostrado en la Fig. 1. El hardware propuesto [(prototipo/equipo A), véase Fig. 1] está integrado por un circuito de recirculación de la muestra equipado con un intercambiador de calor para enfriar la resina hasta una temperatura conveniente o de referencia (T_f) y un recipiente agitado con un serpentín de enfriamiento, por lo que el calor intercambiado de este sistema está dado por:

$$y = w_j c_{pj} (T_{js} - T_{je}) \quad (2.11)$$

que refleja la viscosidad fría del alquidal en el recipiente. w_j es el flujo másico del agua, c_{pj} es su capacidad calorífica, y T_{je} (o T_{js}) es su temperatura de entrada (o salida).

Haciendo un balance de energía en el sistema de intercambio de calor [prototipo (A), véase Fig. 1], se llega a:

$$C \dot{T}_r = Q_e + Q_s + Q_c + Q_p \quad (2.12)$$

donde C es la capacitancia del contenido del recipiente ($C = m_r c_{pr}$; m_r es la masa del alquidal y c_{pr} es su capacidad calorífica), T_r es la temperatura del recipiente, Q_e es el flujo de calor debido a las corrientes de entrada-salida de la resina alquidálica en el recipiente, Q_s es el calor intercambiado entre el recipiente y el serpentín, Q_c es el calor intercambiado entre el recipiente y la chaqueta, y Q_p es el flujo de calor perdido (para más detalle, véase Apéndice B)

Considerando que,

- Estado estacionario. Se hace esta suposición debido a que la dinámica del recipiente y del serpentín son muy rápidas en comparación con las reactor de polimerización (aprox. 5 h; Patton, 1962).
- Para que se cumpla la condición de temperatura estable, el calor proporcionado por la chaqueta debe compensar el calor eliminado por el serpentín, esto es, $\dot{T} = Q_s \neq 0$. Operativamente, se tiene un control manual de temperatura a través de la chaqueta (implicando que $Q_c \approx 0$).
- La diferencia de temperaturas entre la entrada (por abajo del recipiente) y la de salida de la resina en el recipiente es aproximadamente 0 (implicando que $Q_e \approx 0$).
- El recipiente está aislado (esto es $Q_p \approx 0$).
- No hay reacción química en el recipiente (a una temperatura de 125°C no se da la reacción).
- Conservación del calor (no hay acumulación en las paredes).
- La energía disipada por agitación es despreciable.
- La resistencia de la película líquida en la pared, en serpentines metálicos, es muy pequeña ya que la conductividad térmica del acero inoxidable es muy alta y se desprecia.
- El coeficiente global de transferencia de calor (U) se toma variante en tiempo
- Propiedades físicas del alquidal son constantes (c_{pr} , ρ_r), es decir, no varían con la temperatura.

Asumiendo las consideraciones anteriores (para más detalle, véase Apéndice B) se llega a las siguientes ecuaciones:

$$Q = UA\Delta T_{ml} = U(\mu, \mu_w) (\pi D_o L_c) \Delta T_{ml} := \theta(c, A_o, T_r, T_{jc}, T_{js}, T_f, P_\theta, P_\eta) \quad (2.13a)$$

donde Q es el calor intercambiado, U es el coeficiente global de transferencia de calor, A es el área de transferencia de calor, D_o (o L_c) es el diámetro externo (o longitud) del serpentín, y ΔT_{ml} es la diferencia de temperaturas media logarítmica.

$$U(\mu, \mu_w) = [1/h_r(\mu, \mu_w) + (r_2/r_1) (1/h_j)]^{-1} \quad (2.13b)$$

$$\Delta T_{ml} = \frac{T_{is} - T_{je}}{\ln [(T_r - T_{je})/(T_r - T_{js})]} \quad (2.13c)$$

$$h_r = a_N (k_r/D) [R_e(\mu)]^{b_N} [Pr(\mu)]^{c_N} [\mu/\mu_w]^{d_N}, \quad P_h = (a_N, b_N, c_N, d_N) \quad (2.13d)$$

$$R_e(\mu) = (D_A^2 N \rho / \mu), \quad Pr(\mu) = (\mu c_{pr} / k_r), \quad (2.13e)$$

$$T_j = T_r - \Delta T_{ml} \quad (2.13f)$$

$$T_w = T_j - Q/[h_j (\pi D_i L_c)] \quad (2.13g)$$

$$h_j = (k_j/D_o) \{3.66 + \{0.085(R_{ej} P_{rj} D_o/L_c)/[1 + 0.047(R_{ej} P_{rj} D_o/L_c)^{2/3}]\} (\mu_j/\mu_{jw})^{0.14}\} \quad (2.13h)$$

$$R_{ej} = (D_o v_j \rho_j / \mu_j), \quad P_{rj} = (\mu_j c_{pj} / k_j) \quad (2.13i)$$

h_r es el coeficiente de transferencia individual del lado de la resina, h_j es el coeficiente de transferencia individual del fluido en el serpentín, r_1 (o r_2) es el radio interno (o externo) del serpentín, D (o D_i) es el diámetro del recipiente (o diámetro interno del serpentín), D_A es el diámetro externo del agitador, ρ_r (o ρ_j) es la densidad de la resina (o agua), c_{pr} es la capacidad calorífica de la resina, k_r (o k_j) es la conductividad de la resina (o agua), T_j es la temperatura media del fluido en el serpentín, μ es la viscosidad de la resina a la temperatura del recipiente, μ_w es la viscosidad de la resina a la temperatura de la pared del serpentín (T_w), N es la velocidad de agitación efectiva, Pr es el número de Prandtl para el fluido en el recipiente, R_e es el número de Reynolds para un recipiente agitado (Oldshue, 1983). La ecuación (2.13h) viene de la Ecuación de Hausen para $R_{ej} P_{rj} D_o/L_c < 100$ (Perry et. al., 1992) donde μ_j es la viscosidad del fluido en el serpentín a la temperatura T_j , v_j es la velocidad del fluido en el serpentín, μ_{jw} es la viscosidad del fluido en el serpentín a la temperatura T_w , P_{rj} es el número de Prandtl para el fluido en el serpentín, R_{ej} es el número de Reynolds para un tubo (Geankoplis, 1982). El coeficiente a_N y los

exponentes b_N , c_N , y d_N de la ecuación (2.13d) se ajustarán con datos experimentales existentes (véase Capítulo 4).

Se considera la media logarítmica de la diferencia de temperatura en el serpentín [Ec. 2.13c], ya que el agua, que fluye dentro de éste, presenta variaciones en sus temperaturas de entrada y salida con respecto a la posición (Kern, 1965; Geankoplis, 1982; Whitaker, 1983).

En adición al balance de energía [Ec. (2.13a)], se necesita una relación que exprese la velocidad de transporte de calor. Por lo tanto, se debe utilizar una expresión de transferencia de calor [Ec. (2.13d)] que relacione el coeficiente de transferencia de calor con la conversión o viscosidad fría; dicha ecuación de transporte dependerá de las propiedades geométricas, características del propulsor y propiedades del fluido (Kern, 1965; Nagata, 1975; Geankoplis, 1982; Oldshue, 1983). Físicamente este balance [Ec. (2.13a)] muestra que, el calor intercambiado “medido” del fluido en el serpentín (agua) es igual al calor intercambiado entre la resina y el fluido del serpentín a través de una pared diatérmica de metal.

En el Capítulo 2 (sección 2.2) se hizo mención de las razones principales para trabajar en coordenadas de viscosidad fría. Por lo anterior, se requiere que la medición (calor intercambiado, Q) esté en función de la viscosidad fría (η) en vez de la conversión (c), pero en la Ec. (2.13a) se observa que el coeficiente global de transferencia de calor depende de “ c ” por lo que se debe realizar un cambio de coordenadas de “ c (conversión)” a “ η (viscosidad fría)”. Haciendo un cambio de coordenadas de “ c ” a “ η ” y redefiniendo términos de la ecuación (2.13a) se obtiene:

$$Q = y = \theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_0, p_\eta) \tau(T_r, T_{je}, T_{js}) := h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) \quad (2.14a)$$

Entonces, el mapa de medición h está dado por:

$$y = h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) \quad \text{ó} \quad y = h(\eta, u, p) \quad (2.14b)$$

$$p = [A_0, p_0, p_\eta], \quad p_\eta = [a_\eta, b_\eta, c_\eta]', \quad p_0 = [a_h, b_h, c_h, c_{pr}, c_{pj}, D_i, D_o, D, h_j, k_r, k_j, \mu_j, \mu_{jw}, v_j, L_c, N, \rho, \rho_j]',$$

$$u(t) = [w_j, w_r, T_r(t), T_{je}(t), T_{js}(t), T_f]' \quad \text{ó} \quad u = [w_j, w_r, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f]'$$

donde

$$h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) = \theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_0, p_\eta) \tau(T_r, T_{je}, T_{js}) \quad (2.14c)$$

$$\tau(T_r, T_{je}, T_{js}) = \frac{T_{js} - T_{je}}{\ln [(T_r - T_{je}) / (T_r - T_{js})]} \quad (2.14d)$$

$$\theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_\theta, p_\eta) = AU \{ \gamma(\eta, A_0, T_r, T_f, p_\eta), \gamma[\eta, A_0, \iota(T_r, T_{je}, T_{js}), T_f, p_\eta] \} \quad (2.14e)$$

$$\mu = \gamma(\eta, A_0, T_r, T_f, p_\eta) = \alpha_\mu [\beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta), A_0, T_r, p_\eta] \quad (2.14f)$$

$$\mu_w = \gamma[\eta, A_0, \iota(T_r, T_{je}, T_{js}), T_f, p_\eta] = \gamma(\eta, A_0, T_w, T_f, p_\eta) = \alpha_\mu [\beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta), A_0, T_w, p_\eta] \quad (2.14g)$$

$$h_r(\mu, \mu_w) = a_h \frac{\mu^{b_h}}{\mu_w^{c_h}} \quad (2.14h)$$

$$\iota(T_r, T_{je}, T_{js}) = \lambda(T_r, T_{je}, T_{js}) - Q / [h_j (\pi D_i L_c)] \quad (2.14i)$$

$$\lambda(T_r, T_{je}, T_{js}) = T_r - \tau(T_r, T_{je}, T_{js}) \quad (2.14j)$$

donde p_θ es el vector de parámetros de transporte de calor, y p_η es el vector de parámetros del modelo reo-cinético.

Las expresiones desarrolladas anteriormente se combinan mediante la conversión de grupos ácidos para obtener el **modelo del reactor de alquidales en coordenadas de viscosidad fría**:

$$\dot{\eta} = k\eta, \quad \eta(0) = \eta_0 \quad (2.15a)$$

$$\dot{k} = u_k(t), \quad k(0) = k_0 \quad (2.15b)$$

$$y = h(\eta, u, p) \quad (2.15c)$$

Las entradas exógenas son la temperatura de entrada (T_{je}) y salida (T_{js}) del fluido en el serpentín, la temperatura de la resina (T_r) en el recipiente, la temperatura de referencia (T_f), el flujo másico del agua (w_j) en el serpentín y el flujo másico de resina (w_r) que entra al recipiente ambos son constantes en todo el transcurso del proceso. La medición disponible es el calor intercambiado (Q) que es una medición indirecta ya que se obtiene de una ecuación (2.11). Los datos del modelo se encuentran reportados en el Apéndice C.

2.4. Problema de estimación

De acuerdo a lo anterior, el problema de diseño del hardware (prototipo/equipo A de la Fig. 1) consiste en escoger la dimensión, geometría, patrón de mezclado, velocidad de agitación, y el flujo másico de la resina (w_r) del recipiente de muestreo así como el material, diámetro, longitud,

y la temperatura de entrada del fluido en el serpentín de enfriamiento. El problema del software consiste en diseñar un estimador robusto no lineal que produzca estimados de la viscosidad fría (η) y de la conversión de grupos ácidos (c). Por lo tanto, el problema de estimación consiste en diseñar un instrumento estimador, que es un procesador dinámico de datos que, en base al modelo del reactor y a la medición (calor intercambiado, Q), produce una inferencia de la viscosidad fría (η), conversión de grupos ácidos (c) y un parámetro k .

Se mencionó que en la industria se hace un monitoreo para controlar la polimerización de alquidales mediante una gráfica de extrapolación (log número ácido o conversión vs. log viscosidad) que es bastante precisa, pero esto no contiene una información confiable del tiempo que tomará el reactor batch para alcanzar una cierta conversión y viscosidad. Por lo tanto, para dar una mayor información a tal extrapolación en tiempo presente, basada en la conversión, se debe recurrir inexorablemente a un *enfoque de estimación dinámica basada en el modelo*.

Metodológicamente hablando, estamos interesados en identificar una interpretación física de la propiedad de observabilidad no lineal variante en tiempo que fundamente el diseño del hardware y del software del sistema de intercambio de calor (prototipo/equipo A de la Fig. 1) en un tiempo finito.

2.5. Conclusiones

Se abordó la representación matemática (modelo) del reactor de polimerización de resinas alquidáticas. Uno de los objetivos de este trabajo es el reemplazo del viscosímetro (utilizado por Händel, 1996, Patente de BASF) por un sistema de intercambio de calor, con lo que el desempeño global del reactor debería mejorar.

Una de las partes importantes de este trabajo es el modelado de transporte de calor en el sistema de intercambio de calor, en el que se relacione la medición (calor intercambiado) con el estado (viscosidad fría); para lo anterior se realiza un cambio de coordenadas de conversión (c) a viscosidad fría (η) en el modelo de transporte de calor. Dicho cambio se lleva a cabo empleando una expresión de viscosidad-conversión (basada en la teoría de volumen libre) ajustada

experimentalmente. El empleo de coordenadas de viscosidad fría conduce a un modelo de estimación de menor orden y a un monitoreo óptimo.

Por lo tanto, determinado el modelo del reactor de alquidales que describe los estados (η y k) y su problema de estimación, se procede al estudio de la resolubilidad de dicho problema, construcción y sintonización del estimador de estados. Para estos pasos se aplicará el marco de estimación no lineal (Alvarez y López 1999), que se encuentra establecido en el Capítulo 3.

Capítulo 3

ESTIMACIÓN NO LINEAL

En este capítulo se expone un marco de estimación geométrica para sistemas dinámicos no lineales, donde se presentarán las condiciones requeridas para la existencia de la solución al problema de estimación, la construcción y sintonización de estimadores geométricos no lineales, para después abordar el estudio del problema de estimación del reactor de resinas alquidálicas. Posteriormente se desarrolla el modelo de estimación para después verificar el cumplimiento de la propiedad de observabilidad del estimador de estados propuesto. Por último se discuten algunos aspectos que deben tomarse en cuenta para el diseño e implementación del estimador.

3.1. Estimación geométrica no lineal

3.1.1. Problema de estimación

Considérese la planta no lineal MEMS (múltiples entradas – múltiples salidas):

$$\dot{x} = f[x, u(t), p], \quad x(t_0) = x_0 \quad (3.1a)$$

$$y = h(x, p), \quad z = g(x, p) \quad (3.1b)$$

$$x_0 \in X_0, \quad x \in X, \quad p \in P, \quad u \in U$$

con n estados (x), m salidas medidas (y), n_u entradas exógenas conocidas (u), n_z salidas inferidas (z), y n_p parámetros del modelo (p). X_0 es el conjunto estados iniciales admisibles. Las entradas u , los estados x y los parámetros p toman valores en los conjuntos U , X , y P , los cuales son compactos (acotados y cerrados) debido a consideraciones prácticas y físicas. Los mapas f , g y h son suficientemente suaves (diferenciables) en sus respectivos dominios.

Cada conjunto $\{x_0, u(t), p\}$ determina de manera única una trayectoria de estado (posiblemente inestable) $x(t) = \theta_x[t, t_0, x_0, u(t), p]$ que a su vez determina trayectorias de salida $y(t) = h[x(t), p]$ y $z(t) = g[x(t), p]$.

El problema de estimación consiste en el diseño de un estimador de estados

$$\dot{\chi}_e = f[\chi_e, u(t), y(t), p], \quad \chi_e(t_0) = \chi_{e0} \quad (3.2a)$$

$$\chi = h_c(\chi_e, p) \quad (3.2b)$$

construido con una aproximación p de los parámetros p , tal que, dirigido por las señales medidas $u(t)$ y $y(t)$, genere una trayectoria inferida $\chi(t)$ que converja a la trayectoria de la planta $x(t)$.

Antes de proceder a la construcción e implementación del estimador (3.2) de la planta no lineal (3.1), primero se debe verificar que la trayectoria $x(t)$ sea *observable*, para lo cual se utilizará la definición de observabilidad de Alvarez y López (1999) y Hernández y Alvarez (2003).

3.1.2. Observabilidad

El cumplimiento de esta propiedad a lo largo de la trayectoria de estados del reactor $x(t)$, constituye un requisito indispensable previo a la construcción e implementación del estimador geométrico.

De la definición de observabilidad no lineal de la trayectoria presentada en Alvarez y López (1999) y Hernández y Alvarez (2003), la propiedad de observabilidad se define para una trayectoria particular $x(t)$ en un tiempo finito (t_f). La trayectoria del reactor $x(t)$ es observable si en cada tiempo t , el estado $x(t)$ es únicamente determinado por la medición $y(t)$ y su derivada temporal, o equivalente, si el estado $x(t)$ es la solución única de un conjunto de ecuaciones algebraicas en un tiempo t .

Por ejemplo, en el lenguaje práctico esta propiedad es equivalente a aplicar el método diferencial en reactores químicos (que mediante mediciones de concentración y graficando estos datos vs. tiempo, se determina la tasa de reacción) o bien la calorimetría diferencial (mediante mediciones de temperatura se puede determinar la tasa de calor generado y calor intercambiado).

El conjunto de ecuaciones algebraicas ("y" y sus derivadas temporales) está dado por:

$$y = h_1$$

$$\dot{y} = L_f h_1$$

$$\vdots$$

$$y_1^{(k_1-1)} = L_f^{(k_1-1)} h_1 \quad (3.3a)$$

$$\vdots$$

$$y_m = h_m$$

$$y_m^{(1)} = L_f h_m$$

$$\vdots$$

$$y_m^{(k_m-1)} = L_f^{(k_m-1)} h_m \quad (3.3b)$$

o bien en notación vectorial se tiene:

$$x_y(t) = \phi[x(t), \delta(t), p], \quad \dim x_y = k_o = n \text{ (observabilidad)} \quad (3.4)$$

donde

$$\begin{aligned}
 x_y(t) &= [y_1, y_1^{(1)}, \dots, y_1^{(k_1-1)}; \dots; y_m, y_m^{(1)}, \dots, y_m^{(k_m-1)}]'(t) & \dim x_y &= k_o \\
 \phi[x(t), \delta(t), p] &= [h_1, L_f h_1, \dots, L_f^{(k_1-1)} h_1; \dots; h_m, L_f h_m, \dots, L_f^{(k_m-1)} h_m]' & \dim \phi &= k_o \\
 \delta(t) &= [u_1, \dots, u_1^{(v_1-1)}; \dots; u_m, \dots, u_m^{(v_m-1)}]'(t) & \dim \delta &= v_1 + \dots + v_m = v \\
 k_1 + \dots + k_m &= k_o \leq n, & \underline{k} &= [k_1, \dots, k_m]' & (3.5)
 \end{aligned}$$

donde ϕ es un mapa no lineal, x_y y δ son vectores de las salidas medidas, las entradas y sus derivadas temporales; k_1, k_m son los índices de observabilidad (uno por cada medición), \underline{k} es el vector de índices de observabilidad y k_o es el índice global de observabilidad. $L_f^i \alpha$ es la derivada direccional i -ésima del campo escalar variante en tiempo $\alpha(x, t)$ a lo largo del campo vectorial variante en tiempo $f(x, t)$:

$$L_f^i \alpha = \sum_{i=1}^n f_i(x) (\partial_{x_i} \alpha) + \partial_t \alpha, \quad L_f^{i+1} \alpha = L_f(L_f^i \alpha), \quad L_f^0 \alpha = \alpha \quad \partial_x \alpha := \frac{\partial \alpha}{\partial x}$$

Matemáticamente, la propiedad de observabilidad se cumple si se satisface la condición de rango:

$$\text{rango } \{\partial_x \phi[x(t), \delta(t), p]\} = k_o = n, \quad \forall t \geq t_0, \quad (3.6)$$

$$\partial_x \phi := \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

$$\text{rango } \{O[x(t), \delta(t), p, \underline{k}]\} = k_o = n \quad (3.7)$$

$$O[x(t), \delta(t), p, \underline{k}] = \partial_x \phi \quad (3.8)$$

donde O es la matriz de observabilidad.

En resumen, la propiedad de observabilidad (instantánea, Hermann y Krener, 1977) significa poder reconstruir arbitrariamente rápido los estados de un modelo en base a las mediciones (u - y). De acuerdo a la definición clásica de observabilidad, esta propiedad es inherente al sistema que se trate, es decir, el modelo la tiene o no, sin distinguir si la cumple de manera robusta. En este estudio nos interesa tener una forma de observabilidad robusta que en los trabajos anteriores se conoce como estimabilidad (Alvarez y López, 1999; Hernández y Alvarez, 2003) o bien observabilidad práctica (Alvarez et. al., 2000).

3.1.3. Estimador no lineal

La aplicación del Teorema 1 de Alvarez y López (1999) produce el siguiente estimador proporcional (P):

$$\dot{\hat{x}} = f[\hat{x}, u(t), \hat{p}] + G[\hat{x}, u, \hat{p}, \omega, \zeta][y(t) - h(\hat{x}, \hat{p})], \quad \hat{x}(t_0) = \hat{x}_0 \quad (3.9a)$$

$$\hat{y} = h(\hat{x}, \hat{p}), \quad \hat{z} = g(\hat{x}, \hat{p}) \quad (3.9b)$$

En la ecuación [3.9a] el primer término del lado derecho es la aproximación basada en el modelo de la planta [Ec. (3.1a)], el segundo es una corrección por acción proporcional (innovación: *información que no está contenida en el modelo pero que viene de las mediciones*). ($\hat{\cdot}$) denota el estimado de (\cdot), la matriz G_p está dada por,

$$[G_p(\hat{x}_i, u, \hat{p}, \omega, \zeta)] = O^{-1}(\hat{x}_i, u, \hat{p}, \underline{k}, s)[K_p(\omega, \zeta)] \quad (3.10)$$

O es la matriz de observabilidad [Ec. (3.8)], la matriz K_p está dada en el Apéndice A, y ω es la frecuencia característica del proceso (inverso del tiempo característico), y ζ es el factor de amortiguamiento que establecen la velocidad de convergencia de la dinámica LNPA (lineal, no interactiva, de polo asignable) del error de estimación de la salida i , acuerdo a elecciones convenientes de modelos (uno para cada medición de salida) de polo (Stephanopoulos, 1984):

$$v_i^{(\kappa_i+1)} + k_{li}^0 v_i^{(\kappa_i)} + \dots + k_{\kappa_i}^0 v_i^{(1)} + k_i^1 v_i = 0, \quad v_i = \hat{y}_i - y_i, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (3.11)$$

3.1.4. Sintonización

En la sintonización del estimador se empleará un método de colocación de polos (Alvarez y López, 1999). Para sintonizar el estimador no lineal se tomará la dinámica LNPA del error de estimación de la salida i [Ec. (3.11)], y se asignarán los coeficientes de esta dinámica de acuerdo a la Tabla 1 (reportada en Alvarez y López, 1999).

Tabla 1. Ganancias de referencia del estimador

Grado de estimación i (κ_i)	Ganancias $k_{li}^0, \dots, k_{\kappa_i}^0, k_i^1$
1	ω
2	$2\zeta\omega, \omega^2$
3	$(2\zeta + 1)\omega, (2\zeta + 1)\omega^2, \omega^3$
4	$4\zeta\omega, (4\zeta^2 + 2)\omega^2, 4\zeta\omega^3, \omega^4$
5	$(4\zeta + 1)\omega, (4\zeta^2 + 4\zeta + 2)\omega^2, (4\zeta^2 + 4\zeta + 2)\omega^3, (4\zeta + 1)\omega^4, \omega^5$

Se aclara que en este estudio la suma de los grados de estimación (κ_i) es igual al índice global de observabilidad (k_o) debido a que nuestro modelo de estimación es completamente observable. ω es la frecuencia característica del proceso, y ζ es el factor de amortiguamiento (alrededor de 0.71).

3.2. Modelo de estimación

En esta sección se presentará el modelo de estimación al cual se le aplicarán la técnica de estimación geométrica no lineal descrita en la sección anterior (verificación de la propiedad de observabilidad, construcción e implementación del estimador).

En estudios cinéticos de resinas alquidálicas, se han empleado modelos fenomenológicos de segundo y tercer orden-aparente (Flory, 1953; Lin y Hsieh, 1977; Aigbodion y Okieimen, 1996), pero ninguno de los modelos existentes sigue el curso completo de la reacción. Cualquiera de estos modelos con una constante ajustable produce un estimador no lineal de tercer orden (López et al., 2000). Entonces, para reducir el orden del modelo en uno, nos basamos en el hecho mostrado de los estudios cinéticos de alquidales y de la operación industrial del reactor: *a una temperatura constante, la viscosidad fría aumenta exponencialmente con el tiempo* (modelo de la dinámica de la viscosidad fría, véase Capítulo 2). Retomando el modelo del reactor en coordenadas [Ec. (2.15)] de viscosidad fría,

$$\dot{\eta} = k\eta, \quad \eta(0) = \eta_0 \quad (3.12a)$$

$$\dot{k} = u_k(t) = v_k[\eta, A_0, T_r, \dot{T}_r, T_f, w, \dot{w}, p_\kappa] \approx 0 \quad (3.12b)$$

$$y = h(\eta, u, p) \quad (3.12c)$$

$$c = \beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta) \quad (3.12d)$$

donde k y η son los estados del reactor, $u_k(t)$ es una entrada desconocida, w es un conjunto de variables no modeladas relacionadas con la arquitectura molecular del polímero, p_κ es el vector de parámetros asociado a la velocidad de reacción, y β es el mapa inverso del mapa α_μ [Ec. (2.1)] con respecto a c . Esto es,

$$\beta[\alpha_\mu(c, A_0, T_f, p_\eta), A_0, T_r, p_\eta] = c \quad (3.13)$$

En este estudio la cinética de alquidales, para describir propiedades como peso molecular, es tan compleja que no existe un modelo manejable, que en caso de que éste existiera tendría mucho más estados (que dos); por ello se modela solamente el valor de la velocidad de reacción que produce una función no lineal desconocida y que depende de pocos estados conocidos y muchos desconocidos. El modelo de estimación contiene sólo este efecto $[r(c,T)]$ y no sus causas (reflejado en el estado k , que es un parámetro ajustable), donde k es una cinética arreglada de tal manera que se considera constante por tramos ($v_k \approx 0$). Este argumento surge del trabajo de Schuler y Schmidt (1992) donde se mostró que para reducir el modelado incierto se pueden declarar estados estocásticos adicionales (funciones desconocidas, i.e., no modeladas). Es decir, para generar una estimación de los estados en períodos pequeños de tiempo, el curso de estos parámetros desconocidos son aproximados mediante leyes de propagación estocásticas (constante por tramos y pendiente constante por tramos). En este trabajo se utilizó una de estas leyes, la más simple, *constante por tramos* que significa que la primer derivada temporal de la función desconocida es aproximadamente cero, en el entendido de que esta función desconocida (v_k) va a ser estimada y compensada por la innovación $[y(t) - h(\hat{x}, \hat{p})]$ (Zaldo et. al., 2003).

En notación vectorial, el modelo de estimación [Ec. (3.12)] está dado por:

$$\dot{x} = f(x, u, p), \quad x(0) = x_0, \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (3.14a)$$

$$y = H[x, u(t), p], \quad c = B[x, u(t), p_\eta] \quad (3.14b)$$

donde

$$\begin{aligned} x &= (\eta, k)', & u &= [w_j, w_r, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f]', & p &= [A_0, p_\theta, p_\eta]' \\ f(x) &= (k\eta, 0)', & H[x, u(t), p] &= h(\eta, u, p), & B[x, u(t), p_\eta] &= \beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta) \end{aligned}$$

Debido a que los mapas f , H y B son continuamente diferenciables, a un triplete de datos dado $[x_0, u(t), p]$, únicamente determina una trayectoria de estado $x(t)$ y una trayectoria de salida $y(t)$:

$$x(t) = \tau_x[t, 0, x_0, u(t), p], \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (3.15a)$$

$$y(t) = H[x(t), u(t), p] \quad (3.15b)$$

3.3. Verificación de la propiedad de observabilidad

Se verificará la propiedad de observabilidad empleando las herramientas de la estimación geométrica no lineal, descritas en la sección (3.1), y el modelo de estimación.

En esta sección se caracteriza la propiedad de observabilidad no lineal variante en tiempo que da fundamento a la resolubilidad los problemas de diseño del hardware y software.

De la definición de observabilidad no lineal de la trayectoria presentada en Alvarez y López (1999) y Hernández y Alvarez (2003), el conjunto de ecuaciones algebraicas (“y” y sus derivadas) es:

$$y = h(\eta, u, p) := \phi_1(\eta, u, p) \quad (3.16a)$$

$$\dot{y} = \partial_\eta h(\eta, u, p)k + [\partial_u h(\eta, u, p)]\dot{u} := \phi_2(\eta, k, \delta, p), \quad \delta = (u, \dot{u}) \quad (3.16b)$$

ó

$$x_y = \phi(x, \delta, p), \quad x_y = (y, \dot{y}), \quad \phi = (\phi_1, \phi_2) \quad (3.16c)$$

Del teorema de la inversa local (Isidori, 1995), sigue que esta ecuación (3.16) tiene una solución única para x , si la matriz de observabilidad no lineal (para más detalle véase Apéndice D)

$$O(x, \delta, p) = \partial_x \phi = \begin{bmatrix} \partial_\eta h(\eta, u, p) & 0 \\ \sigma(\eta, u, p) & \eta \partial_\eta h(\eta, u, p) \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

$$\partial_\eta h(\eta, u, p) = -h(\eta, u, p) \nu(\eta, u, p)$$

$$\sigma(x, \delta, p) = \partial_\eta \phi_2(\eta, k, \delta, p) = k[\eta \partial_{\eta\eta} h(\eta, u, p) + \partial_\eta h(\eta, u, p)] + [\partial_{u\eta} h(\eta, u, p)]\dot{u}$$

es no singular a lo largo de la trayectoria de $x(t)$ [equivalente a la condición de rango (Ec. 3.6)].

El determinante (det) de O y su valor singular mínimo (msv) s están dados por,

$$\det[O(x, \delta, p)] = \eta [\partial_\eta h(\eta, u, p)]^2$$

$$\text{msv}[O(x, \delta, p)] := s(\eta, u, p) = \partial_\eta h(\eta, u, p)$$

Así, la trayectoria $x(t)$ es observable localmente (nominalmente) si

$$\partial_\eta h[\eta(t), u(t), p] \neq 0 \quad \forall t \in [0, t_f]$$

Sean X_0 y U conjuntos de condiciones iniciales y entradas exógenas perturbadas alrededor de $x(t)$ y $u(t)$, respectivamente:

$$X_0 = \{\chi_0 \mid \|\chi_0 - x_0\| \leq \delta_0\}, \quad D = \{\psi_u \mid \|\psi_u - u(t)\| \leq \delta_u\}, \quad \|\psi_u(t) - u(t)\| = \max_{t \in [t_0, t_f]} \|\psi_u(t) - u(t)\|$$

donde $\|\cdot\|$ es la norma de \cdot , y δ_0 (ó δ_u) es el radio de X_0 (o U). Sea X la trayectoria perturbada $[\chi(t)]$ alrededor de $x(t)$

$$X = \{\chi(t) = \tau_x[t, 0, \chi_0, \psi_u(t), \rho], 0 \leq t \leq t_f \mid [\chi_0, \psi_u(t)] \in X_0 \times U, \|\chi - x\| \leq \epsilon_x(\delta_0, \delta_u)\}, \quad \epsilon_x(0, 0) = 0$$

con $\epsilon_x(\delta_0, \delta_u)$ siendo el radio de X . De acuerdo a la definición de observabilidad práctica (i.e. no local) dada en Alvarez et. al. (2000), la trayectoria $x(t)$ (no perturbada), es robustamente observable para X (determinada por $X_0 \times U$) y a un límite inferior s_* dado para el msv de la matriz de observabilidad si la siguiente desigualdad se satisface

$$\partial_{\eta} h[\hat{\eta}(t), \hat{u}(t), \rho] > s_*, \quad \forall [\hat{x}(t), \hat{u}(t)] \in X \times U \quad (3.18)$$

El cumplimiento de esta propiedad de observabilidad robusta significa que la trayectoria del estado del reactor $x(t)$ puede ser robustamente reconstruida vía un estimador no lineal (Alvarez y López, 1999), con un error de propagación en la medición (en “y” y “h”) proporcional a $1/s_*$.

De fundamentos físicos, la viscosidad de la resina $\mu(c, T)$ disminuye con la temperatura; el calor intercambiado “h” aumenta con la temperatura. La dependencia de “h” con la viscosidad fría η (a T_f) disminuye con el aumento de la temperatura del recipiente (T_r), significando que esta temperatura T_r se debe establecer suficientemente baja, para producir un cambio significativo (sensibilidad) admisible del calor intercambiado con la conversión de grupos ácidos que cambia con el curso de la reacción, o equivalente, satisfacer adecuadamente la condición de observabilidad robusta de la trayectoria [Ec. (3.18)]. Por otro lado, las consideraciones de mezclado y de flujo a través de la tubería imponen las restricciones de la temperatura más baja de la resina alquidálica que se puede alcanzar en el recipiente de muestreo. Así, *el problema de diseño del recipiente de muestreo (hardware) equivale a encontrar una temperatura del recipiente (T_r) que representa, un compromiso conveniente entre el cumplimiento de la condición de observabilidad [Ec. (3.18)] y el manejo de una resina fría fluida en el recipiente y en la tubería del circuito de recirculación de la muestra*. Este diseño se presentará en la sección 4.1 del capítulo 4.

3.4. Conclusiones

En este caso de estudio, la propiedad de observabilidad se denomina observabilidad instantánea de una trayectoria de estados, es decir, con la medición y sus derivadas temporales en cada tiempo se puede reconstruir los estados. Por ejemplo, esta propiedad en lenguaje práctico equivale a aplicar el método diferencial en reactores químicos para determinar la tasa de reacción, o bien la calorimetría diferencial para obtener las tasas de calor generado y de calor intercambiado. El cumplimiento de la propiedad de observabilidad a lo largo de la trayectoria de estados del reactor $x(t)$, constituye un requisito previo a la construcción e implementación del estimador geométrico.

Aplicando las herramientas de estimación geométrica no lineal al problema de estimación, se encontró que el sistema es completamente observable ($k_o = n$) por lo que se habla del cumplimiento de la propiedad de observabilidad. La caracterización de esta propiedad hace posible un enfoque unificado para los aspectos del diseño del recipiente (hardware) y del estimador de estados no lineal (software). Entonces, verificada esta propiedad se procede al diseño e implementación del estimador, que será presentado en el capítulo 4.

Capítulo 4

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DEL INSTRUMENTO ESTIMADOR

En este capítulo se presenta el diseño del instrumento estimador (hardware y software) para un reactor de resinas alquidálicas. Primero se diseña el recipiente de muestreo (hardware) mediante consideraciones de diseño estándar de equipo de mezclado para aumentar el macromezclado, para propósitos de intercambio de calor. Segundo, basándose en un conjunto dado de experimentos preliminares, se ajustan los parámetros del modelo del reactor de alquidales (sin considerar la recirculación de la resina, y posteriormente considerando ésta). Tercero se diseña un estimador de estados no lineal (versión geométrica) empleando la técnica calorimétrica. Por último se presentan los resultados y su funcionamiento validado frente a los datos experimentales. Encontrando que debido a que hubo variabilidad entre las corridas experimentales, éstas se deben tomar como diferentes operaciones nominales.

4.1. Sistema experimental (diseño del hardware)

Para calibrar el modelo de estimación, se llevó a cabo una polimerización alquidálica inicial a una temperatura de 210°C en un reactor piloto con el sistema mostrado en la Figura 1. El reactor fue cargado con una mezcla de poliácido, polialcohol y ácidos grasos. Por razones de confidencialidad industrial, la composición de la carga inicial ni el tipo de reactivos no se puede dar a conocer. Siguiendo el trabajo de Händel (1996), se estableció la temperatura del recipiente de muestreo en 125°C. A la temperatura alta del reactor (210°C), el término $\partial_{\eta}h$ en la condición de observabilidad [Ec. (3.21)] es muy pequeña, significando que el modelo de observabilidad es muy pobre. Por lo tanto, la temperatura del alquidal se debe disminuir para incrementar el valor de $\partial_{\eta}h$ y tener una sensibilidad adecuada (es decir, una variación significativa de la viscosidad fría con la conversión).

El tipo de agitador del recipiente y su velocidad de agitación (N en rpm), se escogieron de acuerdo a las consideraciones de diseño estándar de equipo de mezclado (Oldshue, 1983), para aumentar el macromezclado con propósitos de intercambio de calor. La temperatura de entrada del agua en el serpentín se fijó en 20°C. El diámetro del serpentín se estableció en D_o , y un valor inicial para el par flujo del fluido en el serpentín/longitud del serpentín $(w_j-L_c)_0$ se eligió de acuerdo a las correlaciones de transporte de calor anteriormente mencionadas (véase sección 2.3.3 del Capítulo 2), entendiéndose que este par será ajustado para satisfacer adecuadamente la condición de observabilidad robusta [Ec. (3.21)]. La temperatura del recipiente y las temperaturas de salida y entrada del agua en el serpentín fueron medidas en línea, y el calor intercambiado fue obtenido de la ecuación 2.11. Se tomaron muestras de alquidal del reactor y se analizaron fuera de línea: la viscosidad fría se midió con un viscosímetro de cono-plato ICI en un intervalo de temperaturas de 100 a 150°C [esto es, abarcando una temperatura de 125°C reportada por Händel (1996)], y el número ácido se determinó mediante titulación con KOH.

4.2. Condiciones de mezclado

Se conoce que para un recipiente agitado (Nagata, 1975) se considera régimen laminar cuando el número de Reynolds es menor a 90 y régimen turbulento para un Reynolds mayor a 10000. Para

tubos (Geankoplis, 1982) se considera régimen laminar para un Reynolds menor a 2100 y régimen turbulento para un Reynolds mayor a 10000. Entonces, con las condiciones de mezclado que se tienen en el recipiente y en el serpentín, se presenta un régimen laminar en el recipiente (con número de Reynolds, de 30 a 5; véase Fig. 2a) al igual que en el serpentín (con número de Reynolds, alrededor de 300, Fig. 2b) por lo que la resistencia del lado del fluido en el serpentín ($1/h_j$) se debe considerar debido a que está afectando en un 20% en la resistencia total ($1/U$). Esto implica que la temperatura de la pared no se debe considerar como la temperatura media del fluido en el serpentín. Como el coeficiente de transferencia de calor del agua (h_j) varía poco con el tiempo (véase Figura 3) se toma como una constante ($504 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$) para inferir el coeficiente global de transferencia de calor.

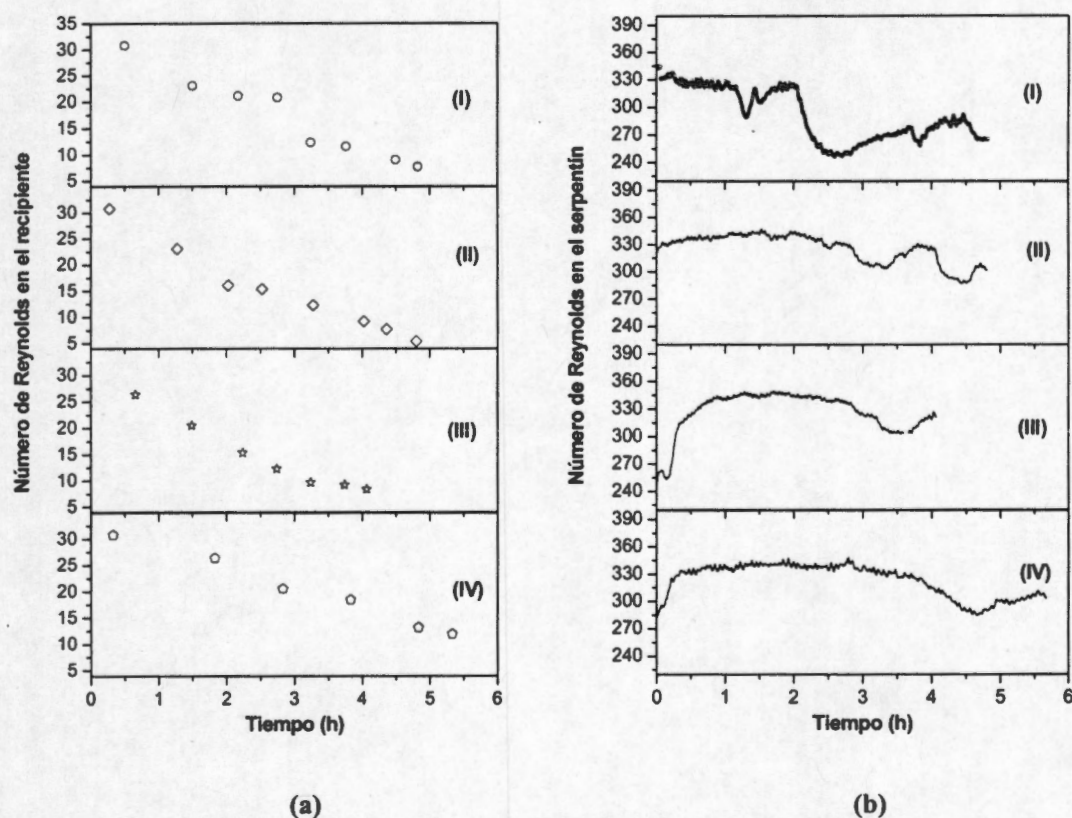


Figura 2. Número de Reynolds experimentales para el Experimento I (O), Experimento II (◇), Experimento III (☆) y Experimento IV (△)

En la Fig. 3, se observa que el coeficiente de transferencia de calor de la resina (h_r) disminuye drásticamente (aprox. en 5 h), esto se debe principalmente al incremento de la viscosidad con la conversión (Hamielec, 1982). Se ha reportado que en los serpentines de enfriamiento, esta

delgada capa se forma fácilmente en regiones aisladas debido a que no hay un mezclado efectivo en dichas regiones, provocando dificultades operacionales (Hamielec, 1982).

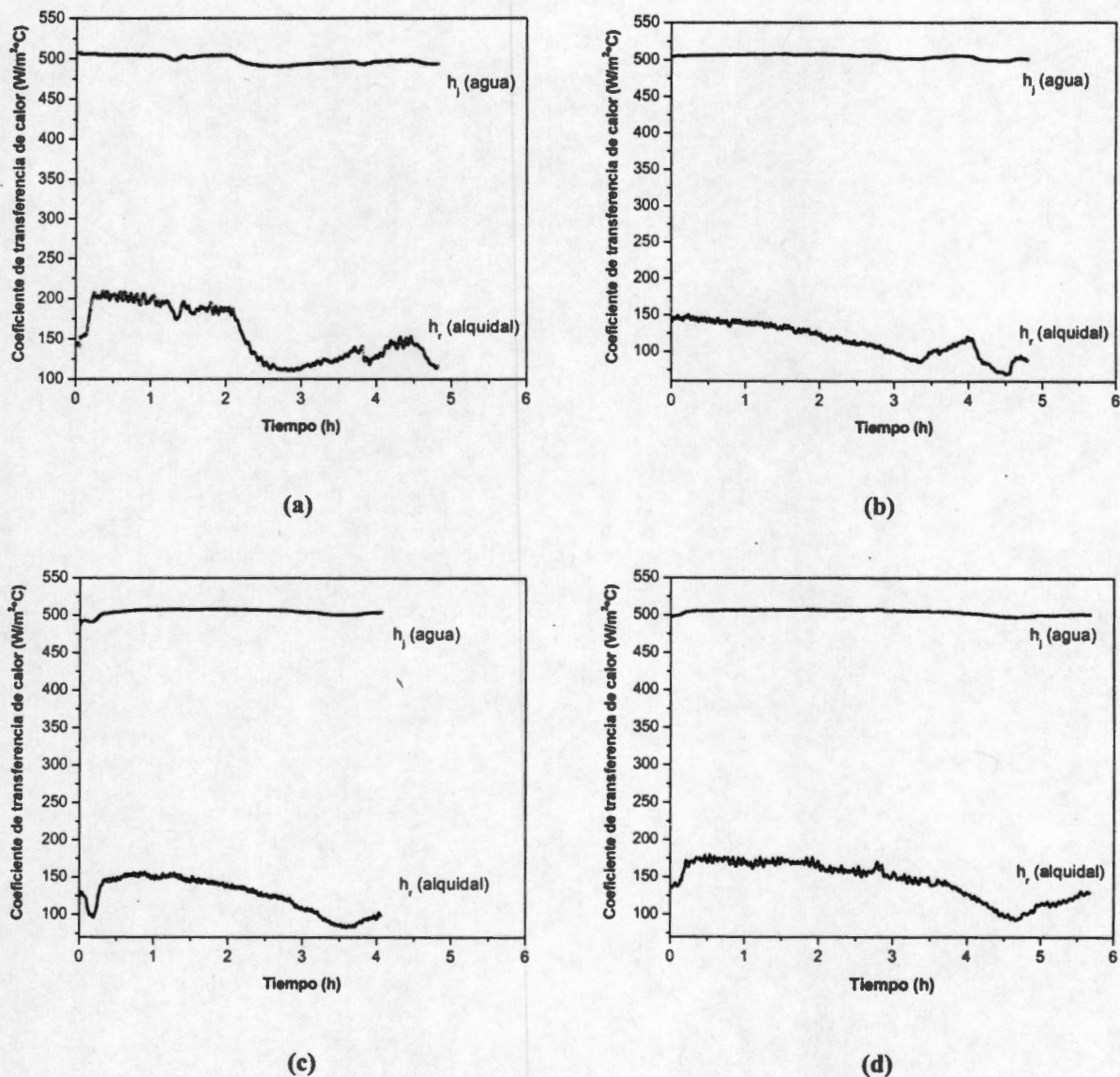


Figura 3. Coeficientes experimentales de transferencia de calor. (a): Experimento I, (b): Experimento II, (c): Experimento III y (d): Experimento IV

4.3. Ajuste de los parámetros del modelo

En el ajuste de los parámetros del modelo reo-cinético (Ec. 2.1) y el modelo de transporte de calor (Ec. 2.13d) se deben calibrar ocasionalmente, especialmente cuando se utilice una nueva formulación u otra materia prima en la polimerización.

4.3.1. Ajuste del modelo reo-cinético

Este ajuste se obtuvo con mediciones de viscosidad fría y número ácido de muestras del alquidal a diferentes temperaturas. Con estas mediciones se hizo un ajuste no lineal para determinar los coeficientes de la expresión de viscosidad-conversión tipo volumen-libre (modelo reo-cinético, Ec. 2.1). Esta expresión fue ajustada para un material en específico en un intervalo de temperaturas de 100 a 150°C, así los parámetros ajustados experimentalmente son los siguientes:

$$a_{\eta}(T) = \left[\frac{a_1}{T + a_2} - a_3 \right] [\ln 10], \quad b_{\eta}(T) = \left[b_3 - \frac{b_1}{T + b_2} \right], \quad c_{\eta}(T) = \left[c_3 - \frac{c_1}{T + c_2} \right] \frac{1}{[\ln 10]}.$$

4.3.2. Ajuste del modelo de transporte de calor

El ajuste de los parámetros del modelo de transporte de calor (p_h) se llevó a cabo debido a que se necesita una calibración *a priori* y ocasional de la expresión del coeficiente de transporte de calor (h_r) del lado de la resina alquidálica,

$$h_r = a_N (k_r/D) [R_c(\mu)]^{b_N} [Pr(\mu)]^{c_N} [\mu/\mu_w]^{d_N}, \quad p_h = (a_N, b_N, c_N, d_N)' \quad (2.13d)$$

Este ajuste se efectuó de dos formas: (i) sin considerar la recirculación del alquidal, y (ii) considerando ésta. En esta sección se presentan los mejores ajustes (véase Apéndice E) obtenidos que fueron utilizados para validar el instrumento estimador. Los datos experimentales utilizados en estos ajustes se presentan en la Fig. 4.

Los números adimensionales importantes en estos ajustes son el número de Reynolds (Re) y el cociente de viscosidades (μ/μ_w), el primero nos indica el patrón de flujo y el segundo es un término de corrección que contiene una propiedad importante física del fluido agitado [que en este caso de estudio, (μ/μ_w) decrece ya que la μ_w aumenta drásticamente debido a que T_w es una temperatura baja comparada con la temperatura del recipiente (125°C)]. Los ajustes obtenidos presentan un funcionamiento mejor cuando se considera la recirculación de la resina, que de acuerdo a la literatura (Nagata, 1975; Geankoplis, 1982; Oldshue, 1983; Perry et. al., 1992) tales ajustes de la Ec. 2.13d tienen como características exponentes del número de Reynolds altos (típicos de correlaciones de flujo turbulento) y del cociente de viscosidades altos (típicos de las correlaciones para flujo laminar) (véase Apéndice E, caso con recirculación). De acuerdo a lo anterior, una de las conclusiones de este trabajo es la de que estos ajustes sólo sugieren que el

ajuste que se debe considerar es uno que incluya la recirculación de la resina para garantizar el funcionamiento del estimador.

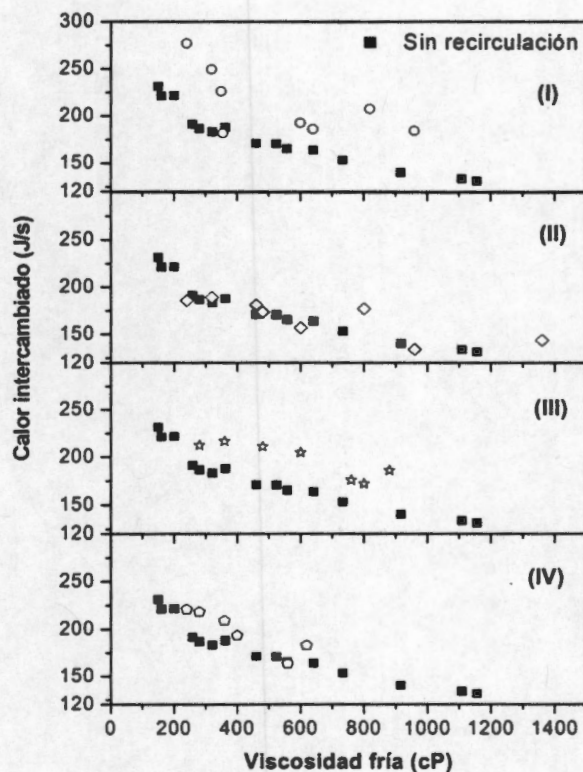


Figura 4. Datos experimentales sin recirculación (■) y con recirculación [Experimento I (○), Experimento II (◇), Experimento III (☆) y Experimento IV (△)]

Caso i: Ajuste sin recirculación

Los datos de calor intercambiado “medido”, se obtuvieron a partir de varias muestras de alquidal de viscosidades conocidas. Se analizó cada una de estas muestra; para tales análisis se agregó el alquidal al recipiente y se acondicionó el sistema de intercambio de calor (prototipo/equipo A de la Fig. 1) hecho esto se midieron las temperaturas de recipiente, de entrada y salida de agua del serpentín. Estas mediciones fueron hechas *sin recirculación*. Se hizo un ajuste lineal multivariable para determinar los parámetros del modelo de transporte de calor a partir de la Ec. 2.13d, y las mediciones de calor intercambiado y viscosidad fría (véase Fig. 4). En este caso los parámetros del mejor ajuste (véase Apéndice E) obtenido son los siguientes,

$$p_h = (a_N, b_N, c_N, d_N)' = (1.178, 2/3, 1/3, 0.14)'$$

este ajuste fue realizado dejando libre el parámetro a_N (i.e., sólo se ajusta a_N) y manteniendo constantes b_N , c_N y d_N de la Ec. 2.13d.

Caso ii: Ajuste con recirculación

Se hizo un ajuste lineal multivariable para determinar los parámetros del modelo de transporte de calor a partir de la Ec. 2.13d, y las mediciones de calor intercambiado y viscosidad fría (véase Fig. 4), para cada experimento. Con respecto al Experimento I, el ajuste fue realizado dejando libre los parámetros a_N y d_N (i.e., sólo se ajustan a_N y d_N) y manteniendo constantes b_N y c_N de la Ec. 2.13d. En cuanto a los Experimentos II, III y IV, los ajustes se realizaron dejando libre todos los parámetros (i.e., se ajustan a_N , b_N , c_N , y d_N) de la Ec. 2.13d.

De acuerdo a estos resultados se observó que el mejor ajuste para los Experimentos II, III y IV se obtuvo variando todos los parámetros de la Ec. 2.13d; con respecto al Experimento I se logró obtener un buen ajuste variando sólo dos parámetros de tal ecuación (véase Apéndice E). Estos ajustes muestran que el parámetro d_N del cociente de viscosidades de dicha ecuación en algunas corridas es más laminar (experimento IV) que en otras (experimentos I, II y III), ya que de acuerdo a Nagata (1975) en fluidos altamente viscosos este exponente crece [de 0.14 (caso turbulento) a 0.2 (caso laminar)]. En este caso los parámetros, del mejor ajuste obtenido para cada experimento, son los siguientes:

$$\text{Experimento I: } p_h = (a_N, b_N, c_N, d_N)' = (1.5833, 2/3, 1/3, 0.1795)'$$

$$\text{Experimento II: } p_h = (a_N, b_N, c_N, d_N)' = (0.2889, 0.8542, 0.4766, 0.2945)'$$

$$\text{Experimento III: } p_h = (a_N, b_N, c_N, d_N)' = (15.3289, 0.3605, 0.1855, 0.2931)'$$

$$\text{Experimento IV: } p_h = (a_N, b_N, c_N, d_N)' = (0.1525, 0.6971, 0.6822, 0.5035)'$$

4.4. Estimador de estados no lineal (diseño del software)

Dada la matriz de observabilidad no singular no lineal [Ec. (3.20)], y teniendo diseñado el recipiente de muestreo (hardware) de manera que la condición de observabilidad [Ec. 3.21] se satisfaga a la luz de las especificaciones y restricciones del equipo, la construcción del correspondiente estimador geométrico no lineal prosigue de una aplicación directa del procedimiento dado en Alvarez y López (1999) :

$$\dot{\hat{x}} = f[\hat{x}, u(t), \hat{p}] + G_p[\hat{x}, u(t), \hat{p}] \{y - h[\hat{x}, u(t), \hat{p}]\} \quad (4.1)$$

$$G_p(\hat{x}, u, \hat{p}) = [O^{-1}(\hat{x}, \delta, p)] K_p(\zeta, \omega)'$$

$$K_p(\zeta, \omega) = (2\zeta\omega, \omega^2)$$

donde G_p es una matriz de ganancias no lineal, ζ es el factor de amortiguamiento y ω es el parámetro ajustable (o frecuencia característica) de la respuesta del error de salida. El estimador converge si el parámetro de celeridad se elige de manera que la desigualdad siguiente se satisfaga:

$$\omega > 2\zeta (\partial_{\eta}\phi_2)/(\partial_{\eta}h) \quad (4.2)$$

En forma detallada, el estimador está dado por:

$$\dot{\hat{\eta}} = \hat{k}\hat{\eta} + g_{\eta}[\hat{\eta}, u(t), \zeta, \omega, \hat{p}] \{y - h[\hat{\eta}, u(t), \hat{p}]\} \quad (4.3a)$$

$$\dot{\hat{k}} = g_k[\hat{\eta}, u(t), \zeta, \omega, \hat{p}] \{y - h[\hat{\eta}, u(t), \hat{p}]\} \quad (4.3b)$$

$$\hat{c} = \beta(\hat{\eta}, A_0, T_f, p_{\eta}) \quad (4.3c)$$

donde

$$g_{\eta}(\eta, u, \zeta, \omega, \hat{p}) = 2\zeta\omega/[\partial_{\eta}h(\eta, u, \zeta, \omega, \hat{p})]$$

$$g_k(\eta, u, \zeta, \omega, \hat{p}) \approx \omega^2/[\eta\partial_{\eta}h(\eta, u, \zeta, \omega, \hat{p})]$$

$$\zeta = 0.71, \quad \omega = 10 k^*, \quad k^* \approx \partial \ln \eta / \partial t$$

De los datos experimentales viscosidad fría se obtuvo un valor representativo k^* de la dinámica de la viscosidad fría, con este dato el estimador de estados (software) se sintonizó diez veces más rápido que la dinámica de la viscosidad fría ($\omega = 10k^*$). En nuestro caso, (véase Tabla 2) esta sintonización da un compromiso adecuado entre la velocidad de reconstrucción y tolerancia a los errores de las mediciones y del modelado.

Tabla 2. Tiempo característico del proceso (t_p) y valor k^*

Experimento	t_p (h)	k^* (1/min)
I	3.0617	0.00544
II	2.7965	0.00596
III	2.8445	0.00586
IV	5.1449	0.00324

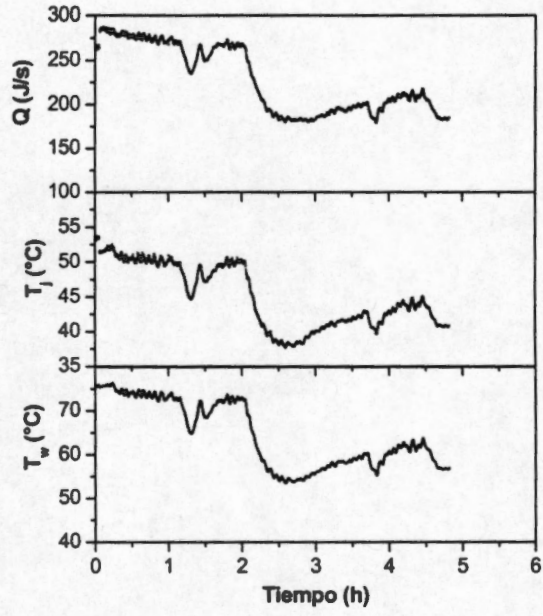
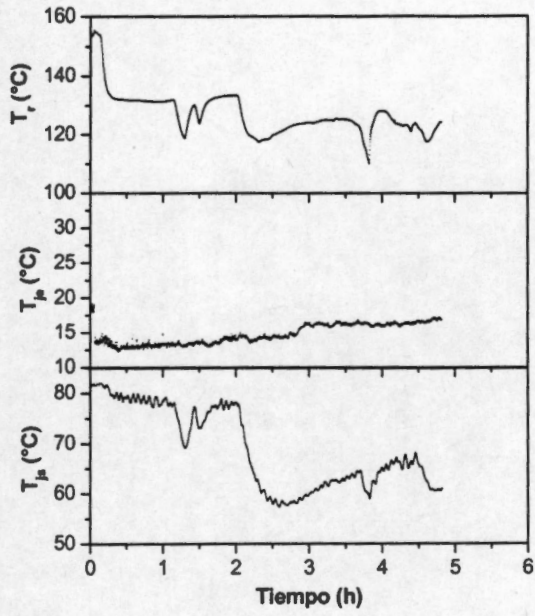
Como se observa en la Tabla 2, estos experimentos presentan diferentes tiempos característicos que pueden deberse a la temperatura y al flujo de agua removida del reactor, ocasionando que el tiempo de polimerización sea diferente para cada experimento. Esto muestra que la cinética de los alquidales es extrema, hecho que se ha mostrado en estudios previos (Flory, 1953; Lin y Hsieh, 1977; Aigbodion y Okieimen, 1996). Para efectos de este estudio supondremos que los experimentos I, II, III y IV corresponden cada uno a una operación nominal diferente (que emula lo que serían diferentes grados de productos).

4.5. Validación experimental del instrumento estimador

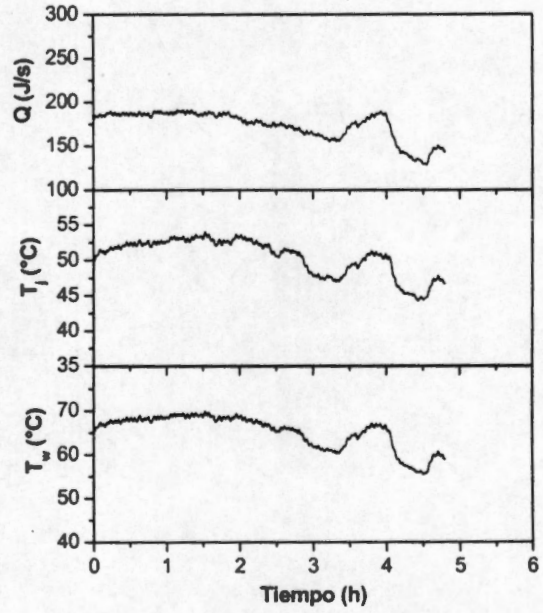
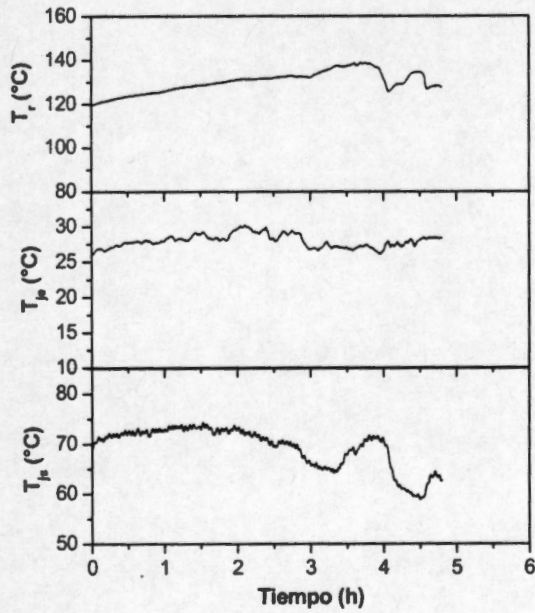
Este instrumento estimador fue validado con cuatro experimentos (I, II, III, y IV). Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. (9-12) (empleando el ajuste sin recirculación) y en las Figuras (13-16) (empleando el ajuste con recirculación).

Se aclara que en las Figs. (9-16) presentadas en esta sección no se muestran todos los valores estimados debido a que en la parte final de la reacción de polimerización (después de 4 hr.) el sensor inteligente no tiene un buen desempeño, ya que la viscosidad fría (conversión y número ácido) aumenta abruptamente con el tiempo en la mayoría de los experimentos a excepción del experimento IV, y la viscosidad disminuye (antes de las 6 hr.) con el tiempo y esto no es posible. El aumento abrupto de la viscosidad fría (conversión y número ácido) se marca más cuando se utiliza el ajuste sin recirculación, al contrario que cuando se emplea el ajuste con recirculación. Con respecto al parámetro k , este se hace negativo (antes de las 6 hr.) lo que indica que la viscosidad está disminuyendo.

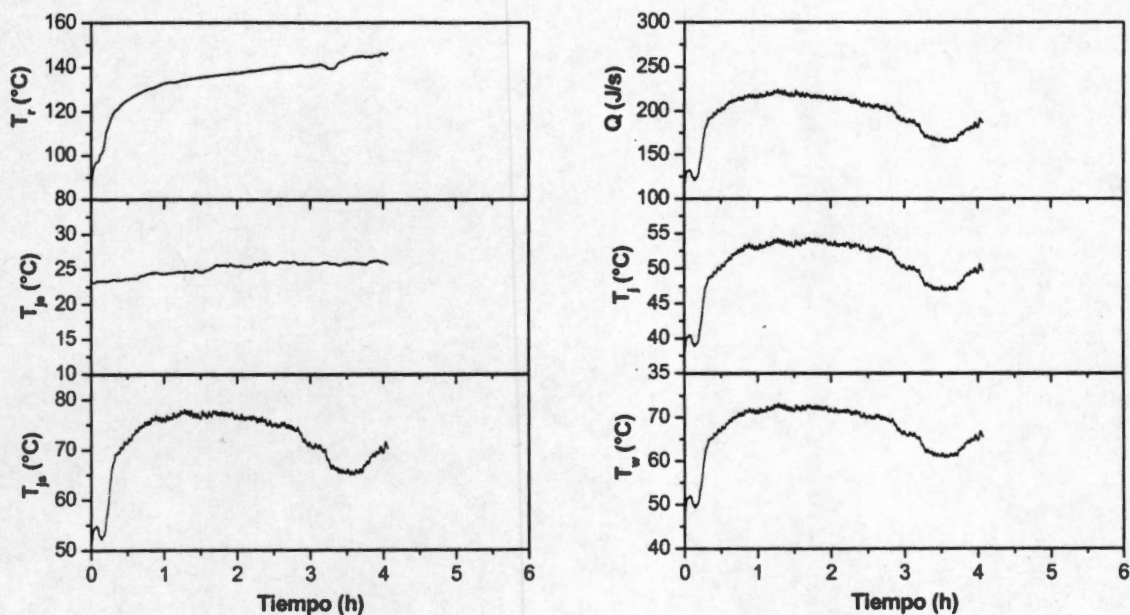
En las Figs. (5-8), se presentan las evoluciones de temperatura del recipiente (T_r), temperatura de entrada del agua al serpentín (T_{je}), temperatura de salida del agua del serpentín (T_{js}), calor intercambiado (Q), temperatura promedio del agua en el serpentín (T_j) y la temperatura de la pared (T_w), de las diferentes reacciones. En estas figuras se observa que la falta de un buen control de la temperatura del recipiente podría ser una fuente de error en la inferencia del estado (η) y la variable de interés (c).



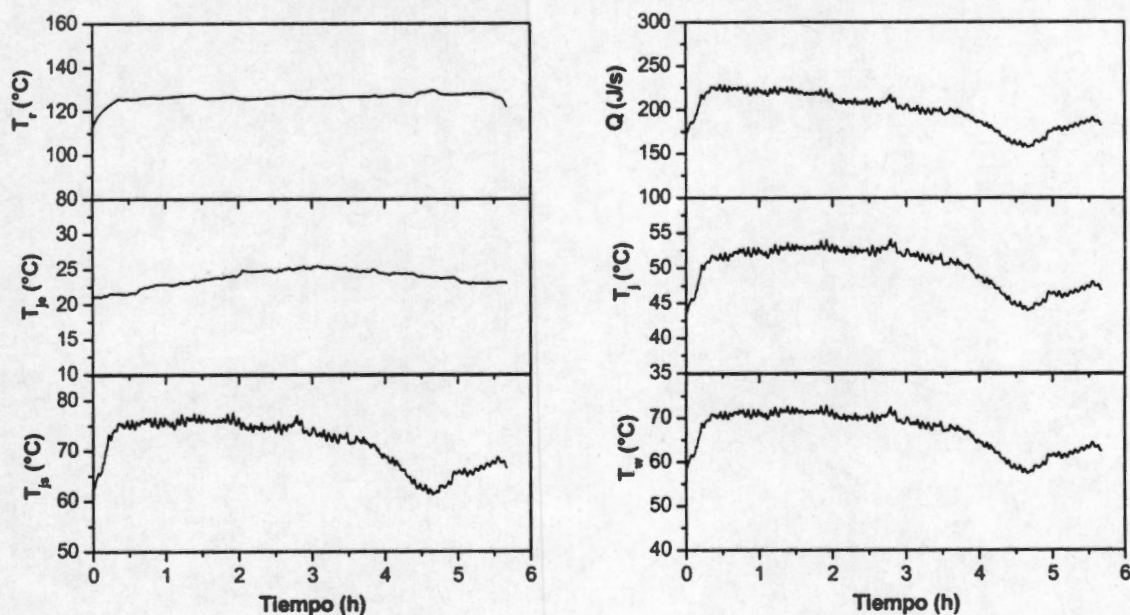
(a) (b)
Figura 5. Mediciones directas (a) e indirectas (b) del Experimento I



(a) (b)
Figura 6. Mediciones directas (a) e indirectas (b) del Experimento II



(a) (b)
Figura 7. Mediciones directas (a) e indirectas (b) del Experimento III



(a) (b)
Figura 8. Mediciones directas (a) e indirectas (b) del Experimento IV

En las Figs. (9a-16a), se presentan las evoluciones de la viscosidad fría (η) y el parámetro ajustable (k), la conversión de los grupos ácidos (c), y el número ácido (A) con el tiempo. En estas figuras se observa que a pequeños sesgos en el estimado de la conversión (o en viscosidad

fría) provocará oscilaciones bruscas en los estimados del parámetro k . En las Figs. (9b-16b) se muestran las evoluciones del calor intercambiado (Q), coeficiente global de transferencia de calor (U), y coeficiente de transferencia de calor de la resina (h_r) con el tiempo.

Caso i: Ajuste sin recirculación

En este caso donde se utiliza el **ajuste sin recirculación** (Figs. 9-12), se observa que el sensor inteligente converge sin sesgos las primeras cuatro horas de monitoreo, pero en la parte final no sigue la tendencia de los datos experimentales. En este caso el sensor inteligente presenta un buen desempeño, ya que este converge rápidamente (aprox. en 30 min) hacia los datos experimentales, a excepción de la parte final que se presenta un sesgo notorio debido a que se necesita un reajuste de los parámetros del modelo.

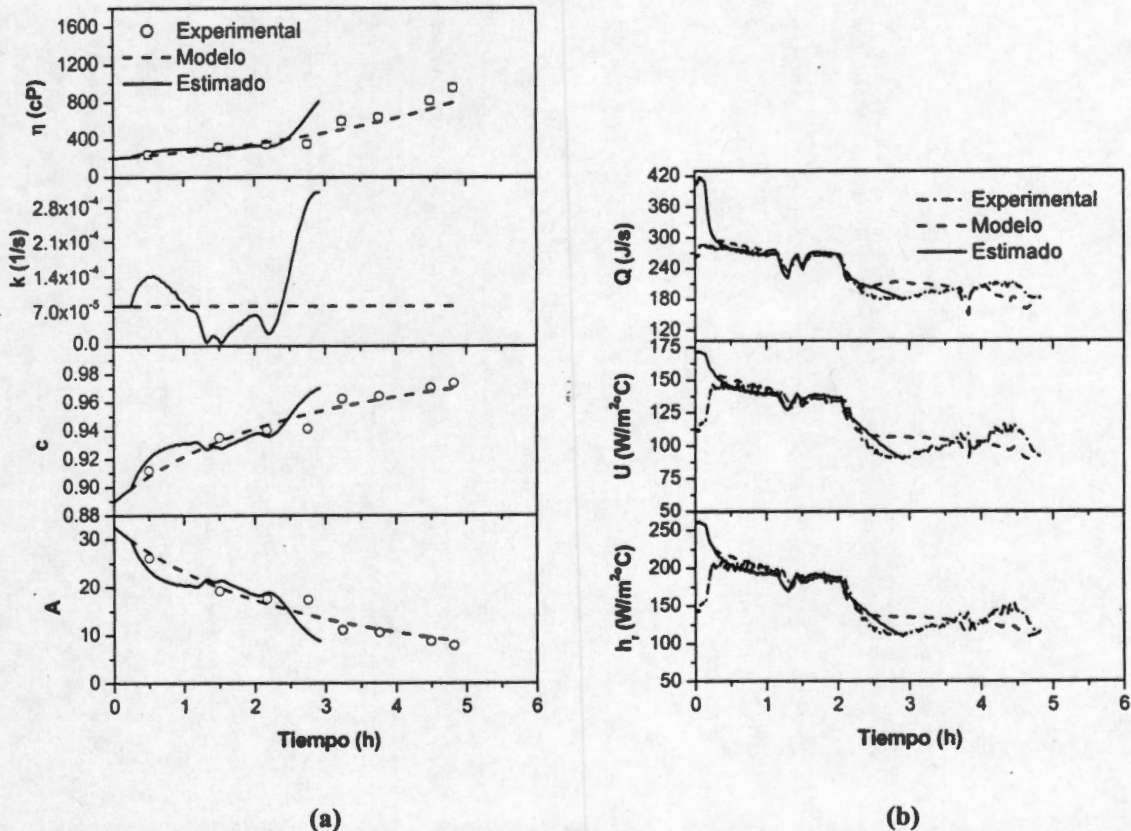


Figura 9. Desempeño del estimador utilizando el ajuste sin recirculación para el Experimento I

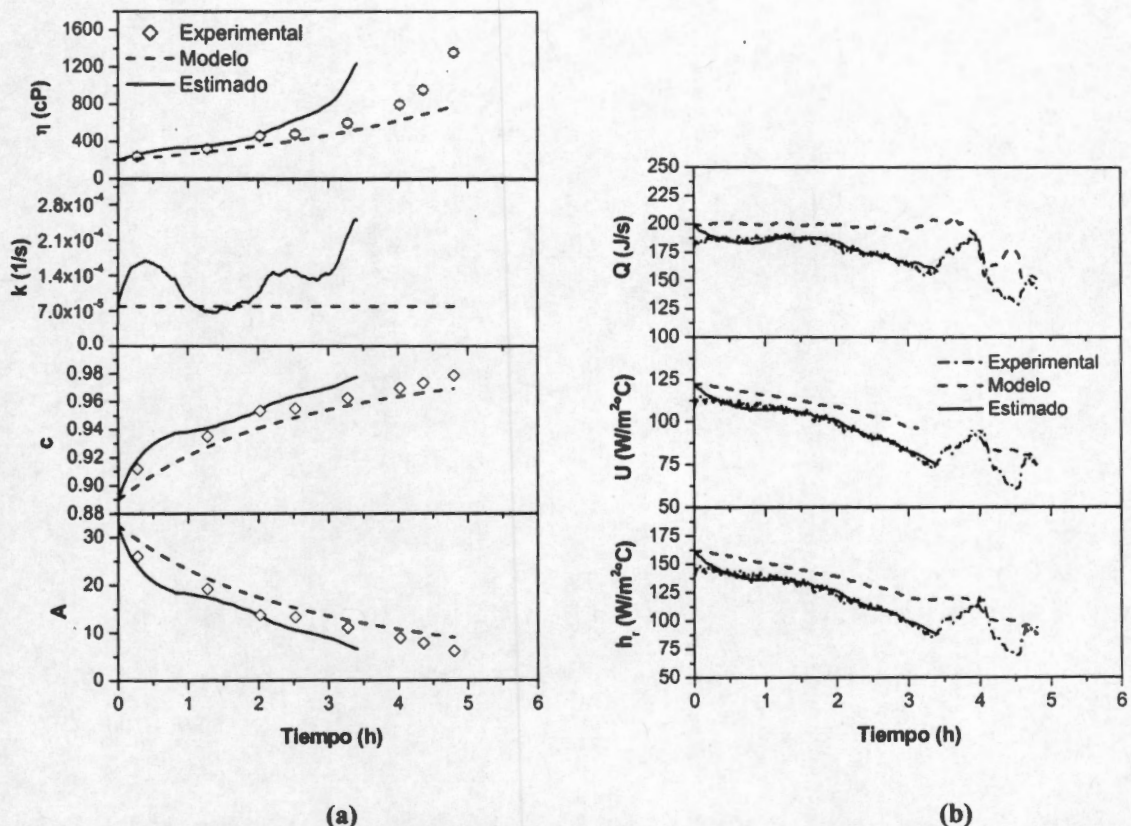


Figura 10. Desempeño del estimador utilizando el ajuste sin recirculación para el Experimento II

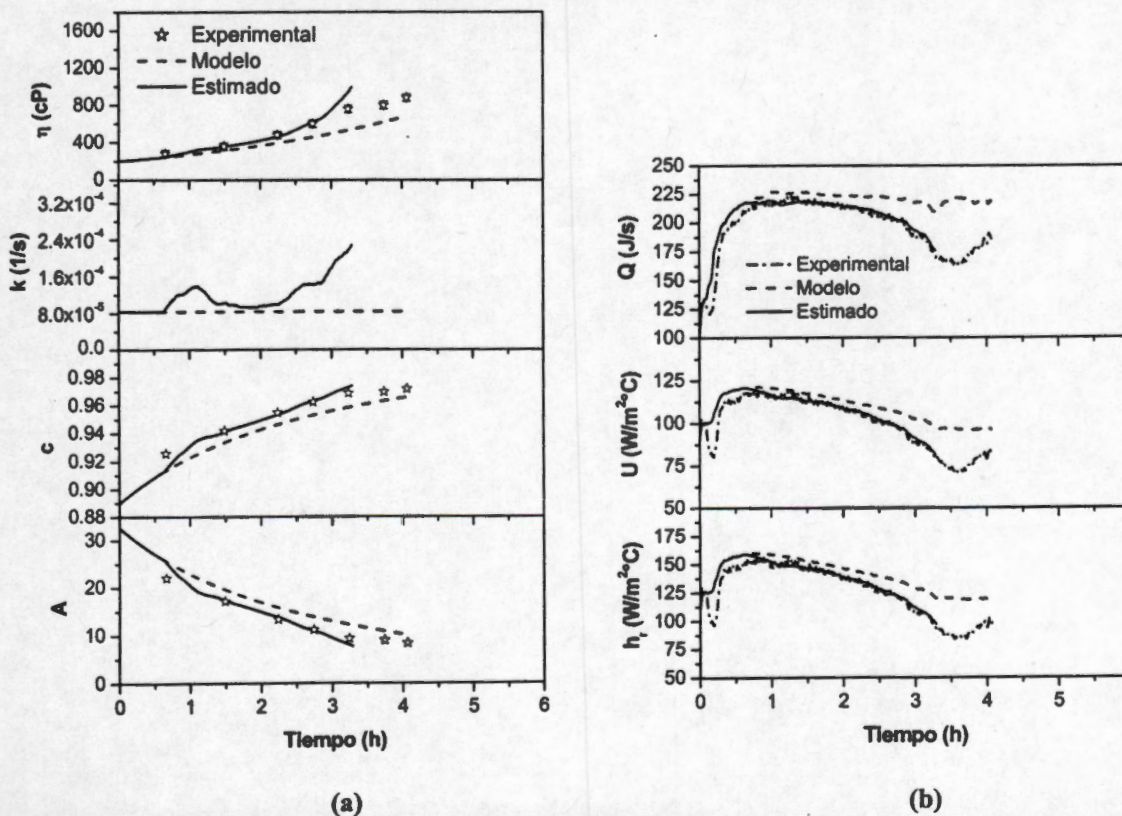


Figura 11. Desempeño del estimador utilizando el ajuste sin recirculación para el Experimento III

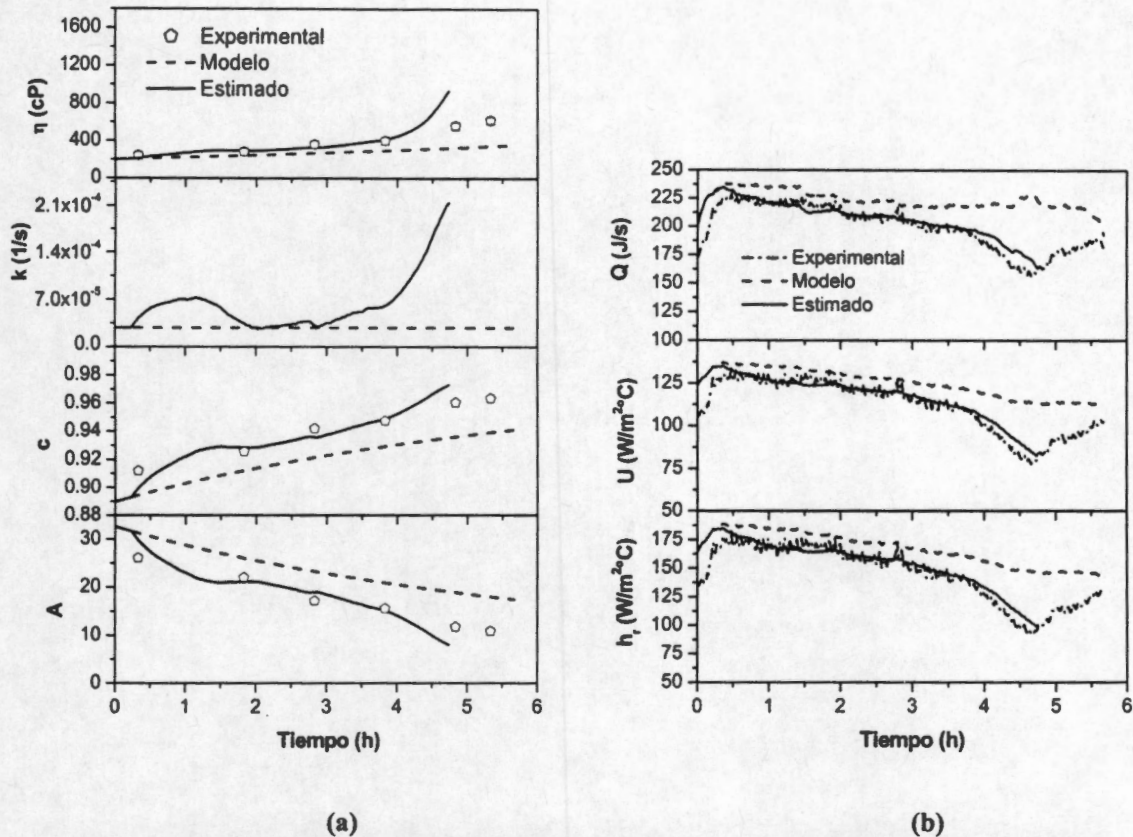


Figura 12. Desempeño del estimador utilizando el ajuste sin recirculación para el Experimento IV

Caso ii: Ajuste con recirculación

En este caso donde se utiliza el **ajuste con recirculación** (Figs. 13-16) el sensor inteligente presenta un buen desempeño (hasta las cuatro horas pero al final éste no es bueno) ya que este converge (aprox. en 30 min) hacia los datos experimentales. En este caso el sensor converge sin sesgos en los Experimentos II, III y IV a excepción del Experimento I que presenta un sesgo de aproximadamente 5%.

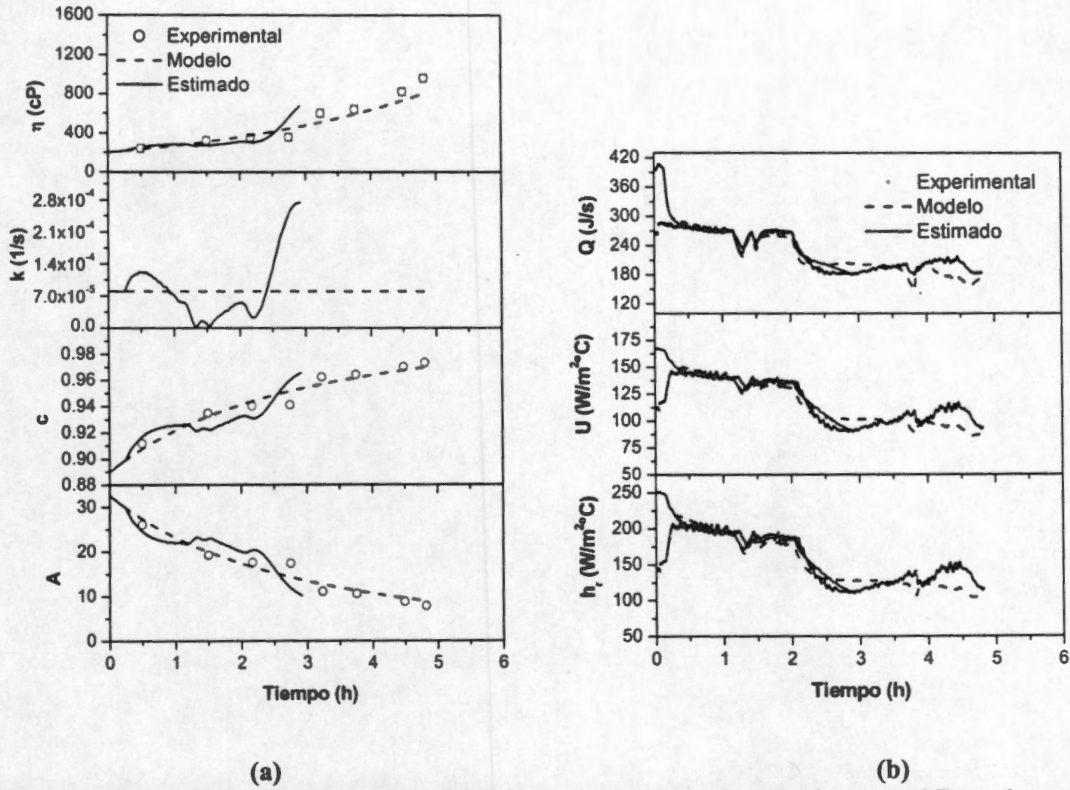


Figura 13. Desempeño del estimador utilizando el ajuste con recirculación para el Experimento I

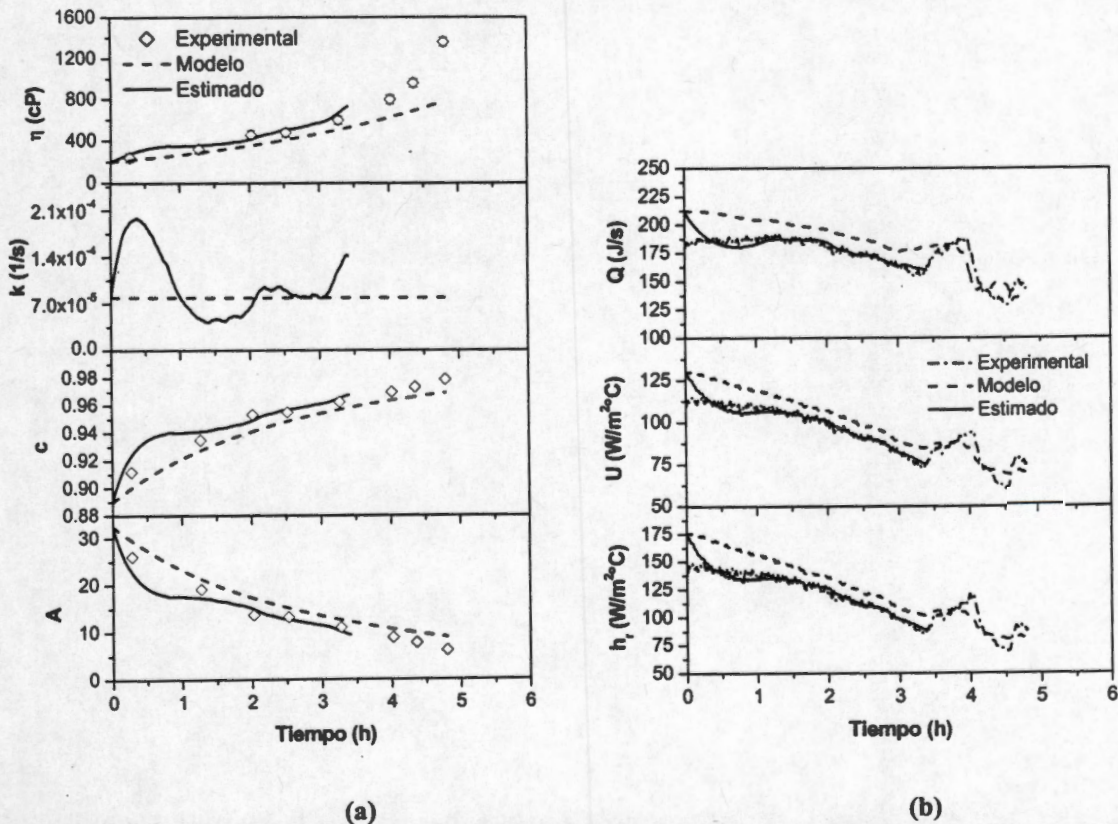
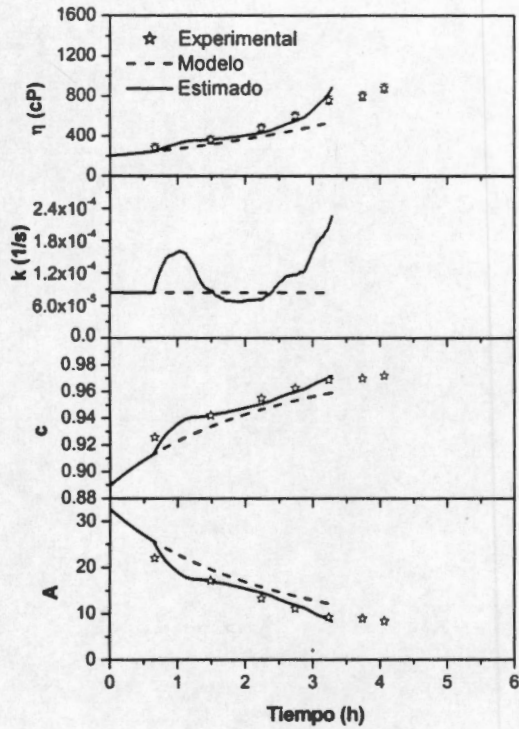
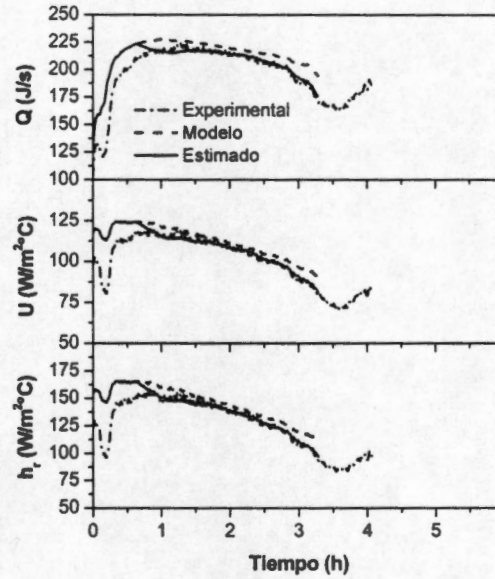


Figura 14. Desempeño del estimador utilizando el ajuste con recirculación para el Experimento II

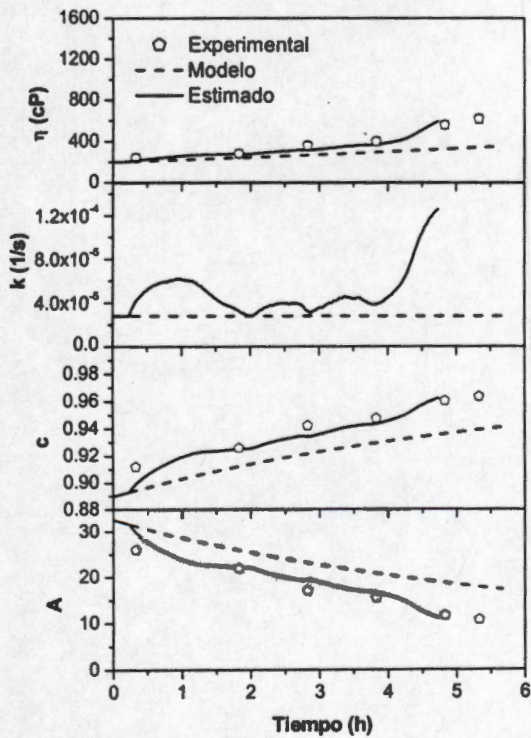


(a)

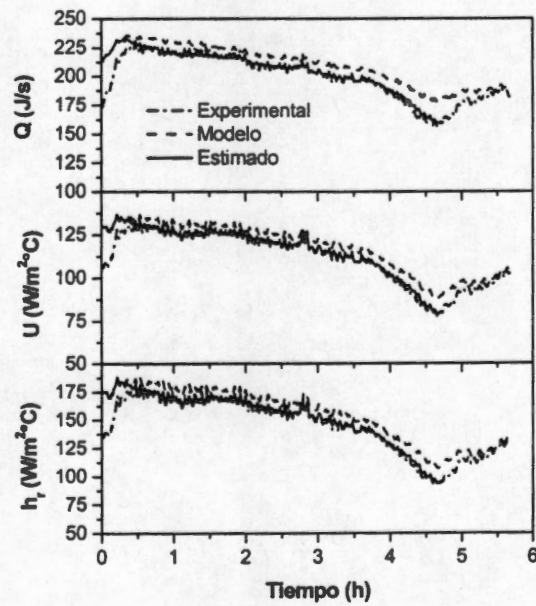


(b)

Figura 15. Desempeño del estimador utilizando el ajuste con recirculación para el Experimento III



(a)



(b)

Figura 16. Desempeño del estimador utilizando el ajuste con recirculación para el Experimento IV

En los casos anteriores el estimador no produce estimados convergentes a los experimentales en la zona de alta conversión (al final del proceso), por lo que se infiere que en esta zona no se verifica un cumplimiento robusto de la propiedad de observabilidad robusta, aún cuando matemáticamente la matriz de observabilidad sigue siendo no singular.

Si el sistema es instantáneamente observable (Alvarez y López, 1999; Hernández y Alvarez, 2003), entonces existe un observador dinámico que reconstruye los estados arbitrariamente rápido siendo la limitante la dinámica de alta frecuencia y el ruido en las mediciones que se amplifican cuando el estimador se hace muy rápido.

Una discusión más a detalle de estos aspectos está fuera de los alcances de este proyecto, para aspectos más avanzados (criterio de convergencia, etc.) se sugiere consultar los trabajos de Alvarez y López (1999), Alvarez (2000) y Hernández y Alvarez (2003).

4.6. Conclusiones

De acuerdo a estos resultados, no existen grandes diferencias entre utilizar cualquiera de estos dos ajustes pero sería recomendable incluir la recirculación de la resina en ajustes posteriores ya que muestra una descripción mejor el ajuste con recirculación. Además estos resultados muestran que el estimador debe ser calibrado (ajustado) sólo para una trayectoria nominal de operación y el funcionamiento de estimador se podrá garantizar para operaciones en la vecindad de la trayectoria de la operación. Por lo tanto, para mejorar el desempeño del estimador se propone mejorar el control de temperatura del recipiente y del reactor, y hacer un estudio a profundidad de las condiciones de operación óptimas tanto en el reactor (remoción de agua) como en recipiente (velocidad de agitación, flujo de agua y flujo de alquidial).

Debido a que el esquema de estimación converge robustamente y es de fácil sintonizado uno esperaría que con las recomendaciones de calibración y funcionamiento que se plantean en este trabajo, este esquema debería funcionar robustamente.

De los resultados obtenidos de la implementación se hacen las siguientes recomendaciones:

- Se sugiere mejorar el control de la temperatura del reactor y de la remoción de agua de la reacción ya que la cinética de los alquidales es extrema (véase Tabla 2).
- La agitación debido a la recirculación equivale a una velocidad de agitación efectiva (N) de 200 rpm en el experimento (IV) y para el experimento (I) esta velocidad es de 240 rpm (i.e. 30 rpm y 70 rpm más que en el caso sin recirculación). En los experimentos (II) y (III) no se ve afectada por la recirculación; esto nos lleva a sugerir que en este sistema propuesto hace falta un dispositivo que controle el flujo de recirculación de la resina.
- Se sugiere emplear el ajuste que considera la recirculación de la resina en la estimación de las variables. Además, aumentar la velocidad de agitación o encontrar flujos óptimos de resina y agua para mejorar la sensibilidad del instrumento estimador al final del proceso.
- Se considera que el recipiente está completamente agitado pero de acuerdo a las dimensiones y condiciones operacionales de este proceso se está trabajando en un régimen completamente laminar ($Re \approx 30 - 5$), ocasionando que el fluido que se encuentra distante del agitador se estanca (Nagata, 1975) por lo que tal vez no se tiene una temperatura uniforme en el recipiente ni en el serpentín. Se sugiere verificar si se tiene un mezclado perfecto en el recipiente.
- El estimador debe ser calibrado para una trayectoria nominal de operación por lo que el funcionamiento de estimador se garantiza para operaciones en la vecindad de la trayectoria de la operación.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

En este último capítulo se discuten y resume los resultados y contribuciones de este trabajo de investigación de maestría. Además, se dan algunas recomendaciones y trabajo futuro de investigación.

5.1. Conclusiones generales y aportaciones del trabajo

En este trabajo se desarrolló e implementó en una planta piloto un instrumento estimador calorimétrico, para estimar en línea la viscosidad fría y la conversión de grupos ácidos de un reactor batch alquidálico. Mediante la validación experimental del instrumento estimador se estableció la factibilidad de la obtención de un estimado en línea de la viscosidad fría y la conversión de grupos ácidos basado en la medición de calor intercambiado, siendo lo anterior posible bajo condiciones de operación y diseño que se identificaron. Teniendo en cuenta que se partió de un diseño existente con datos dados, este estudio permitió identificar el procedimiento a seguir en la segunda fase de este estudio. La ventaja que presenta este sistema de monitoreo (en relación a los presentados en literatura) es que emplea mediciones continuas, instantáneas y de bajo costo.

Se entendieron las condiciones bajo las que este esquema presenta (o deja de presentar) un buen desempeño, y con base en este entendimiento se dan recomendaciones para rediseñar el equipo y mejorar este esquema. En las zonas de baja conversión (donde se cumple la propiedad de observabilidad robusta) el instrumento estimador propuesto funciona bien, pero en las zonas de alta conversión (al final del proceso) en donde los estimados no convergen a los experimentales, se infiere que se pierde la robustez de la propiedad de observabilidad.

La caracterización de la propiedad fundamental de observabilidad robusta no lineal hizo posible un enfoque unificado para los aspectos del diseño del hardware y software del problema. Se incursionó en un campo en el que no hay muchos desarrollos, esto es, el diseño integrado equipo-estimación-control.

5.2. Recomendaciones para trabajo a futuro

Este estudio permite recomendar guías / acciones para rediseñar el sistema de intercambio de calor (prototipo A) sobre la base de,

- Un estudio de condiciones de operación tanto del reactor (remoción de agua) y recipiente (velocidad de agitación, flujo de agua y flujo de resina).

- Mejoras al control de temperatura del reactor y al control de temperatura del recipiente.
- Controlar el flujo de alquidal y el flujo de agua.

Otra de las recomendaciones de este trabajo es que el estimador debe ser calibrado para una trayectoria nominal de operación por lo que el funcionamiento de estimador se garantiza para operaciones en la vecindad de la trayectoria de la operación.

Con la base metodológica de este trabajo, se puede abordar como una extensión a sistemas espacialmente distribuidos, la consideración del problema de estimación en un tubo de intercambio (ya que es el enfriador del sistema), buscando un rediseño de éste en lo poco.

REFERENCIAS

- Aigbodion, A.I., and Okieimen. "Kinetics of the Preparation of Rubber Seed Oil Alkyds". *Eur. Polym. J.*, **32**(9), 1105 (1996).
- Alvarez, J., Suárez, R. and Sánchez, A. "Nonlinear Decoupling Control of Free-Radical Polymerization Continuous Stirred Tank Reactors". *Chem. Eng. Sci.* **45** (11) 3341 (1990).
- Alvarez, J., Zaldo, F. and Padilla, S. "Integration of Process and Control Designs by Nonlinear Geometric Methods". *Proc. IFAC-DYCORD+ '95* 363.
- Alvarez, J. and López, T. "Robust Dynamic State Estimation of Nonlinear Plants", *AIChE J.* **45** (1) 107 (1999).
- Alvarez, J., López, T., and Hernández, E. "Robust Estimation of Free-Radical Homopolymer Reactors". *Journal of Process Control*, **10**, 389 (2000).
- Alvarez, J. "Nonlinear State Estimation with Robust Convergence". *Journal of Process Control*, **10** 59 (2000)
- Chappelear, D.C. and Simon, R.H.M. "Process Technology Polystyrene, High Impact Polystyrene, and Styrene-Acrylonitrile Copolymers". *Course Notes*, Chapter 7 in Polymer Reaction Engineering. Course prepared by Lehigh University, and Firestone Synthetic Rubber and Latex Company, for Rubber Chemistry and Technology. June 10, (1977).
- Chiu, W.Y., Carratt, G.M., and Soong, D.S. "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization". *Macromolecules*, **16** (3), 348 (1983).
- Flory, P.J. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York, USA, (1953).
- Fujita, L. and Kishimoto, M. "Interpretation of Viscosity Data for Concentrated Polymer Solution". *J. Chem. Phys.*, **34**, 393 (1961).
- Geankopolis, J.G. "Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias". 2ª ed. CECSA, México, D.F. (1982).
- González, R. "Operación y Control de Reactores de Polimerización Alquidáticos". Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México (2001).
- González, P. "Estimación de Reactores de Homopolimerización en Solución: Efecto de la Estructura de Estimabilidad". Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México (2000).

- Hamer, J.W., Akramov, T.A. and Ray, W.H. "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors II: Non-isothermal Solution Homopolymerization and Copolymerization in a CSTR". *Chem. Eng. Sci.* **36** (12) 1897 (1981).
- Hamielec, A.E. "Principals of Polymer Reactor Design and Operation". *Course Notes*, Parte II. McMaster University, Hamilton, Ontario, (1982).
- Hammouri, H., McKenna, T.F., and Othman, S. "Applications of Nonlinear Observers and Control: Improving Productivity and Control of Free Radical Solution Copolymerization". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4815 (1999).
- Händel, E. "Nicht nur einen Gang Gespart". FARBE&LACK 102, Jahrgang 11, 135 (1996). Patente de BASF (US Patent # 4,735,770)
- Hermann, R. and Krener, A.J. "Nonlinear Controllability and Observability". *IEEE TAC*, **22**(5), 728 (1977).
- Hernández, H. and Alvarez, J. "Robust estimation of continuous nonlinear plants with discrete measurements". *Journal of Process Control*, **13**, 69 (2003).
- Isidori, A. "Nonlinear control systems". 3th Ed., Springer-Verlag, New York (1995).
- Kern, D.Q. "Procesos de Transferencia de Calor". Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México, (1965).
- Lin, C.C., and Hsieh, K.H. "The Kinetics of Polyesterification. I. Adipic Acid and Ethylenglycol". *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2711 (1977).
- López, T. "Estimación y Control no lineal de Reactores Continuos de Copolimerización en Solución". Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México (2000).
- López, T., Hernández H., and Alvarez, J. "Robust Nonlinear Estimation of Alkyd Reactors with Discrete-Delayed Measurements", Proc. Symp. ADCHEM (2000).
- Mankar, R.B., Saraf, D.N., and Gupta, S.K. "On-line Optimizing Control of Bulk Polymerizations: 1. Development of a Software Sensor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2436 (1998).
- McKenna, T.F., Févotte, G., Graillat, C., and J. Guillot. "Joint Use Calorimetry, Densimetry and Mathematical Modeling for Multiple Component Polymerizations", *Trans. IChemE.* **74** (part A) 340 (1996).
- McKenna, T.F., Othman, S., Févotte, G, Santos, A.M., and Hammouri, H. "An Integrated Approach to Polymer Reaction Engineering: a Review of Calorimetry and State Estimation". *Polym. React. Eng.* **8** (1) 1 (2000).

- MacGregor, J.F. "On-line Reactor Energy Balances via Kalman-Filtering", IFAC PRP p.35 (1986).
- Monsanto. "The Chemistry and Processing of Alkyd Resins". Notas publicadas por Monsanto Company, (1952).
- Moritz, H. U.. "Polymerization Calorimetry – a Powerful Tool for Reactor Control. In 3rd International Workshop on Polymer Engineering; Reichert, K. H., Geisler, U., Eds.; VCH Verlag: Berlin (1989).
- Nagata, S. "Mixing: Principles and Applications". John Wiley & Sons, New York, U.S.A (1975).
- Oldshue, J.Y. "Fluid Mixing Technology". Chem. Eng. McGraw-Hill Publications Co., New York, (1983).
- Othman, N., G. Févotte, and T. F. McKenna. "On-line Monitoring of Emulsion Terpolymerization Processes". *Polym. React. Eng.*, 9(4), 271 (2001).
- Padilla, S. and Alvarez, J. "Control of Continuous Copolymerization Reactors". *AIChE J.*, 43(2), 448, (1997).
- Patton, T.C. "Alkyd Resin Technology: Formulating Techniques and Allied Calculations", Interscience Publishers, New York, USA, (1962).
- Perry, R.H., Green, D.W. y Maloney, J.O. "Manual del Ingeniero Químico". Tomo III. 6^a ed., McGraw-Hill/Interamericana de México, S.A. de C.V., México (1992).
- Poehlein, G.W. and Dougherty, D.J. "Continuous Emulsion Polymerization". *Course Notes*, Course prepared by Lehigh University, and Firestone Synthetic Rubber and Latex Company, for Rubber Chemistry and Technology. June 10, (1977).
- Reid, R.C., Prausnitz, and Poling, B.E. "The Properties of Gases and Liquids". 4th edition, McGraw-Hill, Inc. New York, USA (1987).
- Sáenz de Buruaga, I., Echevarría, A., Armitage, P.D., de la Cal, J.C., Leiza, J.R., and J.M. Asua. "On-Line Control of a Semibatch Emulsion Polymerization Reactor Based on Calorimetry", *AIChE J.*, 43 (4), 1069 (1997).
- Sáenz de Buruaga, I., López, T., Pérez, S. and Alvarez, J. "Calorimetric Estimation of Viscosity and Acid Number in Alkyd Reactors". *Proc. IFAC-ADCHEM*, Hong Kong (2003).
- Schmidt, A.D. and Ray, W.H. "The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors I: Isothermal Solution Polymerization in a CSTR". *Chem. Eng. Sci.* 36 1401 (1981).
- Schmidt C.U., and Reichert, K.H. "Reaction Calorimeter: A Contribution to Safe Operation of Exothermic Polymerizations", *Chem. Eng. Sci.* 43 (8) 2133 (1988).

- Schuler, H., and C.U. Schmidt. "Calorimetric-State Estimators for Chemical Reactor Diagnosis and Control: Review of Methods and Applications", *Chem. Eng. Sci.* **47** (4) 899 (1992).
- Schuler, H., and C.U. Schmidt. "Model-Based Measurement Techniques in Chemical Reactor Applications", *Inter. Chem. Eng.* **33** (4) 559 (1993).
- Song, P.S. and Monk, C.J.H. "The measurement of resin viscosity during manufacture: A High Temperature Cone and Plate Viscosimeter", *JOCCA*, **53**, 876 (1970).
- Spiegel, M.R. "Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas". McGraw-Hill, México, D.F. (1991).
- Stephanopoulos, G. "Chemical Process Control". Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1984).
- Whitaker, S. "Fundamental Principles of Heat Transfer", Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1983).
- Wu, R.S.H. "Dynamic Thermal Analyzer for Monitoring Batch Processes", *Chem. Eng. Prog.* September, 57 (1985).
- Zaldo, F. and Alvarez, J. "A Composition-Temperature Control Strategy for Semibatch Emulsion Copolymer Reactors". *Proc. IFAC-DYCOPS+ '98*, 217.
- Zaldo, F., Hernández, M., Oaxaca, G. and Alvarez, J. "Calorimetric Estimation of Semibatch Emulsion Homopolymer Reactors. *Submitted to Automatica* (2003).
- Zeaiter, J., Gomes, V.G., Romagnoli, J.A., and Barton, G.W. "Inferential Conversion Monitoring and Control in Emulsion Polymerization through Calorimetric Measurements". *Chem. Eng. J.* **89** 37 (2002).

Apéndice A. Matriz del estimador no lineal

bd M := matriz M diagonal en bloques

La ganancia proporcional (K_p) parametrizada está dada por:

$$K_p(s) = \text{bd} [(s k_{11}^o, \dots, s^{\kappa_1} k_{\kappa_1,1}^o)^T, \dots, (s k_{1m}^o, \dots, s^{\kappa_m} k_{\kappa_m,m}^o)^T], \quad s > 0 \quad (\text{A.1})$$

donde

m = número de salidas medidas (y)

κ_i = grado de estimación [en este estudio, la suma de los grados de estimación (κ_i) es igual al índice global de observabilidad (k_o) debido a que nuestro modelo de estimación es completamente observable]

Apéndice B. Modelo del reactor de alquidales

En este apéndice se presenta en detalle el desarrollo del modelo de transporte de calor y el cambio de coordenadas de "c" a η .

Medición (y)

El calor intercambiado "medido" de este sistema de intercambio de calor [recipiente y serpentín, véase Figura 1] está dado por:

$$y = w_j c_{pj} (T_{js} - T_{je}) \quad (\text{B.1})$$

que refleja la viscosidad fría del alquidal en el recipiente. w_j es el flujo másico del agua, c_{pj} es su capacidad calorífica, y T_{je} (o T_{js}) es su temperatura de entrada (o salida).

Mapa de medición (h)

Haciendo un balance de energía en el sistema de intercambio de calor (recipiente y serpentín) se llega a:

$$C \dot{T}_r = Q_e + Q_s + Q_c + Q_p \quad (\text{B.2})$$

$$Q_e = \rho_r c_{pr} F_r (T_{re} - T_r)$$

$$Q_c = U_c A_c (T_c - T_r)$$

$$Q_s = UA (T_r - T_j)$$

$$Q_p = U_p A_p (T_{amb} - T_r)$$

donde C es la capacitancia del contenido del recipiente ($C = m_r c_{pr}$; m_r es la masa del alquidal y c_{pr} es su capacidad calorífica), T_r es la temperatura del recipiente, Q_e es el flujo de calor debido a las corrientes de entrada-salida de la resina alquidálica en el recipiente, Q_s es el calor intercambiado entre el recipiente y el serpentín, Q_c es el calor intercambiado entre el recipiente y la chaqueta, y Q_p es el flujo de calor perdido, ρ_r es la densidad del alquidal, F_r es el flujo volumétrico del alquidal, T_{re} es la temperatura de entrada de la resina al recipiente, U_c (o U , o U_p) es el coeficiente de global transferencia de calor de la chaqueta (o del serpentín, o de las

pérdidas), A_c (o A , o A_p) es el área de transferencia de calor de la chaqueta (o del serpentín, o de las pérdidas), T_j es la temperatura media del fluido en el serpentín, T_c es la temperatura de la chaqueta, T_{amb} es la temperatura ambiente.

Considerando que,

- Estado estacionario (temperatura estable en el recipiente). Se hace esta suposición debido a que las dinámicas del recipiente y del serpentín son muy rápidas en comparación con la del reactor de polimerización (aprox. 5 h, Patton, 1962).
- Para que se cumpla la condición de temperatura estable, el calor proporcionado por la chaqueta debe compensar el calor eliminado por el serpentín, esto es, $\dot{T} = Q_s \neq 0$. Operativamente, se tiene un control manual de temperatura a través de la chaqueta (implicando que $Q_c \approx 0$).
- La diferencia de temperaturas entre la entrada (por abajo del recipiente) y la salida de la resina en el recipiente es aproximadamente 0 (implicando que $Q_c \approx 0$).
- El recipiente está aislado (esto es $Q_p \approx 0$).
- No hay reacción química en el recipiente (a una temperatura de 125°C no se da la reacción).
- Conservación del calor (no hay acumulación en las paredes).
- La energía disipada por agitación es despreciable.
- El coeficiente global de transferencia de calor (U) se toma variante en tiempo.
- Propiedades físicas del alquidal son constantes (c_{pr} , ρ_r), es decir, no varían con la temperatura.

Asumiendo las consideraciones anteriores, la ecuación (B.2) se reduce al balance de energía en el recipiente-serpentín siguiente:

$$Q_s = Q = UA(T_r - T_j) \quad (B.3)$$

Análisis de las resistencias presentes en el sistema de intercambio de calor

Considérese un cilindro (serpentín metálico), cuya sección transversal de muestra en la Figura B.1, por el cual fluye un fluido frío (agua) a una temperatura T_j y por sus alrededores circula un

fluido caliente (alquidal) a una temperatura T_r . El calor fluye de la superficie externa hasta la interna. El coeficiente convectivo externo es h_r y el interno es h_j .

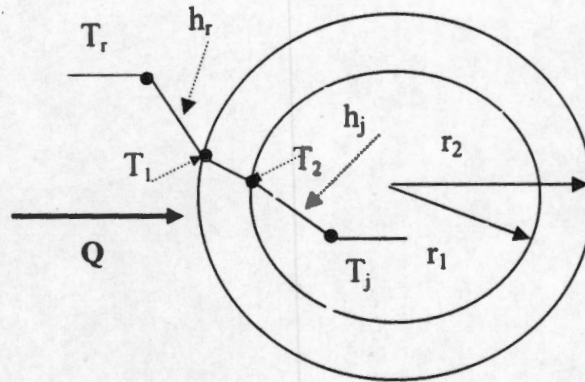


Figura B.1. Flujo de calor con límites convectivos en una pared cilíndrica

Refiriéndonos a las temperaturas de interfase (Whitaker, 1983) indicadas en la Figura B.1. tenemos las siguientes expresiones:

$$Q = h_r A (T_r - T_1) \tag{B.4a}$$

$$Q = [k_m A_{lm} / (r_2 - r_1)] (T_1 - T_2) \tag{B.4b}$$

$$Q = h_j A_i (T_2 - T_j) \tag{B.4c}$$

$$A = 2\pi r_2 L_c = \pi D_o L_c \tag{B.5}$$

$$A_i = 2\pi r_1 L_c = \pi D_i L_c \tag{B.6}$$

$$A_{lm} = 2\pi L_c / [\ln(r_2/r_1)] \tag{B.7}$$

donde h_r es el coeficiente de transferencia individual del lado de la resina, h_j es el coeficiente de transferencia individual del fluido en el serpentín, k_m es la conductividad calorífica del metal, r_1 (o r_2) es el radio interno (o externo) del serpentín, D_i (o D_o) es el diámetro interno (o externo) del serpentín, L_c es la longitud del serpentín, A_i (o A) es el área interna (o externa, que es el área de transferencia de calor) del serpentín, A_{lm} es la media logarítmica del área del serpentín.

Puesto que el flujo de calor Q debe ser el mismo se llega a,

$$Q = h_r A (T_r - T_1) = [k_m A_{lm} / (r_2 - r_1)] (T_1 - T_2) = h_j A_i (T_2 - T_j) \tag{B.8}$$

Despejando ΔT de la ecuación B.4, se llega a

$$(T_r - T_1) = Q/h_r A \quad (B.9)$$

$$(T_1 - T_2) = Q [(r_2 - r_1)/k_m A_{lm}] \quad (B.10)$$

$$(T_2 - T_j) = Q/h_j A_i \quad (B.11)$$

Sumando las ecuaciones (B.9), (B.10) y (B.11) se obtiene,

$$Q = (T_r - T_j) / [(1/h_r A) + [(r_2 - r_1)/k_m A_{lm}] + (1/h_j A_i)] = (T_r - T_j) / \Sigma R \quad (B.12)$$

en términos de la caída total de temperatura $(T_r - T_j)$ y de resistencia total (ΣR) .

El coeficiente global de transferencia de calor $U(1/\Sigma R)$ para el cilindro puede basarse en el área interior A_i o en el área exterior A del serpentín. De esta manera,

$$Q = U_i A_i (T_r - T_j) = UA(T_r - T_j) (T_r - T_j) / \Sigma R \quad (B.13)$$

Refiriendo el coeficiente total de transferencia de calor U al área externa (A) , para lo cual se procede a multiplicar las resistencias presentes por A , obteniéndose que:

$$U = \{1/h_r + [(r_2/r_1) \ln(r_2/r_1)] + [(r_2/r_1) (1/h_j)]\}^{-1} \quad (B.14)$$

De la literatura reportada (Geankoplis, 1982) se conoce que la resistencia de la película líquida en la pared, en serpentines metálicos, es muy pequeña ya que la conductividad térmica del acero inoxidable es muy alta (implicando que las temperaturas de interfase T_1 y T_2 son iguales) por lo que se desprecia, por lo que U [Ec. (B.14)] se reduce a:

$$U = [1/h_r + (r_2/r_1) (1/h_j)]^{-1} \quad (B.15)$$

Balance de energía estático incluyendo las resistencias presentes en el sistema

Se conoce que el coeficiente global de transferencia de calor (U) varía con la posición (Kern, 1965, Geankoplis, 1982, Whitaker, 1983), por lo que se debe representar la caída total de temperaturas como una diferencia de temperaturas media logarítmica (ΔT_{ml}) . Entonces la ecuación B.3 estará dada por:

$$Q = U(\mu, \mu_w) (\pi D_o L_c) \Delta T_{ml} := \theta(c, A_o, T_r, T_{je}, T_{js}, T_{fs}, p_\theta, p_\eta) \quad (B.16a)$$

donde Q es el calor intercambiado.

$$\Delta T_{ml} = \frac{T_{js} - T_{je}}{\ln [(T_r - T_{je}) / (T_r - T_{js})]} := \tau (T_r, T_{je}, T_{js}) \quad (B.16b)$$

Como en nuestro caso, se requiere que la medición (calor intercambiado, Q) dependa de la viscosidad del alquidal, retomamos la ecuación B.15 y nos queda expresada de la siguiente forma:

$$U(\mu, \mu_w) = [1/h_r(\mu, \mu_w) + (r_2/r_1) (1/h_j)]^{-1} \quad (B.16c)$$

donde

$$h_r = a_N (k_r/D) [R_e(\mu)]^{b_N} [Pr(\mu)]^{c_N} [\mu/\mu_w]^{d_N} \quad (B.16d)$$

$$R_e(\mu) = (D_A^2 N \rho_r / \mu), \quad Pr(\mu) = (\mu c_{pr} / k_r), \quad (B.16e)$$

$$h_j = (k_j / D_o) \{3.66 + \{0.085 (R_{ej} P_{rj} D_o / L_c) / [1 + 0.047 (R_{ej} P_{rj} D_o / L_c)^{2/3}]\} (\mu_j / \mu_{jw})^{0.14}\} \quad (B.16f)$$

$$R_{ej} = (D_o v_j \rho_j / \mu_j), \quad P_{rj} = (\mu_j c_{pj} / k_j) \quad (B.16g)$$

h_r es el coeficiente de transferencia individual del lado de la resina, h_j es el coeficiente de transferencia individual del fluido en el serpentín, r_1 (o r_2) es el radio interno (o externo) del serpentín, D (o D_i) es el diámetro del recipiente (o diámetro interno del serpentín), D_A es el diámetro externo del agitador, ρ_r (o ρ_j) es la densidad de la resina (o agua), c_{pr} es la capacidad calorífica de la resina, k_r (o k_j) es la conductividad de la resina (o agua), T_j es la temperatura media del fluido en el serpentín, μ es la viscosidad de la resina a la temperatura del recipiente, μ_w es la viscosidad de la resina a la temperatura de la pared del serpentín (T_w), N es la velocidad de agitación efectiva, Pr es el número de Prandtl para el fluido en el recipiente, R_e es el número de Reynolds para un recipiente agitado (Oldshue, 1983). La Ec. (B.16f) viene de la Ecuación de Hausen para $R_{ej} P_{rj} D_o / L_c < 100$ (Perry et. al., 1992) donde μ_j es la viscosidad del fluido en el serpentín a la temperatura T_j , v_j es la velocidad del fluido en el serpentín, μ_{jw} es la viscosidad del fluido en el serpentín a la temperatura T_w , P_{rj} es el número de Prandtl para el fluido en el serpentín, R_{ej} es el número de Reynolds para un tubo (Geankoplis, 1982). Los parámetros a_N , b_N , c_N , y d_N de la Ec. (B.16d) se ajustaron con datos experimentales existentes (véase Capítulo 4).

Como se puede observar se requiere conocer la temperatura de la pared ($T_1 = T_2 = T_w$) para conocer el valor de la viscosidad del alquidal (o agua) en la pared. Entonces de las ecuaciones (B.4c), (B.13) y (B.16a) se obtiene que,

$$T_w = T_j - Q / [h_j (\pi D_i L_c)] := \tau (T_r, T_{je}, T_{js}) \quad (B.16h)$$

y

$$T_j = T_r - \tau (T_r, T_{je}, T_{js}) := \lambda (T_r, T_{je}, T_{js}) \quad (\text{B.16i})$$

Reagrupando los términos de la ecuación (B.16d), que expresa el coeficiente de transferencia de calor del lado de la resina, se llega a:

$$h_r (\mu, \mu_w) = a_h \frac{\mu^{b_h}}{\mu_w^{c_h}} \quad (\text{B.17})$$

donde

$$a_h = a_N (k_r/D) (D_A^2 N \rho_r)^{b_N} (c_{pr}/k_r)^{c_N}$$

Cambio de coordenadas

En el Capítulo 2 (sección 2.2) se hizo mención de las razones principales para trabajar en coordenadas de viscosidad fría. Por lo anterior, se requiere que la medición (calor intercambiado, Q) esté en función de la viscosidad fría (η) en vez de la conversión (c), pero en la Ec. (B.16a) se observa que el coeficiente global de transferencia de calor depende de "c" por lo que se debe realizar un cambio de coordenadas de "c(conversión)" a " η (viscosidad fría)".

Del modelo reo-cinético (véase Capítulo 2)

$$\mu = \alpha_\mu(c, A_0, T_r, p_\eta) \quad @ T_r \quad (\text{B.18})$$

$$\mu_w = \alpha_\mu(c, A_0, T_w, p_\eta) \quad @ T_w \quad (\text{B.19})$$

$$\mu_f = \eta = \alpha_\mu(c, A_0, T_f, p_\eta) \quad @ T_f \quad (\text{B.20})$$

De la Ec. (B.20) resolvemos para c, obteniéndose:

$$c = \alpha_\mu^{-1}(\eta, A_0, T_f, p_\eta) := \beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta) \quad (\text{B.21})$$

Sustituyendo la Ec. (B.21) en las Ecs. (B.18) y (B.19) para obtener μ y μ_w en términos de η , se llega a:

$$\mu = \alpha_\mu[\beta(\eta, A_0, T_r, p_\eta), A_0, T_r, p_\eta] := \gamma(\eta, A_0, T_r, T_f, p_\eta) \quad (\text{B.22})$$

$$\mu_w = \alpha_\mu[\beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta), A_0, T_w, p_\eta] := \gamma(\eta, A_0, T_w, T_f, p_\eta) \quad (\text{B.23})$$

$$\gamma(\eta, A_0, T_w, T_f, p_\eta) = \gamma[\eta, A_0, \lambda(T_r, T_{je}, T_{js}), T_f, p_\eta]$$

La forma funcional del mapa de medición h (en términos de η), se obtiene a partir de los siguientes pasos:

De las ecuaciones [B.16a], [B.22] y [B.23] y se llega a:

$$AU(\mu, \mu_w) = AU[\gamma(\eta, A_0, T_r, T_f, p_\eta), \gamma(\eta, A_0, T_w, T_f, p_\eta)] \quad (B.24)$$

Sustituyendo la ecuación [B.16h] en la ecuación [B.24],

$$AU(\mu, \mu_w) = AU\{\gamma(\eta, A_0, T_r, T_f, p_\eta), \gamma[\eta, A_0, l(T_r, T_{je}, T_{js}), T_f, p_\eta]\} := \theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_\theta, p_\eta) \quad (B.25)$$

Por último, sustituyendo las ecuaciones [B.16b] y [B.25] en [B.16a] se llega al *mapa de medición h en coordenadas de viscosidad fría*:

$$Q = y = UA\Delta T_{ml} = \theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_\theta, p_\eta) \tau(T, T_{je}, T_{js}) := h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)$$

entonces,

$$y = h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) \quad (B.26)$$

donde

$$p = [A_0, p_\theta, p_\eta]', \quad p_\eta = [a_\eta, b_\eta, c_\eta]', \quad p_\theta = [a_\theta, b_\theta, c_\theta, c_{pr}, c_{pj}, D_i, D_o, D, h_j, k_r, k_j, \mu_j, \mu_{jw}, v_j, L_c, N, \rho, \rho_j]'$$

Apéndice C. Datos utilizados en el modelo del reactor de alquidales

En este apéndice se presentan los datos empleados para el modelo del reactor de alquidales. Las dimensiones del reactor y del sistema de intercambio de calor (recipiente de muestreo y serpentín), flujos de alquidal y agua, y propiedades del alquidal no se reportan por razones confidenciales.

A continuación, se presentan los datos del modelo que se encuentran reportados como parámetros agrupados en la Tabla A.1. (en el caso del alquidal), donde c_{pr} es la capacidad calorífica del alquidal, k_r es la conductividad calorífica del alquidal, ρ_r es la densidad del alquidal, D (o D_A) es el diámetro del recipiente (o agitador), y N es la velocidad de agitación efectiva.

Se hizo un cálculo de las propiedades del agua [capacidad calorífica del agua (c_{pj}), conductividad calorífica del agua (k_j), densidad del agua (ρ_j), y viscosidad del agua (μ_j)] con las correlaciones (C.1) a (C.4) (Reid et. al., 1987), encontrándose que dichas propiedades varían poco con la temperatura en nuestro caso, por lo que se tomaron como datos los valores típicos reportados en la literatura.

$$C_{pj} = 4078.5 + 4.5966 T_j - 4.92 \times 10^{-2} T_j^2 + 2 \times 10^{-4} T_j^3 \quad (C.1)$$

$$k_j = 0.5149 + 2.5 \times 10^{-3} T_j - 1 \times 10^{-5} T_j^2 + 7 \times 10^{-9} T_j^3 \quad (C.2)$$

$$\rho_j = 1006.3 - 0.1673 T_j - 1.7 \times 10^{-3} T_j^2 - 2 \times 10^{-6} T_j^3 \quad (C.3)$$

$$\mu_j = 2.9477 - 0.0852 T_j + 1.2 \times 10^{-3} T_j^2 - 9 \times 10^{-6} T_j^3 + 4 \times 10^{-8} T_j^4 - 8 \times 10^{-11} T_j^5 + 6 \times 10^{-14} T_j^6 \quad (C.4)$$

Con respecto a la viscosidad del agua a la temperatura de la pared (T_w) se encontró que es 0.86 cP aproximadamente la viscosidad del agua (1 cP ó 0.001 Kg/m-s).

Tabla A.1. Datos agrupados del sistema experimental

Dimensión/Propiedad	Dato
$D_A^2 N \rho_r$ [m^2 (1/s) (Kg/m^3)]	7.4
c_{pr} (J/ $Kg^\circ C$)/ k_r (W/ $m^\circ C$)	13077
k_r (W/ $m^\circ C$)/ D (m)	1.3

Los valores de los parámetros de a_h , b_h , y c_h de la ecuación 2.14h son los siguientes:

Caso i: Ajuste sin recirculación

$$a_h = 1.178 (k_r/D) (D_A^2 N \rho_r)^{2/3} (c_{pr}/k_r)^{1/3} = 137 \text{ en unidades de } \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}} \frac{\text{Kg}^{1/3}}{\text{m}^{1/3} \text{ s}^{1/3}} \right],$$

$$b_h = -29/150, \quad c_h = 7/50$$

Caso ii: Ajuste con recirculación

Experimento I:

$$a_h = 1.5833 (k_r/D) (D_A^2 N \rho_r)^{2/3} (c_{pr}/k_r)^{1/3} = 184 \text{ en unidades de } \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}} \frac{\text{Kg}^{1/3}}{\text{m}^{1/3} \text{ s}^{1/3}} \right],$$

$$b_h = -0.1538, \quad c_h = 0.1795$$

Experimento II:

$$a_h = 0.2889 (k_r/D) (D_A^2 N \rho_r)^{0.8542} (c_{pr}/k_r)^{0.4766} = 190 \text{ en unidades de } \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}} \frac{\text{Kg}^{1/3}}{\text{m}^{1/3} \text{ s}^{1/3}} \right],$$

$$b_h = -0.0831, \quad c_h = 0.4766$$

Experimento III:

$$a_h = 15.3289 (k_r/D) (D_A^2 N \rho_r)^{0.3805} (c_{pr}/k_r)^{0.1855} = 247 \text{ en unidades de } \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}} \frac{\text{Kg}^{1/3}}{\text{m}^{1/3} \text{ s}^{1/3}} \right],$$

$$b_h = 0.0981, \quad c_h = 0.2931$$

Experimento IV:

$$a_h = 0.1525 (k_r/D) (D_A^2 N \rho_r)^{0.6971} (c_{pr}/k_r)^{0.6822} = 514 \text{ en unidades de } \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s } ^\circ\text{C}} \frac{\text{Kg}^{1/3}}{\text{m}^{1/3} \text{ s}^{1/3}} \right],$$

$$b_h = 0.4886, \quad c_h = 0.5035$$

Apéndice D. Matriz de observabilidad

En el tratamiento de este problema se tiene que considerar la derivación implícita para obtener la medición en función de la viscosidad fría, debido a que el modelo reo-cinético evaluado a temperatura fría no tiene definida la funcionalidad de la conversión, por lo que no se puede resolver explícitamente para la conversión en términos de la viscosidad fría. Entonces, se definirá a la conversión por lo menos como una función diferenciable de la viscosidad fría.

Suponiendo que el modelo reo-cinético evaluado a temperatura fría define a la conversión por lo menos como una función diferenciable de la viscosidad fría, se puede encontrar la derivada de la conversión con respecto a la viscosidad fría por diferenciación (o derivación) implícita.

Se conoce que la *conversión de grupos ácidos* (c) sólo cambia con el tiempo de reacción, entonces a un tiempo "t" fijo esta variable es constante.

Modelo reo-cinético

$$\mu = \exp \{ a_{\eta}(T_r) - b_{\eta}(T_r) \ln[A_0(1-c)] + c_{\eta}(T_r) \{ \ln[A_0(1-c)] \}^2 \} := \alpha_{\mu}(c, A_0, T_r, p_{\eta}) \quad @ T_r \quad (D.1a)$$

$$\mu_w = \exp \{ a_{\eta}(T_w) - b_{\eta}(T_w) \ln[A_0(1-c)] + c_{\eta}(T_w) \{ \ln[A_0(1-c)] \}^2 \} := \alpha_{\mu}(c, A_0, T_w, p_{\eta}) \quad @ T_w \quad (D.1b)$$

$$\eta = \exp \{ a_{\eta}(T_f) - b_{\eta}(T_f) \ln[A_0(1-c)] + c_{\eta}(T_f) \{ \ln[A_0(1-c)] \}^2 \} := \alpha_{\mu}(c, A_0, T_f, p_{\eta}) \quad @ T_f \quad (D.1c)$$

donde $p_{\eta} = [a_{\eta}, b_{\eta}, c_{\eta}]'$.

Resolución de "c" a partir del modelo reo-cinético

Rescribiendo el modelo reo-cinético [Ec. D.1c] como una ecuación cuadrática, se obtiene:

$$c_{\eta}(T_f) x^2 - b_{\eta}(T_f) x - [\ln \eta - a_{\eta}(T_f)] = 0 \quad (D.2)$$

donde $x = \ln [A_0 (1-c)]$

En general, las soluciones para una ecuación cuadrática (Spiegel, 1991) están dadas por:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Si a, b, c son reales y si $D = b^2 - 4ac$ es el discriminante, entonces las raíces son,

- (i) reales y desiguales si $D > 0$

- (ii) reales e iguales si $D = 0$
- (iii) conjugadas y complejas si $D < 0$

Haciendo un análisis de las soluciones de la ecuación cuadrática [C.2], se observa que la solución válida (donde c es positiva) es la siguiente:

$$\ln [A_0 (1-c)] = a_c(T_f) - \sqrt{a_c^2(T_f) + \frac{[\ln(\eta) - a_\eta(T_f)]}{c_\eta(T_f)}} \quad (D.3)$$

donde $a_c(T_f) = \frac{b_\eta(T_f)}{2c_\eta(T_f)}$.

Despejando c de la ecuación [D.3] se llega a la siguiente expresión:

$$c = 1 - \frac{1}{A_0} \exp \left[a_c(T_f) - \sqrt{a_c^2(T_f) + \frac{[\ln(\eta) - a_\eta(T_f)]}{c_\eta(T_f)}} \right] := \beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta), \quad 0 \leq c \leq 1 \quad (D.4)$$

La conversión de grupos ácidos (c) se estimará a partir de la ecuación [D.4].

Mapa de medición (h)

$$y = h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) \quad \text{ó} \quad y = h(\eta, u, p) \quad (D.5)$$

$$p = [A_0, p_\theta, p_\eta]', \quad p_\eta = [a_\eta, b_\eta, c_\eta]', \quad p_\theta = [a_h, b_h, c_h, c_{pr}, c_{pj}, D_i, D_o, D, h_j, k_r, k_j, \mu_j, \mu_{jw}, v_j, L_c, N, \rho, \rho_j]'$$

$$u(t) = [w_j, w_r, T_r(t), T_{je}(t), T_{js}(t), T_f]' \quad \text{ó} \quad u = [w_j, w_r, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f]'$$

donde

$$h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) = \theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_\theta, p_\eta) \tau(T_r, T_{je}, T_{js}) \quad (D.6)$$

$$\tau(T_r, T_{je}, T_{js}) = \frac{T_{js} - T_{je}}{\ln [(T_r - T_{je}) / (T_r - T_{js})]} \quad (D.7)$$

$$\theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_\theta, p_\eta) = AU \{ \gamma(\eta, A_0, T_r, T_f, p_\eta), \gamma[\eta, A_0, \iota(T_r, T_{je}, T_{js}), T_f, p_\eta] \} \quad (D.8)$$

$$U(\mu, \mu_w) = [1/h_r(\mu, \mu_w) + (r_2/r_1) (1/h_j)]^{-1} \quad (D.9)$$

$$\mu = \gamma(\eta, A_0, T_r, T_f, p_\eta) = \alpha_\mu [\beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta), A_0, T_r, p_\eta] \quad (D.10)$$

$$\mu_w = \gamma[\eta, A_0, \iota(T_r, T_{je}, T_{js}), T_f, p_\eta] = \gamma(\eta, A_0, T_w, T_f, p_\eta) = \alpha_\mu [\beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta), A_0, T_w, p_\eta] \quad (D.11)$$

$$h_r(\mu, \mu_w) = a_h \frac{\mu^{b_h}}{\mu_w^{c_h}} \quad (D.12)$$

$$\iota(T_r, T_{je}, T_{js}) = \lambda(T_r, T_{je}, T_{js}) - Q/[h_j A_i] \quad (D.13)$$

$$\lambda (T_r, T_{je}, T_{js}) = T_r - \tau (T_r, T_{je}, T_{js}) \quad (D.14)$$

Medición y sus derivadas

$$y = h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) := \phi_1 (\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) \quad (D.15)$$

ó

$$y = h(\eta, u, p)$$

Derivada temporal de la medición y

$$\dot{y} = [\partial_\eta h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)]k\eta + \lambda_u(\eta, u, \dot{u}, p) := \phi_2(\eta, k, u, \dot{u}, p) \quad (D.16)$$

donde $\lambda_u(\eta, u, \dot{u}, p) := \partial_{T_r} h \dot{T}_r(t) + \partial_{T_{je}} h \dot{T}_{je}(t) + \partial_{T_{js}} h \dot{T}_{js}(t)$, $y \dot{u} = [\dot{T}(t), \dot{T}_{je}(t), \dot{T}_{js}(t)]'$.

ó

$$\dot{y} = \partial_\eta h(\eta, u, p)k\eta + [\partial_u h(\eta, u, p)]\dot{u} := \phi_2(\eta, k, \delta, p), \quad \delta = (u, \dot{u})$$

Componentes de la Matriz de Observabilidad

$$O(x, \delta, p) = \partial_x \phi = \begin{bmatrix} \partial_\eta h(\eta, u, p) & 0 \\ \sigma(\eta, u, p) & \eta \partial_\eta h(\eta, u, p) \end{bmatrix} \quad (D.17)$$

$$\sigma(x, \delta, p) = \partial_\eta \phi_2(\eta, k, \delta, p) = k [\eta (\partial_{\eta\eta} h) + \partial_\eta h] + \partial_\eta \lambda$$

ó

$$\sigma(x, \delta, p) = \partial_\eta \phi_2(\eta, k, \delta, p) = k[\eta \partial_{\eta\eta} h(\eta, u, p) + \partial_\eta h(\eta, u, p)] + [\partial_{u\eta} h(\eta, u, p)]\dot{u}$$

donde $\partial_{\eta\eta} h$ denota a la segunda derivada de h con respecto a η , es decir, $\frac{\partial^2 h}{\partial \eta^2}$.

Primera derivada de la función h con respecto a η ($\partial_\eta h$)

Derivando las ecuaciones [D.1c], [D.1a] y [D.1b] se llega a las siguientes expresiones:

$$\partial_\eta c = \frac{(1-c)}{\eta \{b_\eta(T_f) - 2 c_\eta(T_f) \ln[A_0(1-c)]\}} \quad (D.18)$$

Se observa que al utilizar la diferenciación implícita se obtiene una expresión para $\partial c / \partial \eta$ que comprende a las variables c y η , que es lo que requerimos para resolver este problema.

$$\partial_c (\ln \mu) = \{b_\eta(T_f) - 2c_\eta(T_f) \ln[A_0(1-c)]\} \frac{1}{(1-c)} \quad (D.19)$$

donde $\partial_c(\ln \mu) = \frac{\partial(\ln \mu)}{\partial T_r} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T_r}$

$$\partial_c(\ln \mu_w) = \{b_\eta(T_w) - 2c_\eta(T_w) \ln[A_0(1-c)]\} \frac{1}{(1-c)} \quad (D.20)$$

donde $\partial_c(\ln \mu_w) = \frac{\partial(\ln \mu_w)}{\partial T_w} = \frac{1}{\mu_w} \frac{\partial \mu_w}{\partial T_w}$

Derivando el mapa de medición $h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)$ [Ec. D.5] con respecto a la viscosidad fría (η) tenemos:

$$\partial_\eta h = \tau(T_r, T_{je}, T_{js}) \partial_\eta \theta \quad (D.21)$$

Derivando por la regla de la cadena la ecuación [D.8] con respecto a η se obtiene,

$$\partial_\eta \theta = A [(\partial_\mu U) (\partial_\eta \mu) + (\partial_{\mu_w} U) (\partial_\eta \mu_w)] \quad (D.22)$$

Derivando la ecuación [D.10] con respecto a η tenemos:

$$\partial_\eta \mu = \partial_\eta \gamma = (\partial_c \mu) (\partial_\eta c) = [\partial_c \alpha_\mu(c, A_0, T, p_\eta)] [\partial_\eta \beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta)] \quad (D.23)$$

Derivando la ecuación [D.11] con respecto a η tenemos

$$\partial_\eta \mu_w = \partial_\eta \gamma = (\partial_c \mu_w) (\partial_\eta c) = [\partial_c \alpha_\mu(c, A_0, T_w, p_\eta)] [\partial_\eta \beta(\eta, A_0, T_f, p_\eta)] \quad (D.24)$$

Derivando la ecuación [D.9] con respecto a μ y μ_w tenemos:

$$\partial_\mu U = (U/h_r)^2 \partial_\mu h_r \quad (D.25)$$

$$\partial_{\mu_w} U = (U/h_r)^2 \partial_{\mu_w} h_r \quad (D.26)$$

Derivando la ecuación [D.12] con respecto a μ y μ_w tenemos:

$$\partial_\mu h_r = \frac{b_h h_r(\mu, \mu_w)}{\mu} \quad (D.27)$$

$$\partial_{\mu_w} h_r = - \frac{c_h h_r(\mu, \mu_w)}{\mu_w} \quad (D.28)$$

Sustituyendo las ecuaciones [D.23] a [D.28] en la ecuación [D.22]:

$$\partial_\eta \theta = \theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_\theta, p_\eta) (U/h_r) [b_h \partial_c(\ln \mu) - c_h \partial_c(\ln \mu_w)] \partial_\eta c \quad (D.29)$$

Sustituyendo la ecuación [D.29] en la ecuación [D.21] se llega a la derivada de h con respecto a η ($\partial_\eta h$):

$$[\partial_\eta h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)] = -h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) (U/h_r) [c_h \partial_c(\ln \mu_w) - b_h \partial_c(\ln \mu)] \partial_\eta c \quad (D.30)$$

ó

$$[\partial_\eta h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)] = -h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) \upsilon(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) \quad (D.31)$$

donde $\upsilon(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) := (U/h_r) [c_h \partial_c(\ln \mu_w) - b_h \partial_c(\ln \mu)] \partial_\eta c$.

Segunda derivada de la función h con respecto a η ($\partial_{\eta\eta} h$)

Derivando la ecuación (D.21) con respecto a η se llega a:

$$\partial_{\eta\eta} h = \tau(T_r, T_{je}, T_{js}) \partial_{\eta\eta} \theta \quad (D.32)$$

Derivando la ecuación (D.22) con respecto a η :

$$\partial_{\eta\eta} \theta = A[(\partial_\mu U) (\partial_{\eta\eta} \mu) + (\partial_{\mu\mu} U) (\partial_\eta \mu)^2 + (\partial_{\mu_w} U) (\partial_{\eta\eta} \mu_w) + (\partial_{\eta\mu_w} U)^2 (\partial_{\mu_w \mu_w} U)] \quad (D.33)$$

Derivando las ecuaciones (D.23) y (D.24) con respecto a η :

$$\partial_{\eta\eta} \mu = \partial_{\eta\eta} \gamma = (\partial_{cc} \mu) (\partial_\eta c)^2 + (\partial_c \mu) (\partial_{\eta\eta} c) \quad (D.34)$$

$$\partial_{\eta\eta} \mu_w = \partial_{\eta\eta} \gamma = (\partial_{cc} \mu_w) (\partial_\eta c)^2 + (\partial_c \mu_w) (\partial_{\eta\eta} c) \quad (D.35)$$

Sustituyendo las ecuaciones (D.27) y (D.28) en las ecuaciones (D.25) y (D.26); y derivando con respecto a μ se obtiene:

$$\partial_\mu U = b_h [(2U/\mu h_r)(\partial_\mu U) - (U/\mu)^2 (1/h_r) + (1/\mu h_r^2) (\partial_\mu h_r)] \quad (D.36)$$

$$\partial_\mu U = -c_h [(2U/\mu_w h_r)(\partial_{\mu_w} U) - (U/\mu_w)^2 (1/h_r) + (1/\mu_w h_r^2) (\partial_{\mu_w} h_r)] \quad (D.37)$$

Derivando la ecuación (D.18) con respecto a η se llega a:

$$\partial_{\eta\eta} c = -\frac{\eta(\partial_\eta c) + (1-c)}{\eta^2 \{b_\eta(T_f) - 2c_\eta(T_f) \ln[A_0(1-c)]\}} + \frac{[2c_\eta(T_f)](\partial_\eta c)}{\eta \{b_\eta(T_f) - 2c_\eta(T_f) \ln[A_0(1-c)]\}^2} \quad (D.38)$$

Derivando las ecuaciones (D.19), y (D.20) con respecto a c se llega a:

$$\partial_{cc}\mu = \frac{2c_{\eta}(T_r)}{(1-c)^2} \mu + \{b_{\eta}(T_r) - 2c_{\eta}(T_r) \ln[A_0(1-c)]\} \{[1/(1-c)](\partial_c\mu) - [\mu/(1-c)^2]\} \quad (D.39)$$

$$\partial_{cc}\mu_w = \frac{2c_{\eta}(T_w)}{(1-c)^2} \mu_w + \{b_{\eta}(T_w) - 2c_{\eta}(T_w) \ln[A_0(1-c)]\} \{[1/(1-c)](\partial_c\mu_w) - [\mu_w/(1-c)^2]\} \quad (D.40)$$

Si sustituimos las ecuaciones (D.34) a (D.40) en la ecuación (D.33) se obtiene la $\partial_{\eta\eta}\theta$; y si sustituimos $\partial_{\eta\eta}\theta$ en la ecuación (D.32) se llega a $\partial_{\eta\eta}h$, esta expresión no se presenta explícitamente debido a que en nuestro estimador no la utilizamos pero se presentan todas las derivadas necesarias para obtenerla.

Derivada de la función h con respecto a T_r ($\partial_{T_r}h$)

Derivando la ecuación (D.15) con respecto a T_r se obtiene:

$$\partial_{T_r}h = \theta (\partial_{T_r}\tau) + \tau(\partial_{T_r}\theta) = \theta (\partial_{T_r}\tau) + \tau A(\partial_{T_r}U) \quad (D.41)$$

Derivando la ecuación [D.7] con respecto a T_r se llega:

$$\partial_{T_r}\tau = - \frac{1}{\{\ln [(T - T_{je})/(T - T_{js})]\}^2} [T_{js} - T_{je}] \left[\frac{1}{(T - T_{je})} - \frac{1}{(T - T_{js})} \right] \quad (D.42)$$

Derivando la ecuación (D.9) con respecto a T_r se llega a:

$$\partial_{T_r}U = (U/h_r)^2 \partial_{T_r}h_r \quad (D.43)$$

Derivando la ecuación (D.12) con respecto a T_r se llega a:

$$\partial_{T_r}h_r = \frac{b_h h_r(\mu, \mu_w)}{\mu} (\partial_{T_r}\mu) = [b_h h_r(\mu, \mu_w)] [\partial_{T_r}(\ln \mu)] \quad (D.44)$$

$$\text{donde } \partial_{T_r}h_r = \frac{\partial(\ln \mu)}{\partial T_r} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T_r}$$

Derivando la ecuación (D.1a) con respecto a T_r tenemos:

$$\partial_{T_r}(\ln \mu) = \partial_{T_r}[a_{\eta}(T_r)] + \partial_{T_r}[b_{\eta}(T_r)] \ln[A_0(1-c)] + \partial_{T_r}[c_{\eta}(T_r)] \{\ln[A_0(1-c)]\}^2 \quad (D.45)$$

$$\partial_{T_r}[a_{\eta}(T_r)] = - \frac{a_1}{(T_r + a_2)^2} [\ln 10] \quad (D.46)$$

$$\partial_{T_r}[b_\eta(T_r)] = \frac{b_1}{(T_r + b_2)^2} \quad (D.47)$$

$$\partial_{T_r}[c_\eta(T_r)] = \frac{c_1}{(T_r + c_2)^2} \frac{1}{[\ln 10]} \quad (D.48)$$

Sustituyendo las ecuaciones (D.43) y (D.44) en la ecuación (D.41) se obtiene al derivada de h con respecto a T_r :

$$\partial_{T_r}h = [\theta(\eta, A_0, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p_\theta, p_\eta)](\partial_{T_r}\tau) + [h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)] (U/h_r) \{b_h[\partial_{T_r}(\ln \mu)]\} \quad (D.49)$$

Empleando el mismo procedimiento para llegar a la derivada $\partial_{T_r}h$, se obtienen las derivadas $\partial_{T_{je}}h$ y $\partial_{T_{js}}h$.

Derivada de la función h con respecto a T_{je} ($\partial_{T_{je}}h$)

Derivando la ecuación (D.15) con respecto a T_{je} se obtiene:

$$\partial_{T_{je}}h = \theta (\partial_{T_{je}}\tau) + \tau(\partial_{T_{je}}\theta) = \theta (\partial_{T_{je}}\tau) + \tau A(\partial_{T_{je}}U) \quad (D.50)$$

$$\partial_{T_{je}}\tau = \frac{T_{js} - T_{je}}{(T - T_{je}) \left\{ \ln \left[\frac{(T - T_{je})}{(T - T_{js})} \right] \right\}^2} - \frac{1}{\left\{ \ln \left[\frac{(T - T_{je})}{(T - T_{js})} \right] \right\}} \quad (D.51)$$

$$\partial_{T_{je}}U = \frac{\partial U}{\partial \mu_w} \frac{\partial \mu_w}{\partial T_w} \frac{\partial T_w}{\partial T_{je}} \quad (D.52)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \mu_w} = (U/h_r)^2 \frac{\partial h_r}{\partial \mu_w} \quad (D.53)$$

$$\frac{\partial h_r}{\partial \mu_w} = - \frac{c_h h_r(\mu, \mu_w)}{\mu_w} \partial_{T_w} \mu_w = - c_h h_r(\mu, \mu_w) \partial_{T_w}(\ln \mu_w) \quad (D.54)$$

$$\text{donde } \partial_{T_w}(\ln \mu_w) = \frac{\partial(\ln \mu_w)}{\partial T_w} = \frac{1}{\mu_w} \frac{\partial \mu_w}{\partial T_w}$$

Derivando la ecuación (D.1b) con respecto a T_w tenemos:

$$\partial_{T_w}(\ln \mu_w) = \partial_{T_w}[a_\eta(T_w)] + \partial_{T_w}[b_\eta(T_w)] \ln[A_0(1 - c)] + \partial_{T_w}[c_\eta(T_w)] \left\{ \ln[A_0(1 - c)] \right\}^2 \quad (D.55)$$

$$\partial_{T_w}[a_\eta(T_w)] = - \frac{a_1}{(T_w + a_2)^2} [\ln 10] \quad (D.56)$$

$$\partial_{T_w}[b_\eta(T_w)] = \frac{b_1}{(T_w + b_2)^2} \quad (D.57)$$

$$\partial_{T_w}[c_\eta(T_w)] = \frac{c_1}{(T_w + c_2)^2} \frac{1}{[\ln 10]} \quad (D.58)$$

Derivando las ecuaciones [D.14] y [D.13] con respecto a T_{je} (recordando que h_j se toma como una constante en este trabajo) se obtiene:

$$\frac{\partial T_w}{\partial T_{je}} = \frac{\partial \lambda}{\partial T_{je}} - \frac{1}{A_i h_j} \frac{\partial Q}{\partial T_{je}} \quad (D.59)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T_{je}} = - \frac{\partial \tau}{\partial T_{je}} \quad (D.60)$$

Derivando el calor intercambiado medido [$Q = w_j c_{pj}(T_{js} - T_{je})$] con respecto a T_{je} se obtiene,

$$\frac{\partial Q}{\partial T_{je}} = - w_j c_{pj} \quad (D.61)$$

Sustituyendo las ecuaciones (D.60) y (D.61) en la ecuación (D.59) se llega a:

$$\frac{\partial T_w}{\partial T_{je}} = \frac{w_j c_{pj}}{A_i h_j} - \frac{\partial \tau}{\partial T_{je}} \quad (D.62)$$

Sustituyendo las ecuaciones [D.53], [D.54] y [D.62] en la ecuación [D.50] se obtiene la derivada

$$\partial_{T_{je}} h: \quad \frac{\partial h}{\partial T_{je}} = \theta (\partial_{T_{je}} \tau) - c_h [h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_b, p)] (U/h_r) [\partial_{T_w} (\ln \mu)] [(w_j c_{pj}/A_i h_j) - (\partial_{T_{je}} \tau)] \quad (D.63)$$

Derivada de la función h con respecto a T_{js} ($\partial_{T_{js}} h$)

Derivando la ecuación (D.15) con respecto a T_{js} se obtiene:

$$\partial_{T_{js}} h = \theta (\partial_{T_{js}} \tau) + \tau (\partial_{T_{js}} \theta) = \theta (\partial_{T_{js}} \tau) + \tau A (\partial_{T_{js}} U) \quad (D.64)$$

$$\partial_{T_{js}} \tau = \frac{1}{\{\ln [(T - T_{je})/(T - T_{js})]\}} - \frac{T_{js} - T_{je}}{(T - T_{js}) \{\ln [(T - T_{je})/(T - T_{js})]\}^2} \quad (D.65)$$

$$\partial_{T_{js}} U = \frac{\partial U}{\partial \mu_w} \frac{\partial \mu_w}{\partial T_w} \frac{\partial T_w}{\partial T_{js}} \quad (D.66)$$

Derivando las ecuaciones [D.14] y [D.13] con respecto a T_{js} (recordando que h_j se toma como una constante en este trabajo) se obtiene:

$$\frac{\partial T_w}{\partial T_{js}} = \frac{\partial \lambda}{\partial T_{js}} - \frac{1}{A_i h_j} \frac{\partial Q}{\partial T_{js}} \quad (D.67)$$

$$\frac{\partial T_w}{\partial T_{js}} = - \frac{\partial \tau}{\partial T_{js}} \quad (D.68)$$

Derivando el calor intercambiado medido [$Q = w_j c_{pj}(T_{js} - T_{je})$] con respecto a T_{js} se obtiene,

$$\frac{\partial Q}{\partial T_{js}} = w_j c_{pj} \quad (D.69)$$

Sustituyendo las ecuaciones (D.68) y (D.69) en la ecuación (D.67) se llega a:

$$\frac{\partial T_w}{\partial T_{js}} = - \frac{w_j c_{pj}}{A_i h_j} - \frac{\partial \tau}{\partial T_{js}} \quad (D.70)$$

Sustituyendo las ecuaciones [D.53], [D.54] y [D.70] en la ecuación [D.64] se obtiene la derivada $\partial_{T_\mu} h$:

$$\frac{\partial h}{\partial T_{js}} = \theta (\partial_{T_\mu} \tau) + c_h [h(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)] (U/h_r) [\partial_{T_w} (\ln \mu)] [(w_j c_{pj}/A_i h_j) + (\partial_{T_\mu} \tau)] \quad (D.71)$$

Derivada de la función λ con respecto a la viscosidad fría (η) ($\partial_\eta \lambda$)

Derivando la ecuación (D.16) con respecto a la viscosidad fría se llega:

$$\begin{aligned} \partial_\eta \lambda = & [\partial_\eta (\partial_{T_\mu} h)] \dot{T}_r + (\partial_{T_\mu} h) (1/\dot{\eta}) \ddot{T}_r + [\partial_\eta (\partial_{T_\mu} h)] \dot{T}_{je} + (\partial_{T_\mu} h) (1/\dot{\eta}) \ddot{T}_{je} + [\partial_\eta (\partial_{T_\mu} h)] \dot{T}_{js} \\ & + (\partial_{T_\mu} h) (1/\dot{\eta}) \ddot{T}_{js} \end{aligned} \quad (D.72)$$

Las primeras [$\dot{T}(t)$, $\dot{T}_{je}(t)$ y $\dot{T}_{js}(t)$] y segundas derivadas temporales [$\ddot{T}(t)$, $\ddot{T}_{je}(t)$ y $\ddot{T}_{js}(t)$] se pueden determinar con un filtro de primer orden y segundo orden, respectivamente, de acuerdo al trabajo de Alvarez y López (1999).

Estimador diferencial

Resolviendo la ecuación [D.15] para η se obtiene:

$$\eta = h^{-1}(y, A_0, u, p) \quad (D.73)$$

Dado η [a partir de la Ec. (D.73)] y \dot{y}_Q (a partir de la ecuación D.16), se puede resolver para k , esto es:

$$k = \frac{\dot{y} - \lambda_u(\eta, u, \dot{u}, p)}{\eta \text{ y } \nu(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p)} \quad (D.74)$$

$$\lambda_u(\eta, u, \dot{u}, p) := \partial_{T_r} h \dot{T}_r(t) + \partial_{T_{je}} h \dot{T}_{je}(t) + \partial_{T_{js}} h \dot{T}_{js}(t), \text{ y } \dot{u} = [\dot{T}(t), \dot{T}_{je}(t), \dot{T}_{js}(t)]'$$

$$\nu(\eta, T_r, T_{je}, T_{js}, T_f, p) := (U/h_r) [c_h \partial_c(\ln \mu_w) - b_h \partial_c(\ln \mu)] \partial_\eta c$$

Apéndice E. Ajustes de los parámetros del modelo de transporte de calor

En Tabla E.1 se presentan todos los ajustes realizados para el modelo de transporte de calor. Se hicieron ajustes lineales multivariados para determinar los parámetros del modelo de transporte de calor a partir de la Ec. 2.13d, y las mediciones de calor intercambiado y viscosidad fría. En esta tabla, la segunda columna indica que el ajuste se obtuvo dejando libre todos (i.e. que ajustaran todos a_N , b_N , c_N y d_N) los parámetros de la ecuación (2.13d). La tercera columna indica que el ajuste se obtuvo dejando libre (i.e. que ajustara a_N y d_N) los parámetros a_N y d_N , y manteniendo constantes b_N y c_N de la ecuación 2.13d. La cuarta columna indica que el ajuste se obtuvo dejando libre el parámetro a_N (i.e. que se ajustara a_N) y manteniendo constantes b_N , c_N y d_N de la ecuación 2.13d.

Tabla E.1. Valores de los parámetros ajustados de la expresión del coeficiente de transferencia de calor.

$$h_r = a_N (k_r/D) [Re(\mu)]^{b_N} [Pr(\mu)]^{c_N} [\mu/\mu_w]^{d_N} \text{ (Ec. 2.13d)}$$

Datos experimentales sin recirculación			
Parámetro	Variando el coeficiente a_N y los exponentes b_N , c_N , y d_N	Variando el coeficiente a_N y el exponente d_N	Variando el coeficiente a_N
a_N	25.2	$1.0547^T, 2.6845^L$	1.178^T
b_N	0.2333	$2/3^T, 1/2^L$	$2/3^T$
c_N	0.1936	$1/3^{T,L}$	$1/3^T$
d_N	0.3983	$0.1025^T, 0.2719^L$	0.14^T
Datos experimentales con recirculación			
Experimento I			
a_N	1.5968	$1.5833^T, 2.6845^L$	1.558^T
b_N	0.5449	$2/3^T, 1/2^L$	$2/3^T$
c_N	0.4230	$1/3^{T,L}$	$1/3^T$
d_N	0.3187	$0.1795^T, 0.2719^L$	0.14^T
Experimento II			
a_N	0.2889	$1.1606^T, 3.3551^L$	1.108^T
b_N	0.8542	$2/3^T, 1/2^L$	$2/3^T$
c_N	0.4766	$1/3^{T,L}$	$1/3^T$
d_N	0.2945	$0.1420^T, 0.3692^L$	0.14^T
Experimento III			
a_N	15.3289	$1.7632^T, 3.6510^L$	1.248^T
b_N	0.3805	$2/3^T, 1/2^L$	$2/3^T$
c_N	0.1855	$1/3^T$	$1/3^T$
d_N	0.2931	$0.2894^T, 0.3567^L$	0.14^T
Experimento IV			
a_N	0.1525	$1.6453^T, 3.9311^L$	1.288^T
b_N	0.6971	$2/3^T, 1/2^L$	$2/3^T$
c_N	0.6822	$1/3^{T,L}$	$1/3^T$
d_N	0.5035	$0.2360^T, 0.3861^L$	0.14^T

Nota: En los ajustes con recirculación se emplearon valores de exponentes reportados en la literatura para régimen turbulento y laminar (Perry et. al., 1992).

T: denota empleando los exponentes de la correlación de Nusselt:

$$h = 0.54 (k_f/D) [Re(\mu)]^{2/3} [Pr(\mu)]^{1/3} [\mu/\mu_w]^{0.14} \quad (Re = 40-3 \times 10^5)$$

L: denota empleando los exponentes de la correlación de Nusselt:

$$h = 0.633 (k_f/D) [Re(\mu)]^{1/2} [Pr(\mu)]^{1/3} [\mu/\mu_w]^{0.18} \quad (Re = 8-10^5)$$

De la tabla anterior, se presentan los mejores ajustes obtenidos para el caso sin recirculación y el caso con recirculación, con los cuales se validó el instrumento estimador.

Caso i: Ajuste sin recirculación

Se muestra el mejor ajuste obtenido para la ecuación [2.13d], que expresa el coeficiente de transferencia de calor de la resina alquidálica, cuando no se toma en cuenta la recirculación del alquidal.

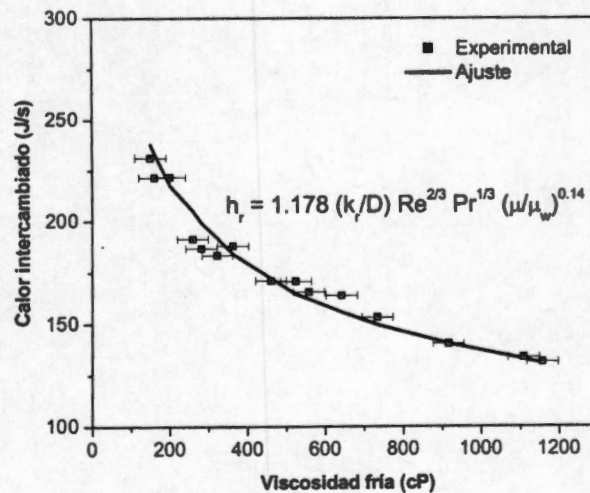


Figura E.1 Ajuste de los parámetros de la expresión del coeficiente de transferencia de calor de la resina (sin recirculación)

Caso ii: Ajuste con recirculación

Se muestran los mejores ajustes obtenidos para la ecuación [2.13d], que expresa el coeficiente de transferencia de calor de la resina alquidálica, cuando se toma en cuenta la recirculación del alquidal. Estos ajustes fueron obtenidos para los experimentos I, II, III y IV (esto es, cuatro operaciones nominales).

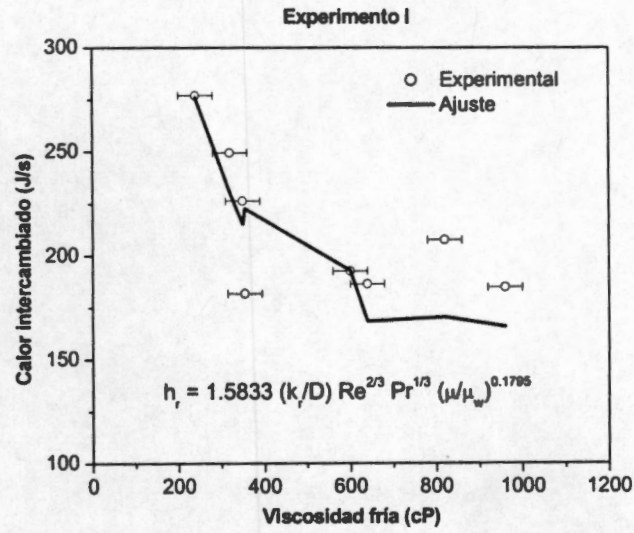


Figura E.2 Ajuste de los parámetros de la expresión del coeficiente de transferencia de calor de la resina para el experimento I

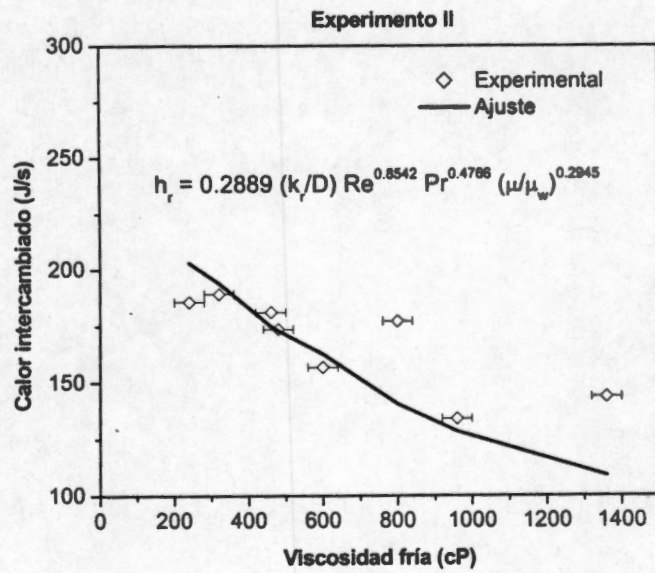


Figura E.3 Ajuste de los parámetros de la expresión del coeficiente de transferencia de calor de la resina para el experimento II

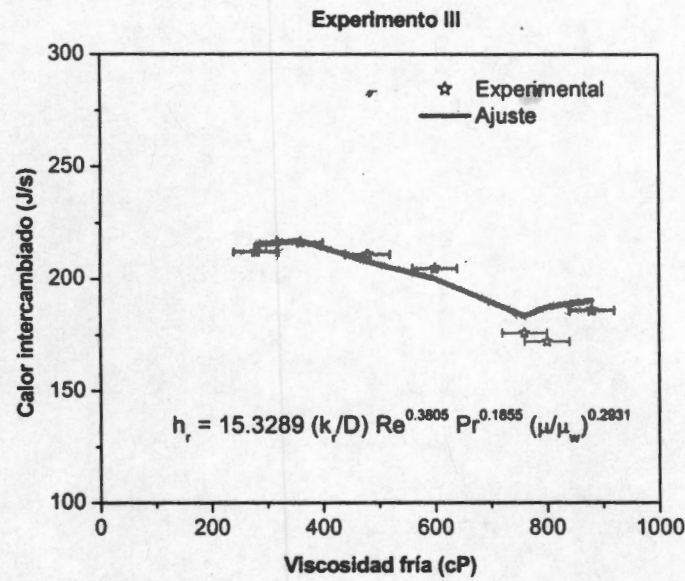


Figura E.4 Ajuste de los parámetros de la expresión del coeficiente de transferencia de calor de la resina para el experimento III

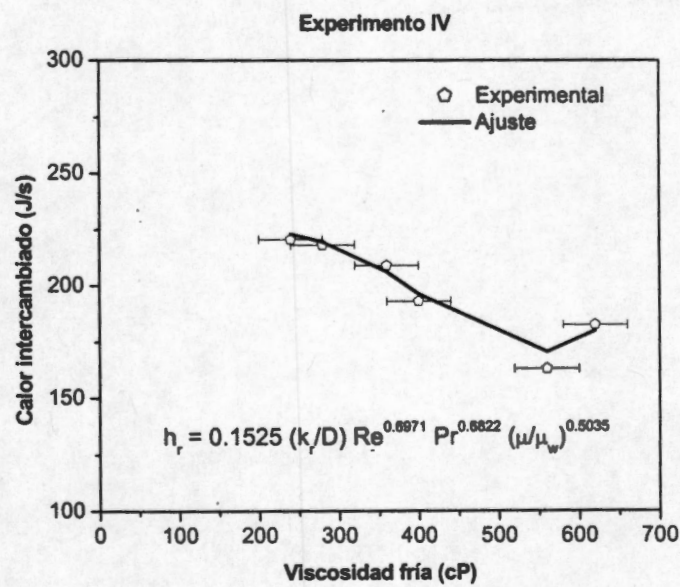


Figura E.5 Ajuste de los parámetros de la expresión del coeficiente de transferencia de calor de la resina para el experimento IV