

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudios con reconocimiento de validez oficial por
decreto presidencial del 3 de abril de 1981



“SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO CONTINUO DE POLIMERIZACIÓN EN MASA PARA LA OBTENCIÓN DE PMMA”

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

EDGAR ENRIQUE MARÍN ÁNGEL

Director de Tesis

DR. MARTÍN RIVERA TOLEDO

Lectores

DR. MIGUEL ÁNGEL GUTIÉRREZ LIMÓN

DR. RUBÉN VÁSQUEZ MEDRANO

Agradecimientos

Agradezco primeramente a todos los que creyeron en mi, y que sin sus buenas palabras y deseos, no hubiera podido materializar este sueño, que me hizo darme cuenta de lo que soy capaz una vez que me lo propongo.

Agradezco a mi asesor y amigo Dr. Martín Rivera Toledo, por todo el conocimiento que me brindo para la realización de este trabajo, las asesorías, los consejos y la gran ayuda que me dió al principio de la maestría. Gracias por confiar en mi.

Agradezco a mi buen amigo Juan Carlos Luna Sánchez, que sin él, esto jamás hubiera sido posible.

A mis sinodales y maestros que me apoyaron con su revisión del escrito, y por haberme ayudado en la afinación de los detalles para poder tener esta versión final del documento.

Un agradecimiento especial a mi buen amigo, el M. en C. Hiram Massa que desde el principio confió en mi, más de lo que yo confiaba en mi mismo, muchas gracias por la amistad y los buenos consejos que me ayudaron a llegar hasta el final de este proyecto.

Y finalmente, quiero dedicar este trabajo a mis padres, sobre todo a mi papá Jorge Carlos Marín Perez, que aunque ya no esta conmigo, siempre me enseñó que podía hacer y ser lo que quisiera, mientras tuviera una mente audaz para realizarlo. Y a una chica lunar, que aunque por fuerzas mayores no podemos estar en contacto, siempre pensaré en ella.

***“Nel mezzo del cammin di nostra vita
mi ritrovai per una selva oscura,
ché la diritta via era smarrita”***

*Divina Comedia (Inferno, Canto I).
Dante Alighieri*



“Simulación y Optimización del proceso continuo de polimerización en masa para la obtención de PMMA”

Presenta: IQ. Edgar Enrique Marín Ángel

Tutor: Dr. Martín Rivera Toledo

Dependencia: Universidad Iberoamericana, Ciudad de México

Departamento de Ingeniería en Ciencias Químicas

Teléfono: 59-50-4000 ext. 7457

Correo Electronico: martin.rivera@ibero.mx

marzo de 2016

Resumen. En el presente trabajo se muestra la determinación de las mejores condiciones de operación para el proceso de producción de PMMA grado inyección. Se ha considerado el mecanismo de reacción vía radicales libres para una polimerización en masa. Se derivaron y resolvieron los modelos matemáticos para la simulación de las dos etapas que conforman el proceso continuo de producción. Posteriormente, se formuló un modelo de optimización multi-objetivo para obtener la solución eficiente empleando el método de epsilon restringida. Esta condición de operación garantiza la generación de un producto con la calidad comercial deseada medida en términos del peso molecular promedio en peso, el cual se obtuvo a partir del método de momentos. Se emplearon herramientas computacionales para resolver los modelos algebraico-diferenciales y de programación no lineal que se generaron para el modelamiento y la optimización multi-objetivo, respectivamente.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. Poli Metil Metacrilato (PMMA).....	1
1.2. Antecedentes Históricos.....	1
1.3. Moldeo por Inyección.....	1
1.4. Objetivo General del Proyecto.....	2
2. Descripción del Proceso.....	3
3. Modelos matemáticos y cinéticos del proceso.....	5
3.1. Polimerización por Radicales Libres.....	5
3.1.1. Iniciación.....	5
3.1.2. Propagación.....	6
3.1.3. Terminación.....	6
3.1.4. Rapidez de Polimerización.....	7
3.1.5. Reacción Controlada por la difusión.....	8
3.1.6. Modelamiento del Efecto Trommsdorff.....	10
3.2. Balances de Materia y Energía.....	11
3.2.1. Distribución de Pesos Moleculares.....	11
3.2.2. Método de Momentos.....	12
3.2.3. Sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias.....	13
3.3 Ecuaciones Algebraicas No Lineales.....	15
3.3.1. Método de Newton.....	15
3.3.2. Sustitución Sucesiva.....	16
3.3.3. Método de la Secante.....	16
3.3.4. Método de la aceleración de Wegstein.....	17
3.3.5. Método de Broyden.....	17
3.4. Métodos para resolver Ecuaciones Diferenciales Ordinarias.....	19
3.4.1. Método de Gear.....	19
4. Modelos Matemáticos de Optimización.....	21
4.1. Optimización del proceso de Producción de PMMA.....	21
4.2. Optimización No Lineal con restricciones.....	22
4.2.1. Introducción.....	22
4.2.2. Condiciones Karush-Kuhn-Tucker.....	22
4.3. Métodos para resolver problemas de Optimización No Lineal.....	24
4.3.1. Programación Cuadrática Secuencial (SQP).....	24
4.3.2. Método del Punto Interior.....	24
4.4. Optimización Multi-objetivo.....	26
4.4.1. Introducción.....	26

4.4.2. Conceptos y Definiciones.....	27
4.4.3. Métodos de Optimización Multi-objetivo.....	28
4.5. Modelo de Optimización Dinámica Multi-objetivo.....	29
5. Resultados.....	31
5.1. Resultados y Discusión de Simulación.....	31
5.1.1. Simulación Dinámica y en Régimen Permanente Isotérmicas.....	31
5.1.2. Simulación Dinámica y en Régimen Permanente No Isotérmicas.....	37
5.2. Análisis de Sensibilidad.....	43
5.2.1. Iniciador.....	43
5.2.2. Temperatura.....	45
5.3. Optimización Mono-objetivo.....	47
5.3.1. Programación Cuadrática Secuencial.....	47
5.3.2. Punto Interior.....	49
5.4. Optimización Multi-objetivo.....	49
6. Conclusiones.....	61
6.1. Conclusiones de la Simulación.....	61
6.2. Conclusiones de la Optimización.....	61
7. Anexos.....	63
7.1. Coeficiente de Rigidez.....	63
7.2. Propiedades Físicas.....	65
7.3. Constantes Cinéticas.....	65
8. Bibliografía.....	66

Índice de Figuras

Figura 2.1 Proceso de Producción de PMMA.....	3
Figura 3.1 Modelo detallado del mecanismo de reacción.....	5
Figura 3.2 Pasos involucrados en la terminación de radicales.....	7
Figura 3.3 Porcentaje de conversión contra tiempo en una polimerización en masa de MMA.....	9
Figura 4.1 Solución barrera del método de Punto Interior.....	26
Figura 5.1 Resultados dinámicos para la polimerización isotérmica de PMMA en un reactor continuo de mezcla perfecta.....	32
Figura 5.2 Resultados respecto al tiempo de residencia para la polimerización isotérmica de PMMA en un reactor tubular.....	34
Figura 5.3 Comparación de los valores finales de cada estado en el modelo acoplado isotérmico (CSTR-PFR).....	35
Figura 5.4 Resultados respecto al tiempo de residencia para la polimerización isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR).....	36
Figura 5.5 Resultados dinámicos para la polimerización no isotérmica de PMMA en un reactor continuo de mezcla perfecta.....	38
Figura 5.6 Resultados dinámicos para la simulación para la polimerización no isotérmica de PMMA en un reactor tubular.....	40
Figura 5.7 Comparación de los valores finales de cada estado en el modelo acoplado isotérmico (CSTR-PFR).....	41
Figura 5.8 Resultados respecto al tiempo de residencia y dinámicos para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR).....	42
Figura 5.9 Resultados del cambio de iniciador para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR).....	44
Figura 5.10 Resultados del cambio de la temperatura del fluido de servicio para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR).....	46
Figura 5.11 Resultados de la simulación con los resultados óptimos de T_j obtenidos por SQP para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR).....	48
Figura 5.12 Resultados de la simulación con los resultados óptimos de T_j obtenidos por IP para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR).....	50
Figura 5.13 Frontera de Pareto para la corrida (a).....	51
Figura 5.14 Frontera de Pareto para la corrida (b).....	51

Figura 5.15 Frontera de Pareto para la corrida (c).....	52
Figura 5.16 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (a).....	53
Figura 5.17 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (b).....	54
Figura 5.18 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (c).....	55
Figura 5.19 Frontera de Pareto para la corrida (d).....	56
Figura 5.20 Frontera de Pareto para la corrida (e).....	57
Figura 5.21 Frontera de Pareto para la corrida (f).....	57
Figura 5.22 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (d).....	58
Figura 5.23 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (e).....	59
Figura 5.24 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (f).....	60

Índice de Tablas

Tabla 5.1 Simulación Isotérmica de CSTR y del modelo acoplado.....	33
Tabla 5.2 Simulación No Isotérmica de CSTR y del modelo acoplado.....	39
Tabla 5.3 Simulación No Isotérmica del modelo acoplado con la respuesta de la Optimización Mono-objetivo.....	49
Tabla 7.1 Propiedades Físicas.....	65
Tabla 7.2 Constantes Cinéticas.....	65

Nomenclatura y acrónimos

A	Coeficiente de la ecuación de Fujita-Doolittle para el volumen libre y área del reactor [dm]	k_d	Constante de disociación del Iniciador [min^{-1}]
AIBN	Azobisisobutironitrilo	k_i	Constante de iniciación [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
B	Coeficiente de la ecuación de Fujita-Doolittle para el volumen libre	k_p	Constante de propagación [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
C_p	Calor específico de medio reaccionante [$\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1}$]	k_t	Constante de terminación [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
C_{p_j}	Calor específico del fluido de servicio [$\text{cal g}^{-1} \text{°C}^{-1}$]	k_{tc}	Constante de terminación por combinación [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
CSTR	Siglas en inglés de reactor continuo de mezcla perfecta (Continuous Stirred Tank Reactor)	k_{td}	Constante de terminación por desproporción [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-1}$]
COF	Matriz de cofactores	L	Función Lagrangiana
D	Diámetro del reactor tubular [dm]	l_b	Límite inferior de T_{j0C} y T_{j0P}
$\det[J^k]$	Determinante de la matriz Jacobiana	M_0	Concentración del monómero en la alimentación [mol dm^{-3}]
ECF	Siglas en inglés del método de ϵ -Restringida (Epsilon Constrained Formulation)	M	Concentración del monómero en el reactor [mol dm^{-3}]
EA	Energía de Activación [cal mol^{-1}]	M_j	Polímero “muerto” [mol dm^{-3}]
f	Eficiencia del iniciador	M_n	Peso molecular promedio en número del polímero [daltons]
g	Restricción de desigualdad	MMA	Metil Metacrilato
h^k	Matriz Hessiana	M_w	Peso molecular promedio en peso del polímero [daltons]
h	Restricción de igualdad	M_{wM}	Peso molecular del monómero [g mol^{-1}]
l_0	Concentración de Iniciador en la alimentación [mol dm^{-3}]	M_w^d	Peso molecular deseado [daltons]
I	Concentración de Iniciador en el reactor [mol dm^{-3}]	MWD	Distribución de pesos moleculares
j^k	Matriz Jacobiana	ODEs	Siglas en inglés de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (Ordinary Differential Equations)

PD	Polidispersidad	U	Coficiente global de transferencia de calor [$\text{cal min}^{-1} \text{dm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$]
PFR	Siglas en inglés de reactor de flujo pistón (Plug Flow Reactor)	u	Multiplicador de Lagrange de igualdad
P_j	Polímero creciente [mol dm^{-3}]	ub	Límite superior de T_{j0C} y T_{j0P}
PMMA	Poli Metil Metacrilato	u_L	Multiplicador inferior en el método de Punto Interior
Q_0	Flujo volumétrico en la alimentación [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$]	u_U	Multiplicador superior en el método de Punto Interior
Q	Flujo volumétrico a la salida del reactor [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$]	U_L	Matriz diagonal de u_L
Q_j	Flujo volumétrico del fluido de servicio [$\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$]	U_U	Matriz diagonal de u_U
$R\bullet$	Radical primario [mol dm^{-3}]	u_I	Parámetro de barrera en el método de Punto Interior
R	Constante universal de los gases [$\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]	V_0	Volumen en la alimentación del reactor [dm^3]
rp	Rapidez de polimerización [$\text{mol dm}^{-3} \text{min}^{-1}$]	V	Volumen del reactor [dm^3]
s.a.	sujeto a	v	Multiplicador de Lagrange de desigualdad
T_0	Temperatura de la alimentación [$^\circ\text{C}$]	V_j	Volumen del servicio de enfriamiento [dm^3]
T	Temperatura del reactor [$^\circ\text{C}$]	WSF	Siglas en inglés del método de Suma de Pesos (Weights Sum Formulation)
t	tiempo [min]	X	Conversión [%]
T_g	Temperatura de Transición Vítrea [$^\circ\text{C}$]	x	Concentración del momento 0 en el cálculo del momento 1 [mol dm^{-3}]
T_{j0}	Temperatura en la alimentación del fluido de servicio [$^\circ\text{C}$]	X^d	Conversión deseada [%]
T_{j0C}	Variable de decisión del problema de optimización. Temperatura en la alimentación del fluido de servicio para el CSTR [$^\circ\text{C}$]	x_L	Límite inferior en el método de Punto Interior
T_{j0P}	Variable de decisión del problema de optimización. Temperatura en la alimentación del fluido de servicio para el PFR [$^\circ\text{C}$]	x_U	Límite superior en el método de Punto Interior
T_j	Temperatura del fluido de servicio [$^\circ\text{C}$]	Z_1	Función Objetivo 1
		Z_2	Función Objetivo 2
		z^T	Vector arbitrario

Letras Griegas

Δ	Diferencia
∇	Operador Nabla
ΔH_r	Calor de polimerización de reacción [cal mol ⁻¹]
ϵ	Factor de expansión volumétrica
ε	Error preestablecido para el criterio de convergencia
θ_p	Tiempo de difusión característico del monómero para propagación [min]
θ_t	Tiempo de difusión característico del monómero para terminación [min]
λ_{k0}	Concentración de las cadenas “vivas” en la alimentación [mol dm ⁻³]
λ_k	Concentración de las cadenas “vivas” en el reactor [mol dm ⁻³]
μ_l	Parámetro de barrera en el método de Punto Interior
μ_{k0}	Concentración del polímero “muerto” en la alimentación [mol dm ⁻³]

μ_k	Concentración del polímero “muerto” en el reactor [mol dm ⁻³]
ρ	Densidad de la mezcla [g dm ⁻³]
ρ_m	Densidad del monómero [g dm ⁻³]
ρ_p	Densidad del polímero [g dm ⁻³]
τ	Tiempo de residencia [min]
φ	Función de barrera logarítmica en el método de Punto Interior
ϕ_m	Fracción Volumen del monómero

Subíndice

0	Alimentación
j	Longitud de la cadena <i>n</i> o <i>m</i> y servicio de enfriamiento (<i>Jacket</i>)
k	Número de los momentos: 0, 1 y 2
L	Límite inferior
U	Límite superior

Superíndice

n	Contador
k	k-ésimo elemento
d	deseado

1 Introducción

En este capítulo se describe brevemente la importancia que tiene el Poli Metil Metacrilato (PMMA) en la vida cotidiana, así como del proceso de moldeo por inyección. Finalmente, se enuncia el objetivo general del presente estudio.

1.1. Poli Metil Metacrilato (PMMA)

Es un polímero transparente con una gran resistencia a las inclemencias del tiempo y al rayado, así como a los rayos UV. Es una alternativa económica al Policarbonato (PC), cuando no se requiere que el material soporte esfuerzos extremos. Se puede producir en forma de pellets y láminas. Los pellets son usados para el proceso de moldeo por inyección o extrusión y las láminas para el proceso de termoformado o para mecanizado.

1.2. Antecedentes Históricos

El PMMA fue sintetizado por primera vez en 1877, sin embargo, en ese tiempo los polímeros eran considerados simples productos secundarios sin ningún uso, razón por la cual eran desechados. En 1901 Otto Röhm empezó la investigación y desarrollo del PMMA. Después de 30 años, inicio la primera producción de PMMA en forma de láminas con su compañía Röhm GmbH. En 1934, registró el PMMA con el nombre de Plexiglas¹.

Durante la Segunda Guerra Mundial, el PMMA fue utilizado para fabricar las cubiertas de las cabinas de los aviones, por lo que su producción aumentó considerablemente en los Estados Unidos, Inglaterra y Alemania. Al finalizar la guerra, la demanda disminuyó, hasta que fue utilizado en ciertas aplicaciones civiles, como son: faros, tubos de neón, lentes de seguridad y lentes de contacto.

1.3. Moldeo por inyección

El proceso data desde 1856, cuando E. Pelouze desarrolló una máquina que por medios mecánicos o hidráulicos forzaba a un metal fundido a entrar en un dado. Fue después de la guerra de sucesión cuando se empleó este proceso para los termoplásticos, debido a una escasez de marfil. En el año 1868, la compañía productora de bolas de billar Phelan and Collender ofreció una gran recompensa a quien produjera un buen sustituto para el marfil. Un año más tarde, John Wesley Hyatt inventó el celuloide para remplazar el marfil. En 1872, John y su hermano Isaiah patentaron un extrusor simple que consistía en un cilindro

¹ Sigue siendo el nombre más usado para el PMMA.

calentado por vapor, en émbolo hidráulico y una boquilla de descarga para extrudir barras o tubos a partir de celuloide [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

Este proceso es muy popular ya que se pueden producir una gran variedad de piezas con geometrías muy complejas. Durante este proceso, el esfuerzo térmico sobre el polímero es muy alto, por lo que las propiedades del polímero son de gran importancia.

1.4. Objetivo General

EL objetivo general del presente trabajo consiste en desarrollar el esquema de simulación y calcular las condiciones óptimas de operación para el proceso de producción de PMMA grado inyección.

Objetivos particulares.

1. Desarrollar los modelos matemáticos para la polimerización del MMA en masa para la obtención de PMMA grado inyección.
2. Validar el esquema de simulación del proceso con datos reales encontrados en la literatura.
3. Formular y resolver los modelos de optimización para determinar las mejores condiciones de operación para el proceso de producción (masa) de grado acrílico.

Con la ayuda de la simulación y los datos encontrados en la literatura, se puede:

- Obtener políticas óptimas de operación para generar el producto con las propiedades deseadas.
- Realizar análisis económicos y de proceso para observar la posibilidad de llevar esta simulación a la práctica en la industria.
- Realizar otros tipos de análisis que requieran de una simulación, por ejemplo, control, flexibilidad del proceso y seguridad del mismo.

2 Descripción del proceso

Esta sección tiene la finalidad de mostrar la descripción del proceso de producción de PMMA. También se mencionan algunas limitaciones y alcances para los modelos que serán derivados para representar cada etapa del proceso.

El proceso a simular consiste de un reactor agitado con mezcla perfecta (CSTR) acoplado con un reactor tubular (PFR)¹, y el producto final se recupera a la salida de este reactor (ver Figura 2.1).

En el CSTR la polimerización es llevada hasta una conversión menor al 50 %. La reacción no se puede llevar a cabo a mayores conversiones, porque la viscosidad sería muy alta y pueden ocurrir varios problemas con la transferencia de calor y la descarga del producto fuera del reactor. Dentro del CSTR, se alcanzan condiciones isotérmicas debido al equilibrio líquido-vapor que se alcanza en ellos [1]. También es usado como una forma de reducir el gradiente de viscosidad radial y el aumento en la viscosidad [3].

En el reactor tubular, la reacción puede llevarse a cabo hasta conversiones del 80% al 90%, dependiendo del diseño del reactor. Se hará la suposición del perfil Poiseuille, ya que se ha comprobado que es la mejor representación para el proceso hidráulico en esta polimerización [4], que iguala el mezclado radial característico del PFR, mejorando la transferencia de calor entre la región del fluido reaccionante y la pared del tubo, de acuerdo a lo reportado por Fan y colaboradores [5].

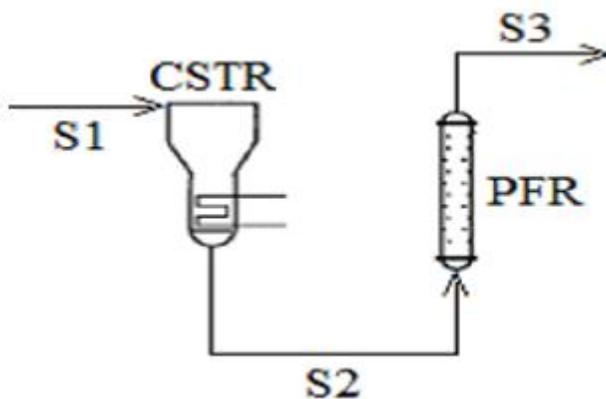


Figura 2.1. Proceso de producción de PMMA

Este proceso opera de forma continua, ya que aunque muchos polímeros son producidos por lotes, los pocos que se hacen de esta manera, dominan la producción industrial [6]. Se desea que el producto posea características específicas: $M_w = 150\ 000$ Daltons y $X = 90\ %$,

¹ Por sus siglas en inglés: Continuous Stirred-Tank Reactor y Plug Flow Reactor.

las cuales se obtendrán resolviendo el problema de optimización; y una distribución de pesos moleculares estrecha, ya que las propiedades mecánicas, las cuales dictan la calidad del producto final, dependen enormemente de esta distribución [7][8]. Debido a esto, se buscarán las políticas de operación necesarias para lograr estas características.

Se considera operar el proceso a temperaturas mayores a la de transición vítrea (T_g) del PMMA (114 °C), de acuerdo a los estudios reportados por Valsamis y Biesenberger [9], las polimerizaciones a altas temperaturas ocurren con una mayor rapidez, sin embargo se tiene como consecuencia una disminución en el peso molecular, contraponiéndose al objetivo planteado anteriormente. Una ventaja potencial de trabajar con temperaturas superiores a la T_g del PMMA es la atenuación probable del efecto gel, ya que el volumen libre dentro del medio se incrementa significativamente al trabajar en este rango de temperaturas [10].

Debido a que la reacción es altamente exotérmica en su etapa de propagación, se debe contar con servicios auxiliares apropiados para remover calor de manera eficiente. Es importante tener cuidado con esto ya que, debido al efecto Trommsdorff¹, la temperatura podría salirse de control. Además, la transferencia de energía debe ser homogénea, ya que, si existieran zonas con mayor temperatura, el polímero podría sufrir una degradación térmica ampliando la distribución de pesos moleculares dando como resultado un producto no comercial.

Es de suma importancia el buen control del proceso debido a su alta sensibilidad a las variaciones en la temperatura y algunas veces al tiempo de residencia². Pequeñas variaciones pueden afectar drásticamente el sistema, debido a los efectos involucrados en el cambio de viscosidad.

Después de la polimerización, el polímero es recuperado a la salida del reactor tubular y es transformado en pellets para un mejor transporte y almacenaje. En el proceso de formación, los pellets son fundidos en el extrusor e inyectados en los moldes.

¹ Explicado en la sección 3.1.5.

² Depende de la cantidad de iniciador.

3 Modelos matemáticos y cinéticos del proceso

En este capítulo se describe el mecanismo de reacción considerado para el desarrollo del modelo de simulación. De forma detallada se menciona la serie de etapas que conforman el mecanismo, resaltándose la competencia del paso cinético frente al difusivo molecular.

3.1. Polimerización por radicales libres

El PMMA es producido por la polimerización vía radicales libres. El mecanismo consta de las siguientes etapas: una iniciación sencilla, propagación y terminación por combinación y desproporción. Debido a la alta turbulencia que se presenta en el medio, resultan despreciables los efectos difusivos con respecto a los convectivos. La serie de reacciones elementales que se llevan a cabo se indican en la figura 3.1.

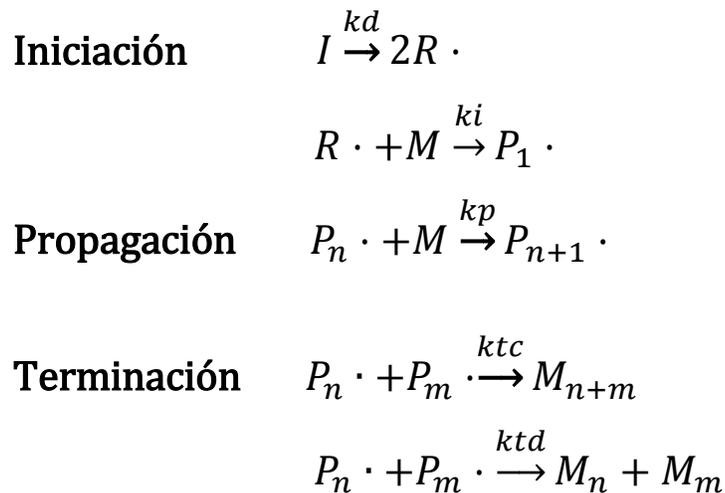


Figura 3.1. Modelo detallado del mecanismo de reacción, donde I es el iniciador, R es el radical primario, M es el monómero, M_j es el polímero "muerto" con grado de polimerización j, P_j es el polímero creciente correspondiente y las k's son las constantes de velocidad.

3.1.1. Iniciación

El iniciador AIBN genera dos radicales libres $R\cdot$ que reaccionan con el monómero M . Aunque en la realidad, no todos estos radicales inician el crecimiento de las cadenas. Debido a esto, se introduce el factor de eficiencia del iniciador f , que usualmente se encuentra dentro del rango de 0.5 a 0.8 para la mayoría de los iniciadores.

La rapidez de descomposición del iniciador está dada por la ecuación (3.1):

$$-\frac{dI}{dt} = k_d I \quad (3.1)$$

En el caso particular para condiciones isotérmicas se tiene un coeficiente cinético k_d constante, así que la solución de la ecuación diferencial ordinaria con su valor inicial I_0 al tiempo cero corresponderá a la ecuación (3.2):

$$I = I_0 e^{-k_d t} \quad (3.2)$$

3.1.2. Propagación

Las reacciones de propagación son las responsables del crecimiento de la cadena. Un radical $P_n \bullet$ reacciona con el monómero M produciendo una cadena $P_{n+1} \bullet$. El coeficiente cinético de propagación k_p es independiente de la longitud de la cadena, ya que la reacción de propagación siempre involucra una molécula pequeña M . Y aunque el otro reactivo sea una macromolécula, $P_n \bullet$, estos radicales son especies de alta energía por lo que reaccionan muy rápidamente sin importar su tamaño.

Las reacciones de propagación son exotérmicas ya que el doble enlace del monómero es de alta energía y pasa a un estado de menor energía. Ya que el reactor puede incrementar su temperatura rápidamente y causar un incendio o una explosión, la remoción de calor debe ser de suma importancia en el diseño y operación del reactor. Por lo tanto, se pueden usar varias técnicas para hacer esto.

Estas reacciones son las que determinan las propiedades del producto final, porque son las responsables del desarrollo de la micro-estructura de las cadenas poliméricas.

3.1.3. Terminación

Existen tres diferentes tipos de terminación:

- Por desproporción: Genera dos cadenas poliméricas.



- Por combinación: Genera una cadena polimérica.



En el caso de la terminación por radicales, debido a su gran reactividad $k_t \approx 1 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y a su muy pequeña concentración, aproximadamente de 1×10^{-9} a $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, la difusión de la cadena es muy importante y determina la magnitud de la rapidez de terminación.

En general, la terminación de los radicales involucra tres pasos, como se muestra en la figura 3.2.

- Difusión Traslacional Dos cadenas poliméricas se aproximan una con la otra.

- Difusión Segmental Ya que se encuentran cerca, las cadenas se orientan para facilitar la colisión entre los radicales.
- Activación Química Debido a su naturaleza altamente reactiva, los dos radicales en ambas cadenas reaccionan instantáneamente.

Es por eso que la rapidez de terminación es controlada por la difusión. A bajas conversiones es controlada por la difusión segmental y a medida que el sistema se vuelve más viscoso es controlada por la difusión traslacional.

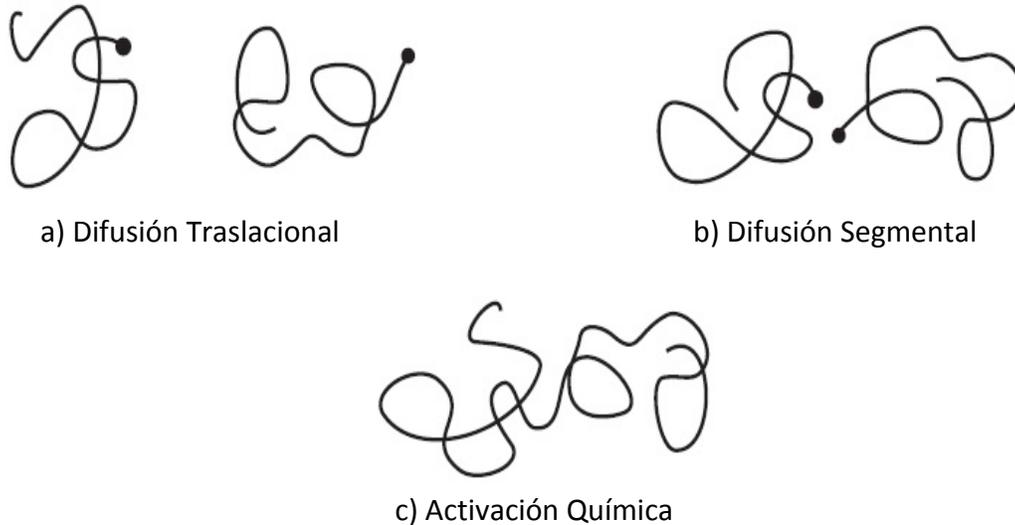


Figura 3.2 Pasos involucrados en la terminación de radicales

Ambos tipos de difusión dependen de la longitud de la cadena.

3.1.4. Rapidez de polimerización

En las reacciones de polimerización por radicales libres, las moléculas de monómero se consumen principalmente por las reacciones de propagación, por lo que su rapidez de polimerización estará dada por la ecuación (3.5):

$$r_p = \frac{dM}{dt} = -k_p R \bullet M \quad (3.5)$$

La concentración de radicales, la cual es muy baja, puede ser estimada a partir del siguiente balance total¹, dado por la ecuación (3.6):

$$\frac{dR \bullet}{dt} = \text{radicales formados por la iniciación} - \text{radicales consumidos por la terminación}$$

$$\frac{dR \bullet}{dt} = 2fk_d I - k_t R \bullet^2 \approx 0 \quad (3.6)$$

¹ Ya que los radicales formados por la descomposición del iniciador $R \bullet$ reaccionan muy rápido con M para formar los radicales $P_1 \bullet$ en la iniciación, se considera a la población de $R \bullet$ en balance.

Aplicando la hipótesis de quasi-estado estacionario, con la ecuación (3.7) se obtiene la concentración de radical primario:

$$R \bullet = \left(2f \frac{k_d}{k_t} I \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Combinando las ecuaciones (3.5) y (3.7), se obtiene la expresión nueva para la rapidez de polimerización, la cual está dada en la ecuación (3.8):

$$r_p = \left(2f \frac{k_d k_p^2}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}} M$$

$$r_p \approx e^{-\frac{EA}{RT}} I^{\frac{1}{2}} M \quad (3.8)$$

De la ecuación (3.8) podemos observar que la rapidez de polimerización depende fuertemente de la temperatura, concentración de iniciador y concentración del monómero. La energía de activación aparente es de aproximadamente 20 kcal mol⁻¹. Al aumentar cualquiera de estos tres valores aumentaremos la rapidez de polimerización. Cabe destacar que al ajustar alguno de estos parámetros, otra propiedad importante puede cambiar, como es el peso molecular del polímero.

Resolviendo la ecuación (3.8) y considerando que todas las constantes de rapidez no cambian durante la polimerización y que $M = M_0(1 - x)$, se obtiene la siguiente solución en la ecuación (3.9):

$$-\ln(1 - x) = \left(8f \frac{k_d k_p^2}{k_t} I_0 \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - e^{-\frac{1}{2} k_d t} \right) \quad (3.9)$$

Se observa la importancia de la concentración inicial de iniciador a través de la ecuación (3.9). Se debe añadir una adecuada concentración de iniciador para asegurar una alta conversión.

3.1.5. Reacción controlada por la difusión

La reacción de polimerización por radicales libres puede ser controlada por la difusión. De hecho, las reacciones de iniciación, propagación y terminación pueden ser controladas por la difusión a medida que la viscosidad aumenta. Dichas alteraciones se han relacionado con los fenómenos conocidos como efecto caja, efecto de temperatura vítrea y efecto Trommsdorff respectivamente [12].

- Efecto caja. Cuando el iniciador se descompone en radicales, estos son capaces de formar nuevas cadenas poliméricas, pero como estos radicales están muy próximos entre sí, no todos ellos pueden escapar de su "caja" para reaccionar con las moléculas del monómero. Antes de que se difundan fuera de su caja, algunos radicales reaccionan con moléculas más cercanas. Se ha demostrado que la eficiencia del iniciador f varía con las propiedades físicas y de transporte del medio de reacción.

- **Efecto de temperatura vítrea.** Se atribuye al descenso de la constante de rapidez de propagación, causado por la disminución en la movilidad de las moléculas del monómero. Este efecto se da cuando la polimerización se lleva a cabo por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero. Una consecuencia es que la reacción se detenga a conversiones menores al 100 %. En esta conversión límite, la temperatura de transición vítrea de la mezcla monómero-polímero es igual a la temperatura de polimerización.
- **Efecto Trommsdorff.** Llamado efecto gel, ha sido atribuido a la disminución de la constante de rapidez de terminación k_t ; debido a que la movilidad de las cadenas baja. Este fenómeno causa que la reacción sea incontrolable, porque la temperatura se eleva excesivamente, la conversión de hace más rápida¹ pudiendo causar el taponamiento del equipo debido a la alta viscosidad. También cambian las propiedades finales del polímero, debido a que el aumento excesivo de la temperatura amplía la distribución de pesos moleculares.

En la figura 3.3 se puede observar la conversión con respecto al tiempo de una polimerización en masa iniciada con 0.5 % peso de AIBN a 70° C [13].

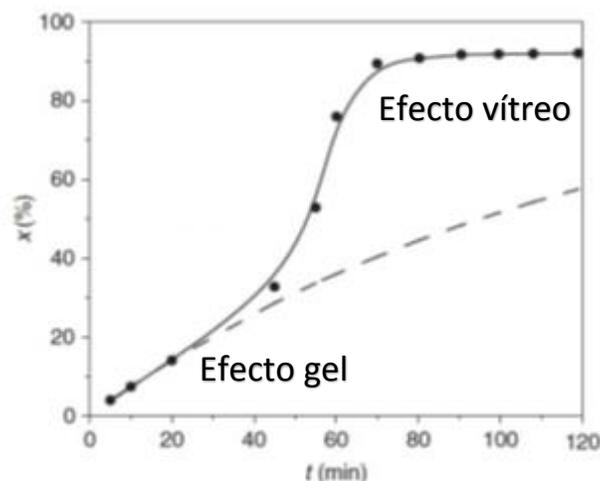


Figura 3.3 Porcentaje de conversión contra tiempo en una polimerización en masa de MMA [13].

La ecuación (3.9) solamente puede ajustarse a bajas conversiones (línea punteada), debido a que alrededor de una conversión de 20 % empieza a presentarse el efecto Trommsdorff, también llamado auto aceleración.

3.1.6. Modelamiento del Efecto Trommsdorff

Por lo visto anteriormente, es importante tomar en cuenta estos efectos que afectan dramáticamente la polimerización, especialmente el efecto Trommsdorff, que al estar

¹ Ya que la difusión de las moléculas de monómero más pequeñas no es impedida y reaccionan normalmente.

relacionado con las reacciones de terminación, y por ende con la constante de rapidez de terminación k_t , dependerá de la temperatura, la movilidad de la cadena (difusión), el peso molecular de las especies que se difunden y la composición del medio.

Varios investigadores han propuesto ecuaciones para considerar el efecto gel en el mecanismo de reacción [14]. Capinpin [15] clasificó el comportamiento de una reacción de polimerización no isotérmica en: fuga, ignición y “abrupta” (conversión incompleta del monómero debida a la descomposición prematura del iniciador a altas temperaturas). Baillagou y Soong [16] estudiaron el efecto gel experimentalmente y modelaron los resultados, pero solo para condiciones isotérmicas. Para no-isotérmicas, el efecto gel fue despreciado.

Para calcular la constante de rapidez de terminación k_t , se utilizara la correlación del volumen libre propuesta por Schmidt y Ray [1]. El espacio entre monómero y polímero en la solución es llamado volumen libre. A medida que la conversión aumenta, el volumen libre disminuye; como consecuencia, la velocidad de polimerización no se acelera por un incremento en la iniciación, sino por un decremento en la terminación, ya que los macro-radicales inmersos en la reacción pierden movilidad cuando el volumen libre disminuye en la mezcla reaccionante. Las ecuaciones constitutivas deben ser ajustadas a partir de este hecho, para que describan la dependencia de la velocidad de propagación y terminación en los perfiles de conversión, temperatura y peso molecular.

De este modo, se obtienen las expresiones para los valores de k_t y k_p . Chiu y otros [14] atribuyen los valores de las constantes de propagación y terminación a las resistencias encontradas en la terminación de la cadena sumando la parte cinética y la parte difusiva, y están dados por las ecuaciones (3.10) y (3.11):

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0} + \theta_t \left(\frac{P}{f(x)} \right) \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \theta_p \left(\frac{P}{g(x)} \right) \quad (3.11)$$

Para conocer la forma de $f(x)$ y $g(x)$, se usa la teoría del volumen libre de Fujita-Doolittle, por lo que las ecuaciones resultantes para k_t y k_p , se transforman en las ecuaciones (3.12) y (3.13):

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0(T)} + \theta_t(T, I_0) \frac{P}{\exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A(T)+B(T)\phi_m}\right]} \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0(T)} + \theta_p(T) \frac{P}{\exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A(T)+B(T)\phi_m}\right]} \quad (3.13)$$

Además, si la constante de terminación se descompone en las partes que la forman [37], la ecuación (3.14), dará la nueva expresión de k_t :

$$k_t = k_{td} + k_{tc} \quad (3.14)$$

En donde k_{tc} es la constante de terminación usada en la etapa de combinación. La mayoría de los valores reportados de k_t son valores de k_{tc} , porque la reacción de terminación siempre es controlada por la difusión¹, generando siempre una cadena polimérica resultante del paso de activación química. Y k_{td} es el término controlado por la difusión. Estos términos serán utilizados posteriormente para los balances de materia.

3.2. Balances de Materia y Energía

3.2.1 Distribución de pesos moleculares

El peso molecular de un polímero y su distribución de pesos moleculares (MWD)², junto con otras propiedades, afectan las propiedades mecánicas, reológicas y físicas del polímero. La distribución de pesos moleculares es considerada como uno de los parámetros más importantes para ser controlado en la polimerización industrial. Se puede calcular la distribución de pesos moleculares al resolver las ecuaciones del balance poblacional para las diferentes cadenas de polímero.

En la polimerización por radicales libres existen dos poblaciones de cadenas dentro del reactor:

- Cadenas de radicales poliméricos o cadenas “vivas”
- Cadenas de polímero formado o cadenas “muertas”

Aunque no es práctico resolver este sistema de ecuaciones, porque constituye un número infinito de ecuaciones diferenciales. De ahí que los pesos moleculares promedio son usados como una estimación. Uno de los métodos más utilizados es el método de los momentos.

Se usarán dos tipos distintos de pesos moleculares promedio:

- Peso molecular promedio en número M_n . Es el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra dividido por el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra. Es un promedio aritmético.
- Peso molecular promedio en peso M_w . Considera el peso³ de unas cadenas poliméricas con respecto a otras. Es un promedio ponderado.

Se puede encontrar la influencia de la temperatura, concentración de iniciador y concentración de monómero en el peso molecular. El peso molecular promedio en número en un instante es:

$$M_n \sim \frac{r_p}{r_t} \propto \frac{k_p}{(k_d k_t)^{\frac{1}{2}}} I^{\frac{1}{2}} M \quad (3.15)$$

¹ Como se vio en la sección 3.1.3.

² Molecular Weight Distribution

³ Importancia

$$M_n \approx e^{-\frac{EA}{RT}} \frac{1}{I^2} M \quad (3.16)$$

Considerando que la energía de activación aparente es de aproximadamente $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ y comparando la ecuación (3.22) con la ecuación (3.8) se observa que las influencias de la temperatura y concentración del iniciador afectan de maneras distintas al peso molecular y a la rapidez de polimerización. A medida que se aumenta la temperatura y la concentración de iniciador, se incrementa la rapidez de polimerización, pero se reduce el peso molecular del polímero.

3.2.2. Método de Momentos

El k-ésimo momento estará dado por las siguientes ecuaciones:

- Ecuación (3.17) para las cadenas vivas:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n^{\bullet} \quad (3.17)$$

- Y ecuación (3.18) para las cadenas muertas:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (3.18)$$

Nos interesan los momentos $k = 0, 1$ y 2 . Los momentos cero tienen un claro significado físico. Son las concentraciones de las cadenas vivas y cadenas muertas de polímero. Así, las ecuaciones (3.19) y (3.20), expresan los momentos cero.

$$\lambda_0 = R^{\bullet} \quad (3.19)$$

$$\mu_0 = P \quad (3.20)$$

Mientras que los momentos 1 representan sus concentraciones respecto al monómero, como se ve en las ecuaciones (3.21) y (3.22):

$$\lambda_1 = M_0 x \quad (3.21)$$

$$\mu_1 = M_0 x \quad (3.22)$$

Los pesos moleculares promedio que se ven en las ecuaciones (3.23) y (3.24), se definen como:

$$M_n = M_{WM} \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \quad (3.23)$$

$$M_w = M_{WM} \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} \quad (3.24)$$

3.2.3. Sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias

Resolviendo los balances de materia y energía referentes al sistema de cada reactor, se obtiene un sistema de ecuaciones simultaneas donde las incógnitas están dentro del vector \bar{x} que es el conjunto de las variables de diseño o estados ($M, I, \lambda_i, \mu_i, T$ y T_j). Dependiendo de cada reactor, las ecuaciones se modifican y se resuelven con diferentes métodos dependiendo el tipo de ecuaciones, es decir, para el CSTR se tiene un modelo algebraico diferencial y para el PFR se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales.

Reactor por lotes

Para poder verificar que el modelo cinético y el del efecto gel tuvieron buenos resultados, estos se probaron en un reactor por lotes. Los balances de materia para el iniciador, conversión del monómero, radicales poliméricos y polímero formado están dados por las ecuaciones (3.25) – (3.34)[14]:

$$M = M_0 \left(\frac{1-X}{1+\epsilon X} \right) \quad \epsilon = \frac{(\rho_m - \rho_p)}{\rho_p} \quad (3.25), (3.26)$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I + \frac{\epsilon I}{1+\epsilon X} \lambda_0 (1-X) k_p \quad (3.27)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_p (1-X) \lambda_0 \quad (3.28)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -\frac{\epsilon \lambda_0^2}{1+\epsilon X} (1-X) k_p + 2f k_d I - k_t \lambda_0^2 \quad (3.29)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = -\frac{\epsilon \lambda_0 \lambda_1}{1+\epsilon X} (1-X) k_p + 2f k_d I - k_t \lambda_0 \lambda_1 + k_p M \lambda_0 \quad (3.30)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = -\frac{\epsilon \lambda_0 \lambda_2}{1+\epsilon X} (1-X) k_p + 2f k_d I - k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_p M \lambda_0 + 2k_p M \lambda_1 \quad (3.31)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = -\frac{\epsilon \mu_0 \lambda_0}{1+\epsilon X} (1-X) k_p + k_{td} \lambda_0^2 + 1/2 k_{tc} \lambda_0^2 \quad (3.32)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = -\frac{\epsilon \mu_1 \lambda_0}{1+\epsilon X} (1-X) k_p + k_t \lambda_0 \lambda_1 \quad (3.33)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = -\frac{\epsilon \mu_2 \lambda_0}{1+\epsilon X} (1-X) k_p + k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 \quad (3.34)$$

Y los de energía para la mezcla de reacción y el fluido de servicio se observan en las ecuaciones (3.35) y (3.36):

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_r k_p M \lambda_0}{\rho C_p} - \frac{UA(T-T_j)}{\rho C_p V_0} \quad (3.35)$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{Q_j}{V_j} (T_{j0} - T_j) + \frac{UA(T-T_j)}{\rho_j C_{pj} V_j} \quad (3.36)$$

Reactor Continuo de Mezcla Perfecta

Considerando la importancia para determinar la política de arranque en este reactor, previamente se realizó el análisis en un reactor por lotes, el cual incluyó posteriormente las corrientes de alimentación y producto para representar la transición al flujo continuo. Los balances de materia y energía, para las mismas especies mencionadas anteriormente, están dados por las ecuaciones (3.37) – (3.49):

$$X = \frac{(M_0 - M)}{(M_0 + \epsilon M)} \quad Q = Q_0(1 + \epsilon X) \quad V = V_0(1 + \epsilon X) \quad (3.37), (3.38), (3.39)$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 M_0 - Q M) - k_p M \lambda_0 \quad (3.40)$$

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 I_0 - Q I) - k_d I \quad (3.41)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 \lambda_{0_0} - Q \lambda_0) + 2f k_d I - k_t \lambda_0^2 (1 - X) \quad (3.42)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 \lambda_{1_0} - Q \lambda_1) + 2f k_d I + k_p M \lambda_0 - k_t \lambda_0 \lambda_1 \quad (3.43)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 \lambda_{2_0} - Q \lambda_2) + 2f k_d I + k_p M (\lambda_0 + 2\lambda_1) - k_t \lambda_0 \lambda_2 \quad (3.44)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 \mu_{0_0} - Q \mu_0) + \frac{1}{2} (k_{tc} + k_{td}) \lambda_0^2 \quad (3.45)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 \mu_{1_0} - Q \mu_1) + k_t \lambda_0 \lambda_1 \quad (3.46)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \frac{1}{V} (Q_0 \mu_{2_0} - Q \mu_2) + k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 \quad (3.47)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q(T_0 - T)}{V} - \frac{\Delta H_r k_p M \lambda_0}{\rho C_p} - \frac{UA(T - T_j)}{\rho C_p V} \quad (3.48)$$

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{Q_j}{V_j} (T_{j_0} - T_j) + \frac{UA(T - T_j)}{\rho_j C_p V_j} \quad (3.49)$$

Reactor tubular (Flujo Pistón)

Para este reactor, se hace una modificación en el tiempo, usando el tiempo de residencia, en vez del tiempo de operación (τ por t). A continuación, se presentan los balances de materia y energía para el reactor tubular (ecuaciones (3.50) – (3.59)):

$$\frac{dM}{d\tau} = -k_p M^2 \lambda_0 \quad (3.50)$$

$$\frac{dI}{d\tau} = -k_d I \quad (3.51)$$

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = 2f k_d I - k_t \lambda_0^2 (1 - X) \quad (3.52)$$

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = 2f k_d I + k_p M \lambda_0 - k_t \lambda_0 \lambda_1 \quad (3.53)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\tau} = 2f k_d I + k_p M (\lambda_0 + 2\lambda_1) - k_t \lambda_0 \lambda_2 \quad (3.54)$$

$$\frac{d\mu_0}{d\tau} = \frac{1}{2}(k_{tc} + k_{td})\lambda_0^2 \quad (3.55)$$

$$\frac{d\mu_1}{d\tau} = k_t\lambda_0\lambda_1 \quad (3.56)$$

$$\frac{d\mu_2}{d\tau} = k_t\lambda_0\lambda_2 + k_{tc}\lambda_1^2 \quad (3.57)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{4U(T_j - T)}{\rho C_p D} - \frac{\Delta H_r k_p M \lambda_0}{\rho C_p} \quad (3.58)$$

$$\frac{dT_j}{d\tau} = \frac{4U(T - T_j)}{\rho C_p D} \quad (3.59)$$

3.3. Ecuaciones algebraicas no lineales

Ya que el conjunto de ecuaciones (3.37) – (3.49) usado en el reactor de mezcla perfecta son ecuaciones algebraicas diferenciales, debido a la suposición de régimen permanente, es necesario resolverlas mediante métodos diferentes a los usados en los otros reactores.

Estas ecuaciones generadas son de la forma $\bar{F}(\bar{X}) = \bar{0}$, donde $\bar{F} = [f_1, f_2, \dots, f_n]^T$, es decir el vector de funciones dependientes de los estados y $\bar{X} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T$ es el vector de estados o variables de diseño. El objetivo es calcular las raíces de estas ecuaciones, es decir, el valor de los estados. Como el método es iterativo, es necesario convenir criterios de paro para estas iteraciones. Generalmente se usa $\frac{\|x^{k+1} - x^*\|}{\|x^k - x^*\|} \leq \varepsilon$ [17], donde ε es el error preestablecido. También se usan criterios de convergencia, los cuales varían dependiendo del método a usar. Existen varios métodos de convergencia. A continuación, se nombran los más usuales, ya que las herramientas computacionales empleadas en el presente trabajo las tienen estructuradas en los algoritmos de fsolve de Matlab.

3.3.1. Método de Newton

Partiendo de que una función $f(x)$, se puede aproximar por una función cuadrática por expansión de Taylor para x^k , a partir de la ecuación (3.60):

$$f(x) \approx f(x^k) + j^k(x - x^k) + \frac{1}{2}h^k(x - x^k)^2 \quad (3.60)$$

En la vecindad de la raíz, se cumple que $f(x) \approx 0$, y despreciando los términos subsiguientes a los de primer orden, la ecuación (3.60) se transforma en:

$$f(x^k) + j^k(x - x^k) = 0 \quad (3.61)$$

Reajustando la ecuación (3.61) y haciéndola de modo iterativo obteniendo el valor de las raíces al cumplir con la tolerancia o el máximo de iteraciones, la ecuación (3.62) muestra el método de Newton [18] para el cálculo de las raíces:

$$x^{k+1} = x^k - [j^k]^{-1}f(x^k), \text{ con } [j^k]^{-1} = \frac{[j^k]^{COF}}{\det[j^k]} \quad (3.62)$$

3.3.2. Sustitución sucesiva

Considerando que $f(x) = 0$ se pueda reescribir de la forma $x = g(x)$, y existiendo múltiples posibilidades para hacer esto, por ejemplo despejando x de la forma que sea, el método de sustitución sucesiva busca un punto fijo de $g(x)$ mediante el proceso iterativo, como se ve en la ecuación (3.63):

$$\{x^{k+1} = g(x^k)\}_{k=0}^{\infty} \quad (3.63)$$

Por lo tanto, si $g(x)$ está definida sobre un intervalo $[a, b]$, entonces se generará una sucesión $\{x^k\}_{k=0}^{\infty}$ que converja hacia la única solución de la ecuación $x = g(x)$ en el intervalo $[a, b]$, partiendo de $x_0 \in [a, b]$ [19].

3.3.3. Método de la secante

Si se considera que la función $f(x)$ se aproxima con la forma $\bar{e}(x) = [A]x + \bar{b}$, la ecuación (3.64) muestra la forma iterativa a partir de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \bar{e}^0 &= [A]x^0 + \bar{b} \\ \bar{e}^1 &= [A]x^1 + \bar{b} \\ \bar{e}^2 &= [A]x^2 + \bar{b} \\ &\vdots \\ \bar{e}^n &= [A]x^n + \bar{b} \end{aligned} \quad (3.64)$$

de lo cual se tienen $n + 1$ ecuaciones lineales que pueden ser expresadas en términos de una diferencia, como se ve de forma iterativa en la ecuación (3.65)

$$\begin{aligned} \Delta\bar{e}^1 &= \bar{e}^1 - \bar{e}^0 = [A](x^1 - x^0) = \Delta x^1 \\ \Delta\bar{e}^2 &= \bar{e}^2 - \bar{e}^1 = [A](x^2 - x^1) = \Delta x^2 \\ &\vdots \\ \Delta\bar{e}^n &= \bar{e}^n - \bar{e}^{n-1} = [A](x^n - x^{n-1}) = \Delta x^n \end{aligned} \quad (3.65)$$

Agrupando el conjunto de ecuaciones, se tiene el siguiente arreglo $[\Delta\bar{e}^1 \Delta\bar{e}^2 \dots \Delta\bar{e}^{n-1} \Delta\bar{e}^n] = [A][\Delta x^1 \Delta x^2 \dots \Delta x^{n-1} \Delta x^n]$ o bien $[\Delta E] = [A][\Delta X]$. Despejando, se obtiene $[A] = [\Delta E][\Delta X]^{-1}$ y de la aproximación lineal se tiene $\bar{b} = e^k - [A]x^k$, entonces la solución donde se obtiene la raíz de la ecuación vectorial, corresponderá a las ecuaciones (3.66) y (3.67):

$$\bar{e}(x^{sol}) = [A]x^{sol} + \bar{b} = 0 \quad (3.66)$$

$$x^{sol} = -[A]^{-1}\bar{b} = -[A]^{-1}(\bar{e}^k - [A]e^k) \quad (3.67)$$

Y la expresión de convergencia, en la ecuación (3.68):

$$x^{k+1} = x^k - [A]^{-1}\bar{e}^k \quad (3.68)$$

O bien

$$X^{k+1} = X^k - [\Delta X][\Delta E]^{-1} \bar{e}^k \quad (3.69)$$

3.3.4. Método de la aceleración de Wegstein

Partiendo de la ecuación (3.70), que es la expresión de convergencia de Newton:

$$x^{k+1} = x^k - \frac{f(x^k)}{(df/dx)^k} \quad (3.70)$$

Y con la aproximación del método de sustitución sucesiva (ecuación (3.63)) para $f(x)$ como $f(x^k) = x^k - g(x^k)$, se obtiene la ecuación (3.71):

$$x^{k+1} = x^k - \frac{x^k - g(x^k)}{\frac{x^k - g(x^k) - (x^{k-1} - g(x^{k-1}))}{x^k - x^{k-1}}} \quad (3.71)$$

Y el factor de relajación w , esta dado por las ecuaciones (3.72) y (3.73):

$$w^k = \frac{1}{1 - s^k} \text{ con } s^k = \frac{g(x^k) - g(x^{k-1})}{x^k - x^{k-1}} \quad (3.72) \text{ y } (3.73)$$

Usando las ecuaciones (3.70) - (3.72), se obtiene la ecuación (3.74) que es la expresión de recurrencia para la aceleración de Wegstein:

$$x^{k+1} = (1 - w^k)x^k + w^k g(x^k) \quad (3.74)$$

3.3.5. Método de Broyden

Considerando el método de Newton, donde en necesario el cálculo de la matriz Jacobiana para poder determinar la expresión iterativa de x^k , habrá ocasiones donde esto sea imposible debido a la forma de $f(x)$ o que implique un alto costo computacional. Debido a esto, se crearon los métodos cuasi-Newton, que enfocan su atención en la aproximación de la matriz Jacobiana sin necesariamente usar cálculos matriciales.

Esta matriz se estima al principio del procedimiento y se actualiza en cada iteración. Existen varios métodos cuasi-Newton (dentro de los cuales entra el método de la secante anteriormente visto). El método de Broyden [18] es el más usado actualmente.

La función de iteración de este método está dada por la ecuación (3.75)

$$x^{k+1} = x^k - H^k f(x^k) \quad (3.75)$$

donde H^k es la k -ésima estimación de la inversa de la matriz Jacobiana.

En la ecuación (3.76), se desarrolla la serie de Taylor $f(x^{k+1})$ en los alrededores de x^k

$$f(x^{k+1}) = f(x^k) + \left(\frac{\partial f}{\partial x^1}\right)(x^{1,k+1} - x^{1,k}) + \left(\frac{\partial f}{\partial x^2}\right)(x^{2,k+1} - x^{2,k}) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x^n}\right)(x^{n,k+1} - x^{n,k}) \quad (3.76)$$

Y suponiendo los valores ya conocidos de $(x^k, f(x^k))$ y $(x^{k+1}, f(x^{k+1}))$ como parte del método de la secante, entonces podemos renombrar la ecuación (3.76), en la ecuaciones (3.77) y (3.78):

$$P^k = x^{k+1} - x^k = \Delta x^k; \quad y^k = f(x^{k+1}) - f(x^k) \quad (3.77), (3.78)$$

De esta forma, la ecuación (3.76) puede reescribirse como:

$$y^k = B^{k+1} P^k \quad (3.79)$$

donde B^{k+1} es la estimación de la matriz Jacobiana que se está aproximando. Al descomponer la matriz B^{k+1} en una suma de dos términos, $B^{k+1} = B^k + D^k$, sustituyendo en (3.79) y acomodando, tenemos la ecuación (3.80):

$$D^k P^k = y^k - B^k P^k \quad (3.80)$$

Despejando la ecuación (3.80) para D^k , ya que se conocen los demás valores, se tendrá la expresión que falta en B^{k+1} . Esta expresión tiene infinito número de soluciones de la forma de la ecuación (3.81):

$$D^k = \frac{(y^k - B^k P^k) z^T}{z^T P^k} \quad (3.81)$$

donde z^T es un vector arbitrario.

Por lo tanto, la matriz B^{k+1} , que es la que se está aproximando, estará dada por la ecuación (3.82):

$$B^{k+1} = B^k + \frac{(y^k - B^k P^k) z^T}{z^T P^k} \quad (3.82)$$

Sin embargo, esta no es la forma definitiva de la matriz de interés, ya que la ecuación (3.82) aproxima la matriz Jacobiana, y se está buscando la matriz inversa de la Jacobiana. Para esto, se utiliza la fórmula de Sherman-Morrison (ecuación (3.83)):

$$H^{k+1} = H^k - \frac{(H^k y^k - P^k) z^T H^k}{z^T H^k y^k} \quad (3.83)$$

Broyden encontró por experimentación numérica que el mejor valor para z^T es P^{kT} , por lo tanto la forma final de la ecuación para calcular la matriz H^{k+1} , es la ecuación (3.84):

$$H^{k+1} = H^k - \frac{(H^k y^k - P^k) P^{kT} H^k}{P^{kT} H^k y^k} \quad (3.84)$$

3.4. Métodos para resolver Ecuaciones Diferenciales Ordinarias

Los balances de materia y energía presentados en los reactores por lotes y en el reactor tubular forman un sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE), debido a que el vector de las variables de decisión, depende del tiempo de operación o residencia en el reactor donde se lleva a cabo la polimerización de MMA. Para cumplir los objetivos planteados, es necesario resolver el sistema de ODE, ya que parte de los estados se usa para el cálculo de la distribución de pesos moleculares (MWD), el cual es un objetivo a minimizar. Debido a la complejidad del problema (no linealidad), la solución a este sistema se obtendrá numéricamente.

Ya que este sistema de ODE es un Problema de Valor Inicial (IVP), y presenta *rigidez*¹ en él mismo, se resolverá por medio de la rutina ODE15s de Matlab, que se conforma por el método de Gear [20], el cual al ser un método implícito, puede resolver este IVP. A continuación, se detalla este método.

3.4.1. Método de Gear.

Partiendo del problema diferencial del valor inicial, dado por la ecuación (3.85):

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = f(t, y) & a < t < b \\ y(a) = \alpha \end{cases} \quad (3.85)$$

se obtiene la formula general de los métodos multipasos, dada por la ecuación (3.86):

$$w_{n+1} = a_0 w_n + a_1 w_{n-1} + \dots + a_p w_{n-p} + h[b_{-1} f(t_{n+1}, w_{n+1}) + b_0 f(t_n, w_n) + \dots + b_p f(t_{n-p}, w_{n-p})]$$

$$w_{n+1} = \sum_{i=0}^p a_i w_{n-i} + h \sum_{i=-1}^p b_i f(w_{n-i}, t_{n-i}) \quad (3.86)$$

donde w_{n+1} es la aproximación, en el punto t_{n+1} de la malla definida por $\{t_n = a + h, n = 1, \dots, N\}$, con $h = (b - a)/N$, p es el número de pasos mayor que uno, a_i y b_i son constantes y se dan los valores iniciales $w_0 = \alpha_0, w_1 = \alpha_1, w_2 = \alpha_2, \dots, w_{p-1} = \alpha_{p-1}$. Se toma generalmente de la condición inicial el valor de $w_0 = \alpha$, que es el dato de la condición inicial, y los demás valores necesarios se obtienen con un método de Runge-Kutta u otro método de un paso. La ecuación (3.86) da el valor exacto para $y(t_{n+1})$ cuando $y(t)$ es un polinomio de grado menor o igual a k si se cumplen las siguientes restricciones de exactitud (también llamadas *restricciones de consistencia*), las cuales corresponden a la ecuación (3.87):

¹ Ver Anexo 7.1

$$\begin{aligned}
R.C.I.: \sum_{i=0}^p a_i &= 1 \\
R.C.II.: \sum_{i=0}^p (-i)^p a_i + j \sum_{i=-1}^p (-i)^{(j-1)} b_i &= 1 \text{ para } j = 1, 2, \dots, k
\end{aligned}
\tag{3.87}$$

Los métodos multipasos de Gear se reconocen por tener todos los coeficientes b_i , excepto b_{-1} , nulos; en oposición a los métodos de Adams que tienen todos los coeficientes a_i nulos, excepto a_0 . Ya que $b_{-1} \neq 0$, se confirma que los métodos de Gear son implícitos.

El método de Gear de orden k se obtiene haciendo $p=k-1$, y $b_0 = b_1 = b_2 = \dots = 0$, conduciendo a la fórmula que se observa en la ecuación (3.88):

$$x_{n+1} = \sum_{i=0}^{k-1} a_i x_i + h b_{-1} f(x_{n+1}, t_{n+1})
\tag{3.88}$$

Los coeficientes $k+1$ de esta fórmula pueden obtenerse aplicando las restricciones de consistencia (3.87), análogamente como se hizo con los métodos de Adams, obteniendo como resultado la ecuación (3.89):

$$\begin{aligned}
R.C.I.: \sum_{i=0}^{k-1} a_i &= 1 \\
R.C.II.: \sum_{i=0}^{k-1} (-i)^p a_i + j b_{-1} &= 1 \text{ para } j = 1, 2, \dots, k
\end{aligned}
\tag{3.89}$$

Explicitando las ecuaciones para cada j , y desarrollando las sumatorias, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones (ecuación (3.90)):

$$\begin{bmatrix}
1 & 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \\
0 & -1 & -2 & \dots & -(k-1) & 1 \\
0 & 1 & 4 & \dots & [-(k-1)]^2 & 2 \\
& \vdots & & \ddots & \vdots & \vdots \\
0 & (-1)^k & (-2)^k & \dots & [-(k-1)]^k & k
\end{bmatrix}
\begin{bmatrix}
a_0 \\
a_1 \\
a_2 \\
\vdots \\
b_{-1}
\end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix}
1 \\
1 \\
1 \\
\vdots \\
1
\end{bmatrix}
\tag{3.90}$$

La solución del sistema (3.90) determina en forma única los $k+1$ coeficientes necesarios para el método de Gear de orden k . Cuando se implementa este algoritmo, se deben guardar en memoria los valores w_{n-2} , w_{n-1} y w_n , y se debe resolver la ecuación resultante de (3.90) con algún método iterativo, si la función $f(y, t)$ es no lineal.

4 Modelos matemáticos de Optimización

Se explican las razones por las cuales se busca optimizar el proceso de producción de PMMA. Se dan los conceptos matemáticos para los problemas de optimización no lineal con restricciones, se describen las condiciones de optimalidad Karush-Kuhn-Tucker (KKT), los algoritmos de optimización no lineal, así como los conceptos básicos de la optimización multi-objetivo, la cual es usada para alcanzar los objetivos planteados.

4.1. Optimización del proceso de producción de PMMA

Se ha demostrado que las propiedades físicas de los polímeros dependen enormemente de la MWD. Las metas más comunes al operar un reactor de polimerización son: minimizar la polidispersidad o el número de cadenas dispersas para producir un polímero con propiedades mecánicas y reológicas deseadas [8]. Nunes, Martin y Johnson [8] encontraron que las propiedades térmicas, propiedades de tensión y deformación, resistencia al impacto, la fuerza y la dureza de las películas del polimetil metacrilato y poliestireno se mejoraron al reducir la MWD. Por lo tanto, el desarrollo de una metodología para ajustar la MWD en el proceso de producción de PMMA, debería dar como resultado un polímero con propiedades deseadas mejoradas. Dependiendo del uso previsto para el polímero resultante, se necesitarán polímeros con varios tipos de MWD [21]. Se ha observado experimentalmente que las propiedades homogéneas de los polímeros en el proceso de producción de MMA pueden ser mejoradas si se selecciona adecuadamente las políticas de enfriamiento. Ya que este proceso es esencialmente por lotes, la mayoría de las propiedades relacionadas al polímero dependen enormemente de la variación temporal de las variables de los parámetros de operación (temperatura del fluido de la chaqueta). Por lo tanto, la operación óptima dinámica de los reactores deberá dar un proceso de producción de PMMA mejorado. Sin embargo, el proceso se asumirá en régimen permanente, por lo que solo nos interesa los valores de entrada y salida, y el tiempo de operación (t) se cambia por tiempo de residencia (τ).

Se propone la formulación de una optimización cuyo objetivo sea determinar los patrones de enfriamiento óptimos con los cuales se obtengan propiedades homogéneas y mejoradas. Para encontrar los perfiles óptimos de enfriamiento, se usará la función objetivo siguiente:

$$\min_{T_jC, T_jP} \int_0^\tau \left[\left(1 - \frac{X}{X^d}\right)^2 + \left(1 - \frac{M_W}{M_W^d}\right)^2 \right] d\tau \quad (4.1)$$

donde X^d y M_W^d son los valores deseados de la conversión y el peso molecular promedio en peso respectivamente, mientras que T_jC y T_jP son las variables de decisión, temperatura

del fluido de enfriamiento. El objetivo es calcular estas temperaturas a la salida del proceso (reactor tubular) para llegar a la conversión y peso molecular deseados tan pronto sea posible mientras se cumplen las restricciones del proceso.

Usando los métodos que se verán en la sección 4.3, programación cuadrática secuencial y punto interior, se resolvió el problema de optimización usando la rutina fmincon de Matlab para obtener el resultado óptimo que minimice la función 4.1 y cumpla las restricciones. A continuación, se muestran las bases de esta optimización y de un caso especial, Optimización Multi-objetivo (MO).

4.2. Optimización No Lineal con restricciones

4.2.1. Introducción

Del problema general de optimización no lineal, que está dado por la ecuación (4.2):

$$\begin{aligned} \min_x f(x) \\ \text{s.a. } h_j(x) = 0, j = 1, 2, \dots, n \\ g_k(x) \leq 0, k = 1, 2, \dots, m \end{aligned} \quad (4.2)$$

donde $f(x)$ es la función objetivo a minimizar n , es el número de restricciones de igualdad, m es el número de restricciones de desigualdad y x es el vector de variables de diseño o decisión. Asumiendo que las funciones $f(x): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, $h(x): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$, $g(x): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^r$ tienen primeras y segundas derivadas, existe una región factible, denominada $\mathcal{F} = \{x | h(x) = 0, g(x) \leq 0\}$, donde se encuentra la solución al problema (4.2), x^* . Para este valor mínimo, existen varias opciones:

- Un punto x^* es un *mínimo global* si $f(x^*) \leq f(x)$ para toda $x \in \mathcal{F}$.
- Un punto x^* es un *mínimo local* si $f(x^*) \leq f(x)$ para toda $x \in \mathcal{N}(x^*) \cap \mathcal{F}$, donde $\mathcal{N}(x^*) = \{x | \|x - x^*\| < \varepsilon, \varepsilon > 0\}$.
- Un punto x^* es un *mínimo local estricto* si $f(x^*) < f(x)$ para toda $x \in \mathcal{N}(x^*) \cap \mathcal{F}$.

Existen condiciones suficientes y necesarias para sustentar si un punto x^* es realmente mínimo local. Estas condiciones se les conocen como *condiciones Karush-Kuhn-Tucker* (KKT).

4.2.2. Condiciones Karush-Kuhn-Tucker

Estas condiciones, que definen un mínimo local de un problema de optimización no lineal, sujeto a restricciones de igualdad y desigualdad, fueron publicadas por primera vez en la tesis de maestría de W. Karush, aunque fueron renombradas tras un artículo en una conferencia de Harold W. Kuhn y Albert W. Tucker [22].

Partiendo del problema 4.2, se puede definir la función de Lagrange, llamada así en honor a Joseph Louis Lagrange, la cual reduce el problema de programación no lineal con n variables a uno sin restricciones de $n + k$ variables, donde k es igual al número de restricciones, y cuyas ecuaciones se resuelven más fácilmente. Estas nuevas variables escalares desconocidas, una por cada restricción, son llamadas multiplicadores de Lagrange. Así tenemos la ecuación (4.3), que es la función Lagrangiana:

$$L(x_i, v_j, u_k) = f(x_i) + \sum_{j=1}^m h_j(x_i)v_j + \sum_{k=1}^p g_k(x_i)u_k \quad (4.3)$$

donde h y g son las restricciones de igualdad y desigualdad, y v y u son los multiplicadores de Lagrange y de Kuhn-Tucker, respectivamente.

Las condiciones necesarias son:

1. Las funciones $f(x)$, $h_j(x)$ y $g_k(x)$ deben ser doblemente diferenciables en $x^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)^T$.
2. El gradiente de la función Lagrangiana, sea igual a cero. Es decir:
$$\nabla L(x_i^*, v_j, u_k) = \nabla f(x_i^*) + \nabla h(x_i^*)v_j + \nabla g(x_i^*)u_k = 0 \quad (4.4)$$
3. Los multiplicadores de Kuhn-Tucker, deben ser positivos, es decir, $u_k \geq 0$ y deben de aplicar en una sola dirección.
4. Las restricciones $g_k(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) \leq 0$ con $k = 1, 2, \dots, p$ y $h_j(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) = 0$ con $j = 1, 2, \dots, m$, se deben satisfacer en $x^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)^T$, al igual que la condición complementaria $g_k(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)u_k = 0$ con $k = 1, 2, \dots, p$.
5. La matriz Hessiana (dobles derivadas parciales) de $L(x_i, v_j, u_k)$ es semidefinida positiva para los valores de z , los cuales cumplen con las siguientes condiciones

$$z^T \nabla g_k(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) = 0 \text{ y } z^T \nabla h_j(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) = 0 \quad (4.5)$$

y para todas las restricciones activas

$$z^T \nabla^2 [L(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*, v_1^*, v_2^*, \dots, v_j^*, u_1^*, u_2^*, \dots, u_k^*)] z \geq 0 \quad (4.6)$$

Y las condiciones de suficiencia son:

1. Además de las condiciones necesarias 1 a 4, se hace una modificación a la 5: La matriz Hessiana de $L(x_i, v_j, u_k)$ es definida positiva para los valores de z , los cuales cumplen con las condiciones (4.4) para las restricciones activas y $z^T \nabla g_k(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) \geq 0$ y $z^T \nabla^2 [L(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*, v_1^*, v_2^*, \dots, v_j^*, u_1^*, u_2^*, \dots, u_k^*)] z > 0$ para las restricciones inactivas.

4.3. Métodos para resolver problemas de Optimización No lineal

4.3.1. Programación Cuadrática Secuencial (SQP)

Para resolver problemas de optimización, o programación no lineal, de la forma (4.2), el método de SQP utiliza una aproximación cuadrática para la función objetivo y lineal para las restricciones por medio de una aproximación por series de Taylor alrededor de un punto x^k . Sin embargo, esta aproximación no es tan exacta ya que no toma en cuenta la curvatura de las restricciones. Por esta razón, se usa la aproximación partiendo de la función Lagrangiana, como se ve en la ecuación (4.7):

$$f(x_k + p, v_k, u_k) \approx f(x_k, v_k, u_k) + \nabla L(x_k, v_k, u_k)^T p + \frac{1}{2} p^T \nabla^2 L(x_k, v_k, u_k) p \quad (4.7)$$

donde ∇L es el Jacobiano de la función Lagrangiana, $\nabla^2 L$ es la matriz Hessiana de la función Lagrangiana. De esta forma, el nuevo problema a minimizar, dado por el conjunto de ecuaciones (4.8), constará de la ecuación (4.7) sujeta a las aproximaciones lineales de las restricciones:

$$\begin{aligned} \min_{x,v,u} \quad & \frac{1}{2} p^T \nabla^2 L(x_k, v_k, u_k) p + \nabla L(x_k, v_k, u_k)^T p + f(x_k, v_k, u_k) \\ \text{s.a.} \quad & \nabla h(x_k)^T p + h(x_k) = 0 \\ & \nabla g(x_k)^T p + g(x_k) \leq 0 \end{aligned} \quad (4.8)$$

y cuya solución estará dada por el grupo de ecuaciones (4.9), que son la aplicación de las condiciones de optimalidad de primer orden

$$\begin{aligned} \nabla^2 L(x_k, v_k, u_k) p + \nabla L(x_k, v_k, u_k) + \nabla h(x_k) v_k + \nabla g(x_k) u_k &= 0 \\ \nabla h(x_k)^T p + h(x_k) &= 0 \\ \nabla g(x_k)^T p + g(x_k) &= 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Escribiendo estas ecuaciones de forma matricial, es como llegamos a la ecuación de recurrencia para encontrar x_{k+1} , v_{k+1} y u_{k+1} , que está dado por el arreglo matricial (4.10):

$$\begin{bmatrix} \nabla^2 L(x_k, v_k, u_k) & \nabla h(x_k) & \nabla g(x_k) \\ \nabla h(x_k)^T & 0 & 0 \\ \nabla g(x_k)^T & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_k \\ v_k \\ u_k \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \nabla L(x_k, v_k, u_k) \\ h(x_k) \\ g(x_k) \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

4.3.2. Método del Punto Interior

Este método se usa para la resolución de problemas de programación no lineal con restricciones de igualdad y el vector de estados, x , acotado por límites, como se ve en la problema (4.11):

$$\begin{aligned} \min_x \quad & f(x) \\ \text{s.a.} \quad & c(x) = 0, \end{aligned}$$

$$x_L \leq x \leq x_U \quad (4.11)$$

donde $c(x)$ engloba las restricciones de igualdad y de desigualdad ajustadas con las variables de holgura para convertirlas en restricciones de igualdad. El problema (4.11) se intenta resolver por medio de las condiciones de optimalidad, las cuales están dadas por el siguiente grupo de ecuaciones (4.12):

$$\begin{aligned} \nabla L(x, v, u) &= \nabla f(x) + \nabla c(x)v - u_L + u_U = 0, \\ c(x) &= 0, \\ 0 &\leq u_L * \perp (x - x_L) \geq 0, \\ 0 &\leq u_U * \perp (x_U - x) \geq 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Para lidiar con las últimas dos ecuaciones, llamadas complementarias, se aplica el método de *punto interior* (o de barrera). Estas se pueden cambiar por las expresiones (4.13):

$$U_L(x - x_L) = \mu e, U_U(x_U - x) = \mu e \quad (4.13)$$

donde $\mu > 0$, $e^T = [1, 1, \dots, 1]$, $U_L = \text{diag}\{u_L\}$ y $U_U = \text{diag}\{u_U\}$. Si las variables del vector x están estrictamente dentro de los límites, y los multiplicadores u_L y u_U son estrictamente positivos, las ecuaciones del problema (4.12) se pueden resolver directamente con el valor de μ ajustado. Para hacer esto, se forma una función de barrera logarítmica y se considera la solución como una secuencia de NLPs con restricciones de igualdad de la forma dada en la ecuación (4.14):

$$\begin{aligned} \min \varphi_{\mu_l}(x) &= f(x) - \mu_l \sum_{i=1}^n \ln(x_i) \\ \text{s.a. } c(x) &= 0, x > 0 \end{aligned} \quad (4.14)$$

donde el entero l es el contador de la secuencia y tiene $\lim_{l \rightarrow \infty} \mu_l = 0$. Cuando el parámetro de la barrera μ_l , disminuye, las soluciones $x(\mu_l)$ se acercan a la solución del problema (4.11). Esto puede verse en la figura 4.1. Las condiciones de optimalidad de primer orden se transforman en las ecuaciones (4.15):

$$\begin{aligned} \nabla f(x) + \nabla c(x)v - \mu X^{-1}e &= 0 \\ c(x) &= 0 \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde $X = \text{diag}\{x\}$, $e = [1, 1, \dots, 1]^T$ y el vector solución $x(\mu) > 0$, i.e., se encuentra estrictamente en el *interior*. Las ecuaciones (4.15) se conocen como condiciones de optimalidad *primales* ya que denotan la ausencia de multiplicadores para las restricciones de desigualdad.

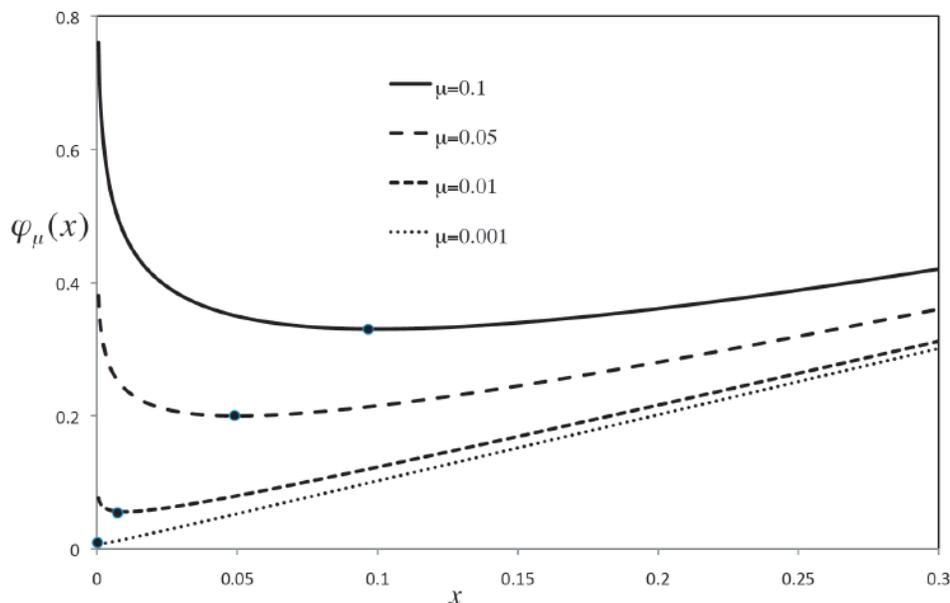


Figura 4.1 Imagen que muestra las soluciones barrera para los valores de μ en 0.1, 0.05, 0.01, 0.001 para el problema $\min \varphi_\mu(x) = x - \mu \ln(x)$. Para este problema $x(\mu) = \mu$, y como $\mu \rightarrow 0$, se aproxima la solución del problema original $\min x$ s. a. $x \geq 0$

4.4. Optimización Multi-objetivo

4.4.1. Introducción

Uno de los principales enfoques con el que se ha abordado hasta ahora la optimización de procesos químicos, ha sido la optimización de un objetivo a la vez. Sin embargo, muchas aplicaciones prácticas implican varios objetivos a considerar simultáneamente, por ejemplo, los procesos de fabricación y estructura de grandes piezas de plástico compuestas [23], diseño de bioprocesos [24], redes de reacciones bioquímicas [25], en el diseño y conformado de placas metálicas [26] y en los procesos de polimerización [27][28].

Los objetivos apropiados para un caso en particular son a menudo difíciles de definir, es decir, alcanzar el valor óptimo para un objetivo requiere algún compromiso en uno o en otros objetivos. La Optimización Multi-objetivo (MO), particularmente se refiere a encontrar valores a las variables de decisión con las cuales se pueda encontrar el valor óptimo a más de un objetivo. La MO puede ser usada para resolver problemas con naturaleza contradictoria. La meta es obtener un conjunto de soluciones igualmente efectivas, conocidas como Soluciones Óptimas de Pareto. En un conjunto de Pareto, ninguna solución puede ser considerada mejor que otra con respecto a todas las funciones objetivo. Al cambiar de una solución de Pareto a otra, al menos una función objetivo mejora mientras que al menos otra empeora. Por lo tanto, MO requiere de métodos especiales para considerar más de un objetivo y analizar los resultados obtenidos. Los enfoques más utilizados para generar este conjunto de Pareto, son el método de Pesos y ϵ -Restringida [29], aunque existen enfoques más recientes, como el método de Intersección de Fronteras Normales (NBI) [30].

A pesar de que existen varios estudios en métodos de MO, estos se encuentran usualmente incompletos en la parte de la teoría, la presentación del algoritmo y las aplicaciones generales para el diseño ingenieril. Arora y Marler [31], presentan un buen trabajo en este punto. En este trabajo, se usarán estrategias bien conocidas: ε -Restringida (EC), y la Suma de Pesos (WS) [38] para obtener el conjunto Pareto para el problema MO para la producción de PMMA.

4.4.2. Conceptos y definiciones

El problema general de optimización multi-objetivo se plantea en las ecuaciones (4.16):

$$\begin{aligned} \min_x F(x) &= \min_x [f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)]^T \\ \text{s.a. } h_j(x) &= 0, j = 1, 2, \dots, m \\ g_k(x) &\leq 0, k = 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad (4.16)$$

donde n es el número de funciones objetivo, m es el número de restricciones de igualdad, y p es el número de restricciones de desigualdad, $x \in R^l$ es el vector de las variables de diseño, también llamadas variables de decisión, donde l es el número de variables independientes x_i . $F(x) \in R^n$ es el vector de las funciones objetivo $f_r(x)$, y $f_r(x)$ también se llama objetivos, criterios, funciones compensadas, función de costos o funciones valoradas. Se asume que las funciones objetivo están en conflicto entre ellas: no se puede minimizar una sin que la otra aumente. Esta situación da lugar al concepto de la solución de Pareto.

Definición 1: Solución de Pareto

Un punto factible x^* para el problema de optimización multi-objetivo (4.16) se dice ser óptimo Pareto sí y solo sí no existe otro punto factible (x) dado que $f_r \leq f_r(x^*) \forall r \in R^n$ y $f_r(x) < f_r(x^*)$ por lo menos para un índice $r \in R^n$. La familia de las soluciones de Pareto forma la llamada frontera de Pareto, la cual representa los límites de la zona factible.

Definición 2: Punto Utopía

El punto utopía es un punto dado por la solución x_i^u con coordenadas $f_r(x_i^u)$ en la zona factible. Las coordenadas están dadas por la solución de $\min f_r(x)$ sujeto a $h(x) = 0, g(x) \leq 0, x \in R^l$ y $r \in R^n$. El punto utopía es inalcanzable ya que los objetivos se contradicen; sin embargo, puede ser usado como punto de referencia. Por ejemplo, es posible calcular el punto más cercano a lo largo de la frontera de Pareto al punto utopía, también conocido como la solución eficiente.

Definición 3: Solución Eficiente

La solución eficiente es un punto, x^s con objetivo $f(x^s)$ obtenido a partir de la solución del problema de la distancia mínima, usualmente la distancia Euclidiana, la cual se expresa en la ecuación (4.17):

$$\min_x \left\{ \sum_{r \in R^n} [f_r(x) - f_r(x_i^t)]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.17)$$

Sin embargo, no es necesario apegarse a la norma Euclidiana [32]. Además, si diferentes funciones objetivo tienen diferentes unidades, la norma Euclidiana o una norma de cualquier grado son incapaces de adaptarse matemáticamente. Por consiguiente, las funciones objetivo deben ser transformadas de tal manera que sean adimensionales. Uno de los enfoques más comunes para escalar las funciones objetivo subyacente, independientemente de su rango original, es el siguiente: $f_r^{dl}(x) = (f_r(x) - f_i^{\min}) / (f_i^{\max} - f_i^{\min})$, este enfoque se le denomina constantemente como normalización. En este caso, $f_r^{dl}(x)$ generalmente tiene valores entre cero y uno, dependiendo de la exactitud y el método con el cual $f_i^{\max}(x)$ y $f_i^{\min}(x)$ fueron determinados.

4.4.3. Métodos de Optimización Multi-objetivo

Durante las décadas pasadas, muchos métodos han sido propuestos para resolver los problemas MO. Reseñas completas pueden encontrarse en los trabajos de Liu y colaboradores [33] y Collete [34] y sus referencias. Tradicionalmente, los problemas MO se resuelven por escalamiento [33], es decir, por medio de WS de las funciones objetivo. Usando algunos parámetros característicos, el problema MO original se transforma en un problema de optimización mono-objetivo cuya solución se espera sea óptima Pareto. Los parámetros pueden representar tanto la importancia relativa de los objetivos, como ser una simple herramienta matemática que varía sistemáticamente para obtener diferentes soluciones. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, el usuario solo está interesado en la solución final. Un punto adicional en comparación a la optimización multi-objetivo, es la decisión del usuario, quien es responsable de seleccionar tal solución. Se aplicará el método de ε -Restringida (EC) con Suma de Pesos (WS) para resolver el problema de programación no lineal (NLP). Al obtener la solución eficiente, se comparará en varios casos de estudio cambiando los objetivos.

Método de Suma de Pesos

Una técnica estándar para generar el conjunto de soluciones de Pareto en los problemas de optimización MO consiste en minimizar la suma de los pesos de los diferentes objetivos para los diferentes ajustes de los pesos. En otras palabras, n pesos w_r son elegidos de tal manera que $w_r \geq 0$, $r = 1, 2, \dots, n$, y $\sum_{r=1}^n w_r = 1$, resolviendo el problema (4.18):

$$\begin{aligned} \min_x \quad & \sum_{r=1}^n w_r f_r(x) \text{ (WSF)} \\ \text{s.a.} \quad & h_j(x) = 0, j = 1, 2, \dots, m \\ & g_k(x) \leq 0, k = 1, 2, \dots, p \end{aligned} \quad (4.18)$$

Sin embargo, es bien sabido que con esta formulación (WSF) se obtienen todos los puntos del conjunto de Pareto solo cuando la curva de Pareto es convexa, por lo que no se puede considerar realmente exitosa. Das y Dennis [35] muestran una interpretación gráfica del método WS para problemas con dos objetivos, explicando algunas de sus deficiencias. Además, estos autores muestran que variar los pesos consistente y continuamente puede no resultar necesariamente en una distribución uniforme de los puntos óptimos de Pareto, sin ser una precisa representación completa del conjunto de Pareto. Por último, discuten a detalle las condiciones necesarias para obtener una distribución pareja de los puntos de la curva de Pareto en la región factible.

Método de ε -Restringida

Haimes et al. [36] introducen el enfoque de ε -Restringida (también llamado enfoque de equilibrio). Esta técnica minimiza la función objetivo más importante f_i mientras las otras $n - 1$ funciones objetivo se agregan como restricciones de desigualdad de la forma $f_r(x) \leq \varepsilon_r$ para todas $r = 1, 2, \dots, n, r \neq i$ donde $i \in 1, 2, \dots, n$. El vector de los límites superiores, $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n)$, define el valor máximo que cada objetivo puede tener. Estas desigualdades pueden ser interpretadas como hiperplanos que reducen el espacio de la zona factible. Con el fin de obtener un subconjunto de los puntos de Pareto, se debe variar el vector de límites superiores a lo largo de la frontera de Pareto para cada objetivo, y resolver un nuevo proceso de optimización para cada nuevo vector. Un esquema para esta MO, estaría dado por las ecuaciones (4.19):

$$\begin{aligned}
 & \min_x f_i(\text{ECF}) \\
 & \text{s.a. } f_r(x) \leq \varepsilon_r, \forall r = 1, 2, \dots, n, r \neq i \\
 & h_j(x) = 0, j = 1, 2, \dots, m \\
 & g_k(x) \leq 0, k = 1, 2, \dots, p
 \end{aligned} \tag{4.19}$$

4.5. Modelo de Optimización Dinámica Multi-objetivo

Partiendo de la optimización mono-objetivo que se vio en la sección 4.1, se obtuvieron los resultados óptimos para las temperaturas del fluido de servicio para cada reactor, como se verá en la sección 5.3. Cabe destacar que este enfoque toma en cuenta el cumplimiento de los objetivos como un solo problema. Sin embargo, la conversión del monómero, normalmente se empeora cuando se minimiza la MWD. Por supuesto que nos gustaría tener una alta conversión de monómero y un valor mínimo de polidispersidad. No obstante, estas dos variables de diseño están usualmente en conflicto, lo que quiere decir que no podemos alcanzar ambos objetivos en la misma proporción. Por lo tanto, se debe llegar a una solución eficiente entre estos objetivos. Ya que la mayor parte de las propiedades anteriormente dichas dependen mucho de la variación temporal de los parámetros operativos (temperatura del fluido de servicio), el óptimo funcionamiento dinámico del reactor debe conducir a un mejoramiento en el sistema de polimerización homogénea de MMA que

ofrezca una alta conversión de monómero. Usaremos una formulación de optimización dinámica multi-objetivo para alcanzar los objetivos de desempeño arriba mencionados. En resumen, la meta es determinar la política de enfriamiento óptima, que nos dé propiedades homogéneas mejoradas del polímero medidas en términos de una baja desviación de MWD de un valor deseado y una alta conversión de monómero. Para alcanzar esto, se usarán las siguientes funciones objetivo, dadas por las expresiones (4.20) y (4.21):

$$\min_{T_{jC}, T_{jP}} f_{M_W} = \int_0^\tau \left[\left(1 - \frac{X}{X^d} \right)^2 \right] d\tau \quad (4.20)$$

$$\min_{T_{jC}, T_{jP}} f_{M_W} = \int_0^\tau \left[\left(1 - \frac{M_W}{M_W^d} \right)^2 \right] d\tau \quad (4.21)$$

5 Resultados

El modelo de polimerización de PMMA consta de ecuaciones algebraicas no lineales y ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs). El modelo de optimización, i.e. la función objetivo y sus restricciones, aborda dos casos: mono-objetivo y multi-objetivo. El software de Matlab (©MathWorks, 2014) fue utilizado para resolver ambos problemas: simulación y optimización. En la simulación, para el sistema de ODEs se utilizó la función ode15s, ya que se presenta cierta rigidez; una o más de las funciones involucradas cambian mucho más rápido con respecto a las otras. El problema mono-objetivo de optimización se resolvió usando la función fmincon, utilizando el sistema de ODEs como restricciones de igualdad, y las cotas para los valores de T_j como restricciones de desigualdad. El problema multi-objetivo, se resolvió por el método de suma de pesos anidado al enfoque de ε -Restringida.

5.1. Resultados y discusión de la Simulación

En las simulaciones del proceso de producción de PMMA se obtuvieron resultados para cada tipo de reactor, y para el proceso completo acoplado (reactor continuo de mezcla perfecta y reactor tubular). Se tomaron dos casos para cada corrida: isotérmico y no isotérmico, para cuantificar el efecto de la temperatura en el sistema. Los estados de interés son: conversión, monómero, iniciador, radicales (λ_i), polímero (μ_i), peso molecular (Mw y Mn) y temperatura del proceso y del fluido de enfriamiento.

5.1.1. Simulación Dinámica y en Régimen Permanente Isotérmicas

Para este primer modelo se toma en cuenta la respuesta dinámica del reactor de tanque agitado con flujo continuo. El vector de estados iniciales está dado por los valores de las concentraciones de monómero de MMA, iniciador, radicales poliméricos, y finalmente, de polímero formado de la siguiente manera: $M=M_0$, $I=I_0$, $\lambda_i=\lambda_{i0}$ y $\mu_i=\mu_{i0}$. En la figura 5.1 se pueden observar las respuestas dinámicas para cada uno de los estados en el reactor continuo de mezcla perfecta.

En la figura 5.1 (a) se observa la evolución creciente y gradual para la conversión de monómero de MMA. Alrededor de los 40 minutos de haber iniciado la reacción de polimerización, se ha alcanzado el régimen permanente (RP), es decir, no importa cuanto más dure la polimerización, no se alcanzará una conversión mayor. Este mismo comportamiento se puede observar, en forma recíproca, para las variaciones del monómero de MMA (figura 5.1 (b)). Para el caso de la concentración del iniciador (AIBN) se puede observar un valor mínimo debido al rápido consumo de los radicales generados en el arranque de la reacción. Sin embargo, la alimentación continua del AIBN incrementa la concentración del mismo en el interior del reactor hasta alcanzar el RP como se ve en la figura 5.1 (c). Debido al proceso de iniciación directa (de acuerdo al mecanismo de reacción en la etapa de iniciación), se presenta un aumento drástico de la concentración de radicales en un tiempo muy corto, i.e. en los primeros segundos de haber iniciado el proceso de reacción. Por esta razón no se aprecia este crecimiento súbito en la figura 5.1 (d). El mismo comportamiento se puede observar en el polímero formado (figura 5.1 (e)), así como en el

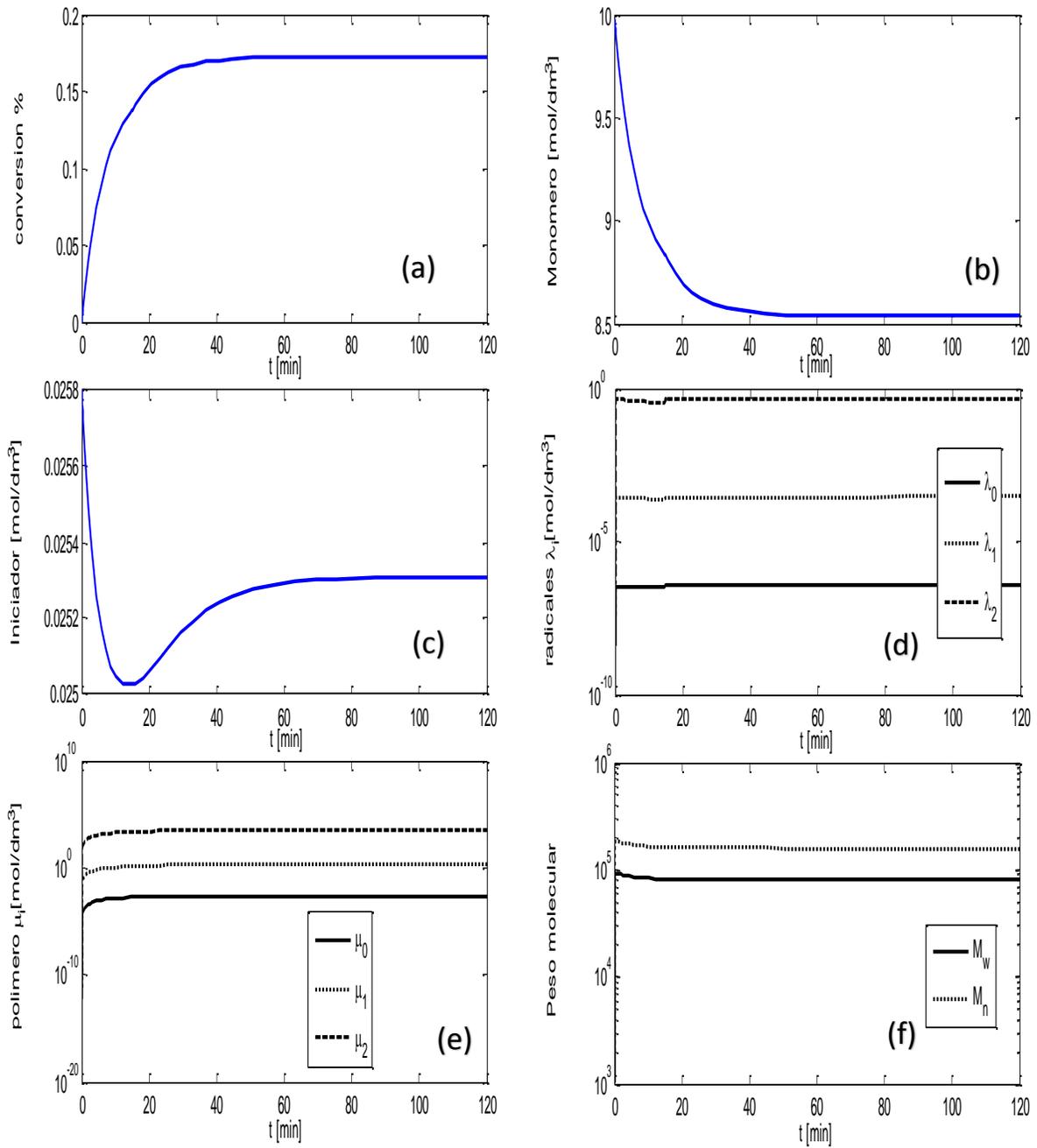


Figura 5.1 Resultados dinámicos para la polimerización isotérmica de PMMA en un reactor continuo de mezcla perfecta en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$) y (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n).

peso molecular (M_w). Aunque el valor final alcanzado del M_w no es muy grande (figura 5.1 (f)), mantiene una estrecha relación con el peso molecular promedio en número (M_n), por lo que la polidispersidad que se logra es muy baja, indicando un crecimiento de cadenas poliméricas uniforme. Como se verá más adelante, este resultado es deseado para poder unir los modelos de ambos reactores.

Tabla 5.1 Simulación Isotérmica de CSTR¹ y del modelo acoplado

Estados a la salida del reactor CSTR con régimen permanente										
Reactor	M[mol/dm ³]	I[mol/dm ³]	λ_0 [mol/dm ³]	λ_1 [mol/dm ³]	λ_2 [mol/dm ³]	μ_0 [mol/dm ³]	μ_1 [mol/dm ³]	μ_2 [mol/dm ³]	χ	M_w [Daltons]
CSTR	8.54	0.03	3.86×10^{-7}	2.88×10^{-4}	0.43	0.002	1.97	3.11×10^3	0.17	1.58×10^5
Estados del modelo acoplado a la salida de cada reactor (segunda parte)										
CSTR	8.54	0.02	3.86×10^{-7}	2.88×10^{-4}	0.43	0.002	1.97	3.11×10^3	0.17	1.58×10^5
PFR ²	1.002	0.021	0.001	0.16	70.57	0.01	9.35	4.74×10^4	0.92	5×10^5

Con los resultados del modelo dinámico del reactor continuo de mezcla perfecta, se pudieron sacar los valores iniciales para poder realizar la simulación del mismo reactor en régimen permanente, ya que, al no haber cambios en el tiempo, solo nos interesa la entrada y salida del sistema, por lo que las ecuaciones del modelo se ajustaron para ser un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. En la tabla 5.1 se muestran las raíces del sistema, los cuales son los valores finales de los estados.

Para el modelo dinámico del reactor tubular, el vector con valores iniciales se mantuvo igual que el usado en el reactor por lotes, ya que ambos modelos son matemáticamente equivalentes. En la figura 5.2, se pueden observar las respuestas dinámicas para cada uno de los estados en este reactor. La variable independiente, tiempo, al ser cambiada por el tiempo de residencia podrá permitir el uso de este modelo para otros reactores tubulares o por lotes [16]. En la figura 5.2 (a), se aprecia el drástico aumento en la gráfica de conversión del monómero de MMA a los 3.5 minutos de haber avanzado la reacción (tiempo de residencia), la cual se debe al inicio del efecto gel, haciendo que la reacción se vuelva incontrolable debido a un aumento en la viscosidad del sistema, que hace más lenta la etapa de terminación. Se observa la respuesta contraria en la concentración de monómero de MMA (figura 5.2 (b)). El comportamiento del iniciador es muy distinto a los demás estados. Esto se debe a que el iniciador se extingue más rápidamente sin importar lo que pase en el medio reaccionante [37], por lo que la concentración de éste no se verá afectada por el efecto gel, como se ve en la figura 5.2 (c). En el perfil de los radicales formados, se aprecia el mismo aumento drástico debido al efecto gel (figura 5.2 (d)) que se dio en la conversión del monómero. Sin embargo, esto conlleva un alza en la temperatura de la reacción, favoreciendo el crecimiento en número de las moléculas reaccionantes, pero no en su longitud.

¹ Siglas en inglés (Continuous Stirred Tank Reactor) del reactor continuo de mezcla perfecta.

² Siglas en inglés (Plug Flow Reactor) del reactor en flujo pistón.

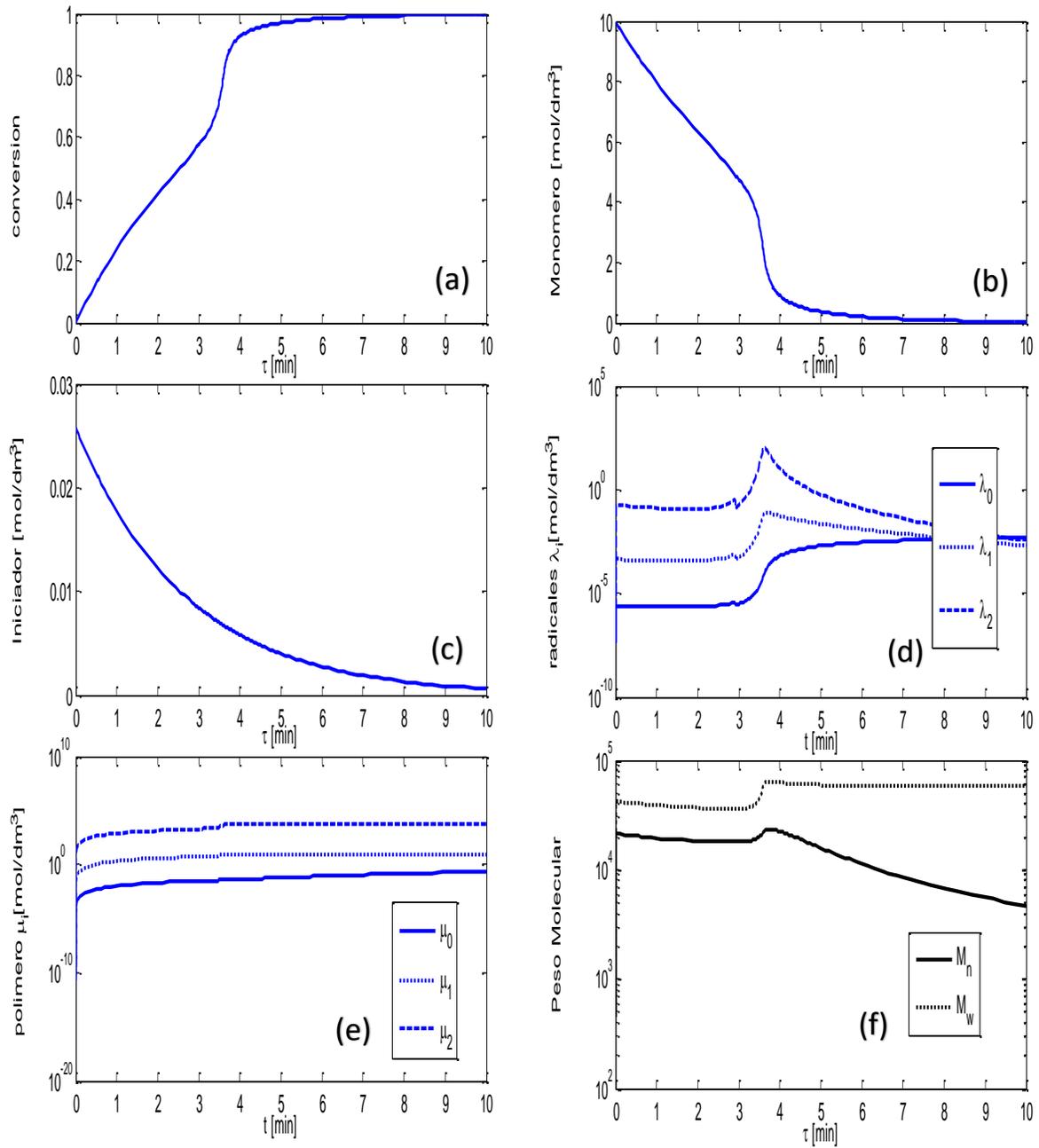


Figura 5.2 Resultados respecto al tiempo de residencia para la polimerización isotérmica de PMMA en un reactor tubular en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$) y (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n).

Es por eso que se observa la disminución en el valor de M_w en la figura 5.2 (f). Estos resultados no son deseados, ya que, si la temperatura del reactor se eleva, el proceso puede ser peligroso, pasando por un gel hasta petrificar, lo cual puede resultar en un bloqueo de la salida del reactor o que el aspa no pueda girar, inutilizándolo y deteniendo el proceso. Por lo tanto, es necesario mantener un estricto control del enfriamiento de la reacción como se planteó en la sección 3.1.5.

Cuando se considera el modelo acoplado para el conjunto de reactores, la respuesta a la salida del reactor continuo de mezcla perfecta en régimen permanente, se tomará como los valores iniciales para el reactor tubular. Esta configuración permite mejorar la calidad del producto al obtener un mayor número de radicales poliméricos en la primera unidad (CSTR), que posteriormente incrementarán su longitud en el PFR. Esto se puede apreciar de manera cuantitativa en la segunda parte de la tabla 5.1, donde se reportan los datos finales de los estados.

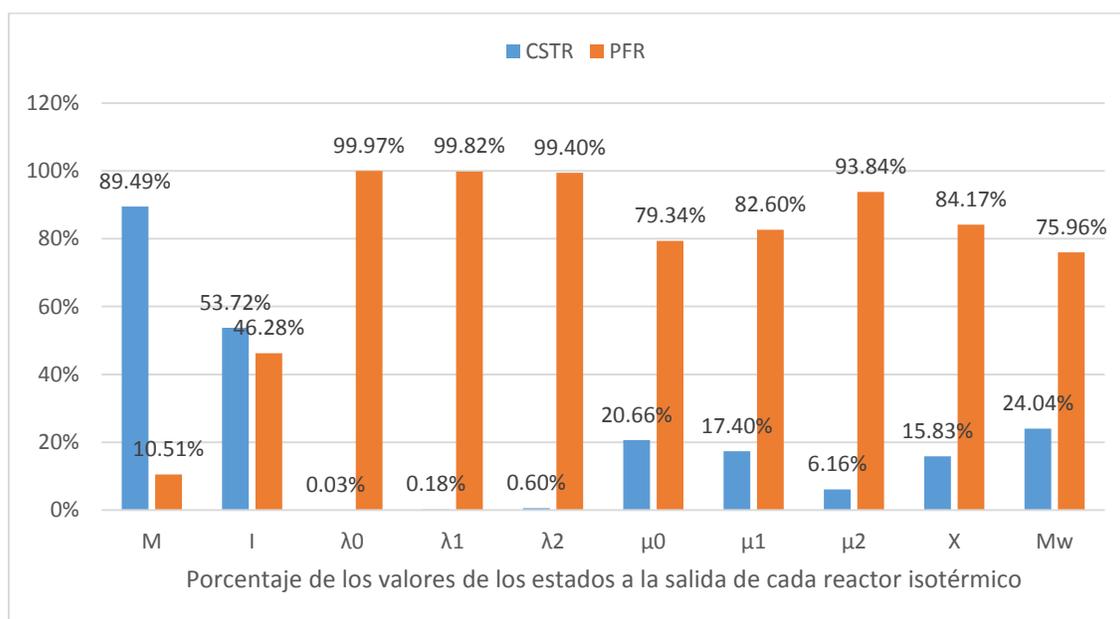


Figura 5.3 Comparación de los valores finales de cada estado en el modelo acoplado isotérmico (CSTR-PFR)

Para facilitar la descripción de estas variaciones, se muestra la figura 5.3, en la cual se hace una comparación de los valores finales de cada estado para cada reactor del modelo acoplado. Los valores de esta tabla están en función a la aportación parcial que cada reactor realiza en el modelo acoplado isotérmico para cada estado. En el caso del monómero de MMA, se observa que su consumo en el reactor agitado es mínimo, cerca del 10%, ya que solo reaccionará al principio de la reacción para lograr el proceso de iniciación directa. En cambio, el consumo del monómero en el reactor tubular, por las altas conversiones que se alcanzan, será casi del 90%. Esto se debe al crecimiento de la cadena y por ende del peso molecular promedio en peso que se logra al final de dicho reactor. Se sabe que el iniciador AIBN se descompone exponencialmente sin importar que pase durante una polimerización

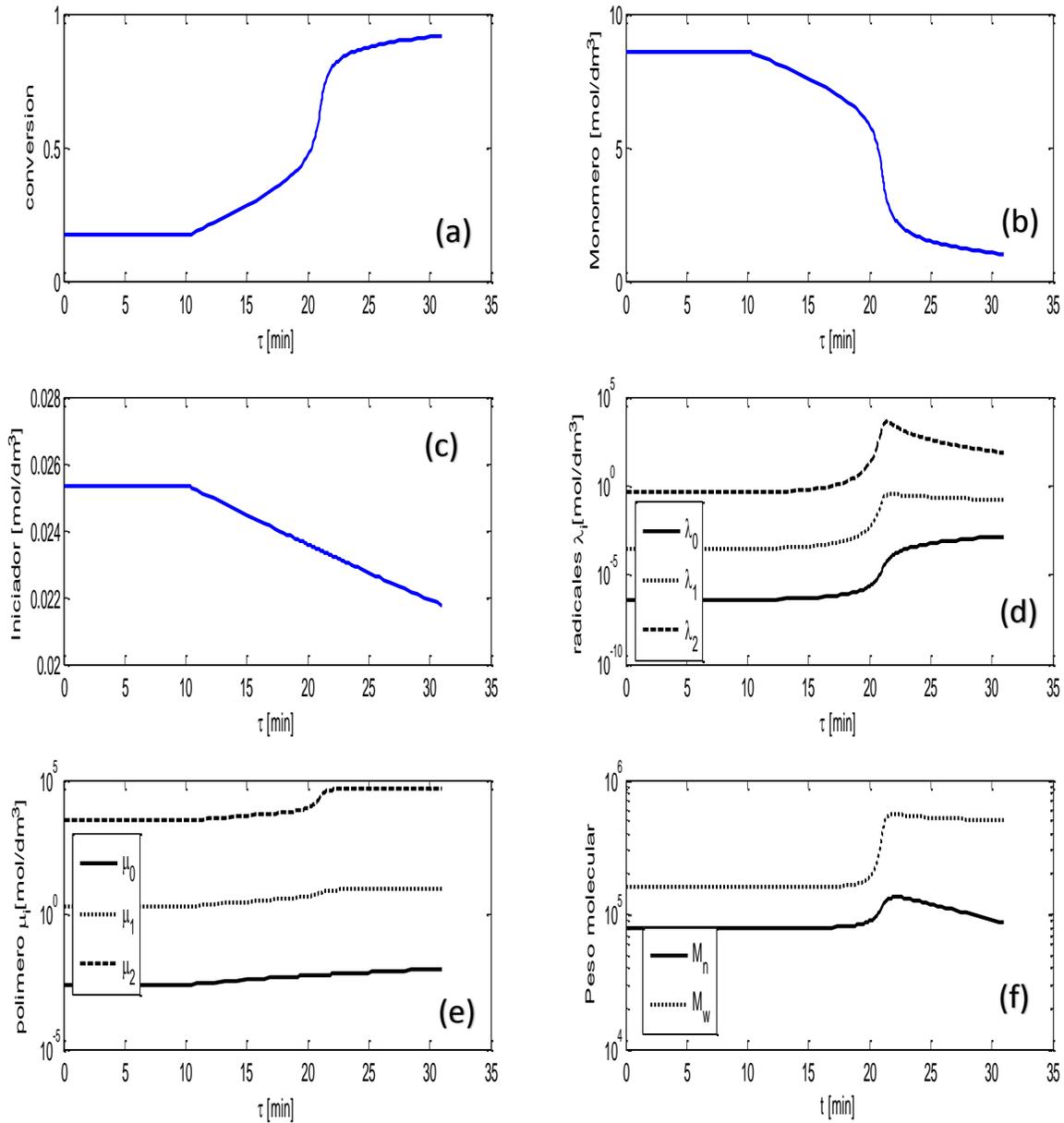


Figura 5.4 Resultados respecto al tiempo de residencia para la polimerización isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$) y (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n).

Isotérmica [37], por lo tanto, el consumo de éste en ambos reactores mostrará un comportamiento muy diferente a todos los demás estados: alrededor del 40% en el reactor agitado y del 50% en tubular. En las comparaciones de los momentos λ_i , se puede observar claramente que de su producción total, el 99%, ocurre en el reactor tubular, ya que la etapa de propagación dada en este reactor necesita una cantidad más grande de radicales para poderse llevar a cabo. Para los momentos μ_i , se observa un crecimiento modesto en el reactor agitado (alrededor del 20%), y nuevamente se distingue la predominancia de su crecimiento total, entre 80 y 90%, en el reactor tubular. Con esto en mente, se puede concretar que en el reactor tubular se obtiene la mayor concentración de polímero formado, el cual va ligado al crecimiento de la cadena y del peso molecular. Para la conversión total del monómero de MMA, se observa que casi toda se lleva a cabo en el reactor tubular (80%), corroborando lo anteriormente dicho: si la cadena crece por la existencia de más radicales, se obtendrá un mayor peso molecular logrando conversiones altas en el reactor tubular.

Los resultados dinámicos para el reactor tubular del modelo acoplado para cada estado se aprecian en la figura 5.4. Se observa que la reacción empieza a suceder pasando los 10 minutos del tiempo de residencia. Las discusiones dadas en el párrafo anterior son válidas también para esta figura. El efecto gel también está presente en todas las gráficas de los estados de interés, como un incremento súbito en cada resultado. Confirmamos el efecto de la temperatura en el peso molecular promedio: si la temperatura aumenta, el peso molecular disminuye (figura 5.4 (f)). A continuación, se presentan los resultados no isotérmicos, con los cuales se buscará controlar este efecto.

5.1.2. Simulación Dinámica y en Régimen Permanente No Isotérmicas

Al igual que en el modelo anterior, los resultados que se presentan para el reactor continuo de mezcla perfecta son dinámicos. Se mantiene el mismo vector de estados iniciales que se usó en el modelo isotérmico. Los valores de la temperatura del reactor (T) y del servicio de enfriamiento (T_f^1) iniciales son: 25° C y 50° C respectivamente. La figura 5.5 muestra la respuesta no isotérmica de éste reactor. La conversión del monómero de MMA que se observa en la figura 5.5 (a), mantiene la misma tendencia hacia un valor constante (RP) que se mostró en el modelo isotérmico. Ya que la longitud de la cadena del polímero solo se ve afectada por cambios en la concentración del monómero o del iniciador, y no por cambios mínimos en la temperatura (menores a la T_g del PMMA), las figuras 5.5 (a)-(e), compartirán el mismo perfil de los estados mostrados en el caso isotérmico. En el caso del peso molecular (figura 5.5 (f)), se puede observar un decremento al inicio de la reacción. Esto se debe a que la velocidad de la iniciación crece cuando la temperatura también lo hace, por lo que las figuras 5.5 (f) y (g) estarán íntimamente ligadas cuando la temperatura aumente en los siguientes casos de estudio. Sin embargo, si la temperatura se mantiene alta, se

¹ Jacket. "Chaqueta", nomenclatura usada para referirse al servicio de enfriamiento.

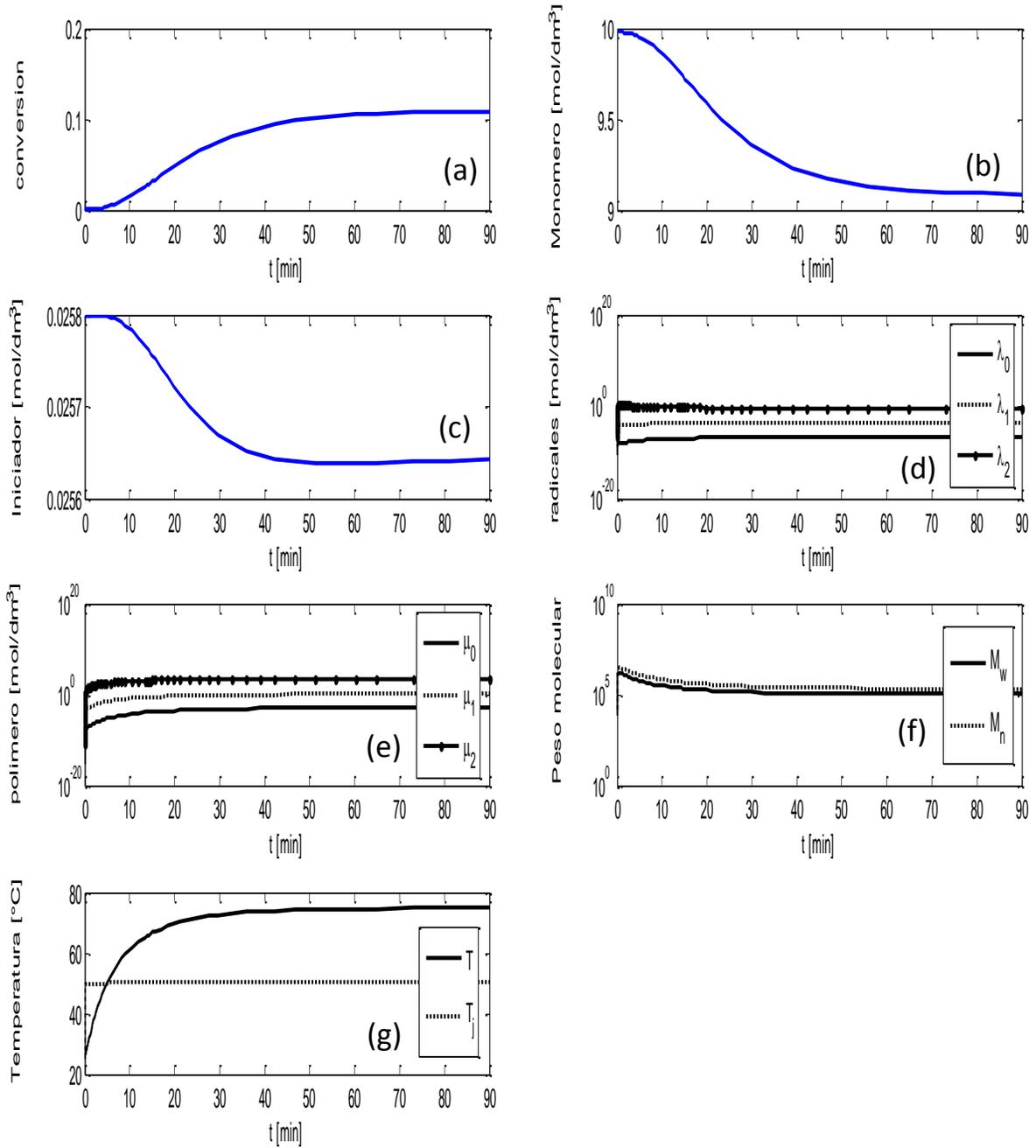


Figura 5.5 Resultados dinámicos para la polimerización no isotérmica de PMMA en un reactor continuo de mezcla perfecta en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f).

favorecerá el efecto gel, la viscosidad aumentará y las cadenas poliméricas no crecerán [39]. Con esto en mente, se confirma qué a altas temperaturas, el peso molecular disminuye, dándonos como resultado uno de los objetivos primeramente planteados: obtener un peso molecular alto, ya que de él depende la calidad del polímero resultante.

Al igual que en el caso isotérmico, los datos finales del modelo dinámico para cada estado, servirán como el vector de valores iniciales para el modelo del reactor continuo de mezcla perfecta en régimen permanente y se muestran en la tabla 5.2. Se agregaron los valores de T y T_j para observar la su influencia en los valores finales de los demás estados.

Tabla 5.2 Simulación No Isotérmica de CSTR y del modelo acoplado

Reactor/Estado	Estados a la salida del reactor CSTR con régimen permanente		Estados del modelo acoplado a la salida de cada reactor (segunda parte)	
	CSTR	CSTR	CSTR	PFR
$M[\text{mol}/\text{dm}^3]$	9.08	9.68	9.68	0.40
$I[\text{mol}/\text{dm}^3]$	0.02	0.02	0.02	5.45×10^{-15}
$\lambda_0[\text{mol}/\text{dm}^3]$	2.45×10^{-7}	9.86×10^{-8}	9.86×10^{-8}	1.22×10^{-14}
$\lambda_1[\text{mol}/\text{dm}^3]$	2.32×10^{-4}	1.99×10^{-4}	1.99×10^{-4}	4.55×10^{-12}
$\lambda_2[\text{mol}/\text{dm}^3]$	0.44	0.80	0.80	2.97×10^{-8}
$\mu_0[\text{mol}/\text{dm}^3]$	0.001	1.84×10^{-4}	1.84×10^{-4}	0.59
$\mu_1[\text{mol}/\text{dm}^3]$	1.21	0.40	0.40	3.38
$\mu_2[\text{mol}/\text{dm}^3]$	2.44×10^3	1.75×10^3	1.75×10^3	2.30×10^3
X	0.11	0.04	0.04	0.97
$T[^\circ\text{C}]$	74.81	61.29	61.29	135.45
$T_j[^\circ\text{C}]$	50.09	50.10	50.10	135.45
$M_w[\text{Daltons}]$	2.01×10^5	4.36×10^5	4.36×10^5	8.30×10^4

Para el modelo del reactor tubular, el vector de estados iniciales se mantiene igual que él usado en el modelo del reactor continuo de mezcla perfecta. Los valores de la temperatura del reactor (T) y del servicio de enfriamiento (T_j) iniciales son: 85°C y 120°C respectivamente. En la figura 5.6 se pueden observar los resultados no isotérmicos para el reactor tubular. Debido a las altas temperaturas logradas en este reactor (mayores que la T_g), el efecto gel es observable a los pocos minutos de iniciado el proceso: se obtiene un incremento en la conversión de monómero (figura 5.6 (a)), disminuciones abruptas en las concentraciones de monómero e iniciador (figuras 5.6 (b) y (c)), y pequeños incrementos en los radicales y polímero formado (figuras 5.6 (d) y (e)) para después disminuir y tender hacia un valor constante (inicio del RP). Todas estos comportamientos se deben a la disminución de la constante de terminación k_t , haciendo que la reacción termine por el impedimento de las cadenas a reaccionar y por el aumento de la viscosidad del medio, como se comentó en el caso del reactor continuo de mezcla perfecta. En las figuras 5.6 (f) y (g), se observa la relación que guarda la temperatura con el peso molecular; son inversamente proporcionales.

De igual manera, si se considera el modelo acoplado para el conjunto de reactores, los valores iniciales del reactor tubular fueron los valores a la salida del reactor continuo de

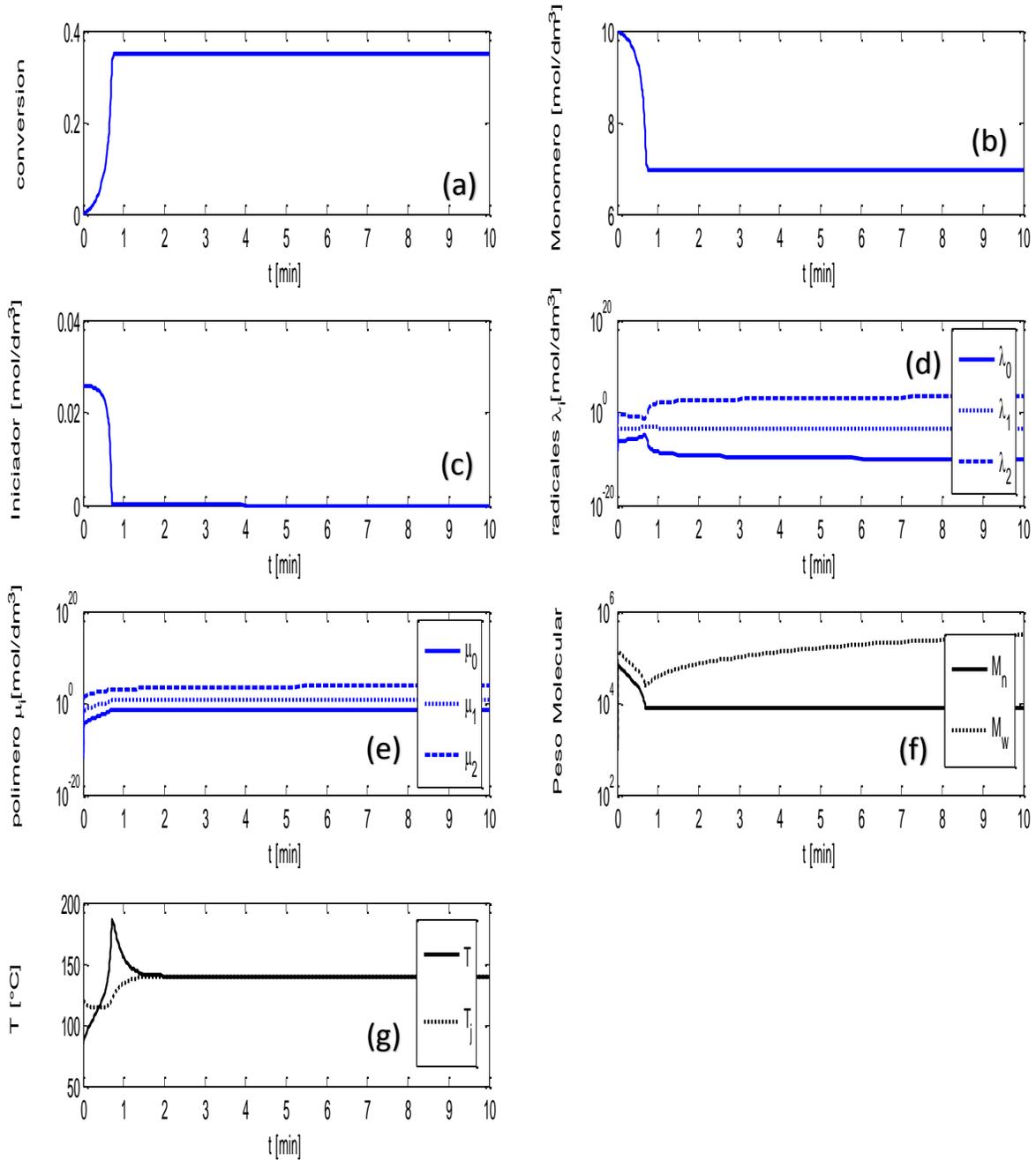


Figura 5.6 Resultados respecto al tiempo de residencia para la simulación para la polimerización no isotérmica de PMMA en un reactor tubular en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_j).

mezcla perfecta. Este arreglo logrará mejorar la calidad del producto obteniendo un mayor número de radicales poliméricos en el primer reactor (CSTR) y una longitud más alta en el segundo reactor (PFR). Los datos finales de este arreglo se aprecian de manera cuantitativa en la segunda parte de la tabla 5.2. Cabe destacar que los valores a la salida del reactor continuo de mezcla perfecta son distintos a los obtenidos en el mismo reactor en régimen permanente, ya que, en el caso no isotérmico, se presenta la multiplicidad de respuestas, ya que al agregar el modelo del reactor tubular al del reactor continuo de mezcla perfecta, se deben satisfacer las ecuaciones, i.e. las raíces del sistema, que ahora dependerán también del modelo del reactor tubular.

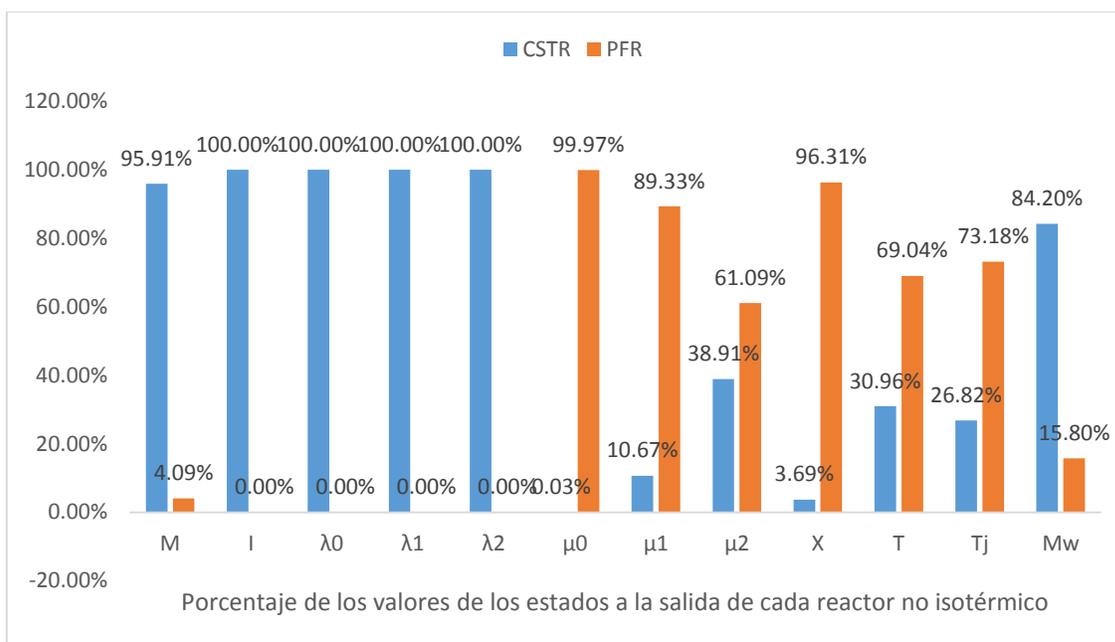


Figura 5.7 Comparación de los valores finales de cada estado en el modelo acoplado isotérmico (CSTR-PFR)

En la figura 5.7, se muestra la descripción de las variaciones en el modelo acoplado, en donde se hace una comparación de los valores finales de cada estado para cada reactor. Estas variaciones están en función a la aportación parcial que cada reactor realiza en el modelo acoplado no isotérmico para cada estado. Para el monómero de MMA, su consumo en el reactor continuo de mezcla perfecta es mínimo (4 %) por el proceso de iniciación directa, mientras que, en el reactor tubular, logra consumirse casi enteramente (96 %) debido al crecimiento de las cadenas que se da en este reactor. Otra muestra de este crecimiento se puede apreciar en la concentración de iniciador AIBN, agotándose enteramente en el reactor tubular, dándonos un consumo del 100 %. Este comportamiento también se dará en la concentración de radicales formados (λ_0), dándonos otra señal del rápido consumo total de los radicales en el reactor tubular. En la concentración del polímero formado (μ_0), se aprecia que en el reactor tubular se da su aportación total en el proceso, ya que en el primer reactor, como solo se crean las cadenas poliméricas, más no crecen, el

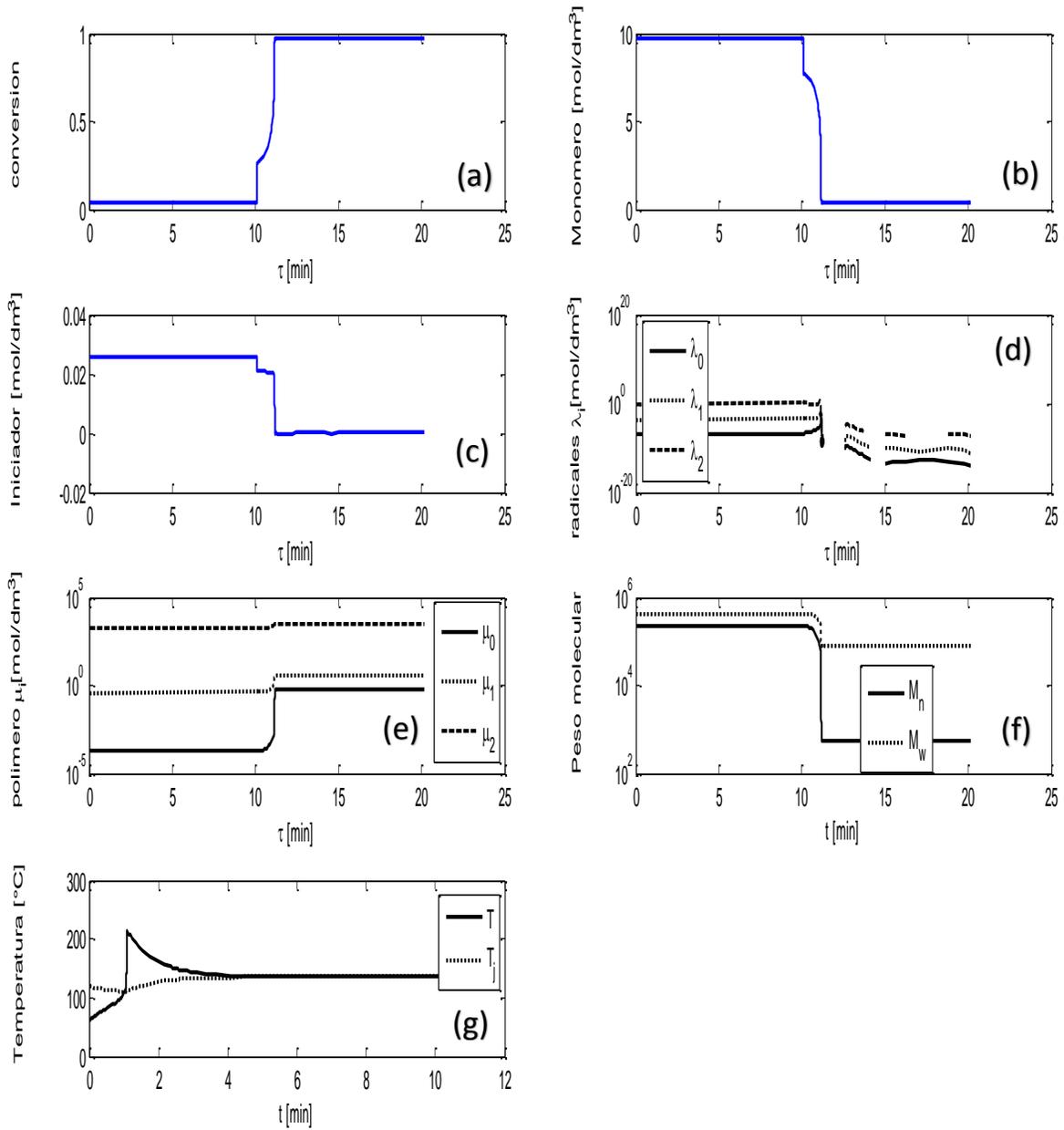


Figura 5.8 Resultados respecto al tiempo de residencia y dinámicos para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f).

polímero formado no estará tan concentrado. La conversión total se logra en el reactor tubular (96 %), siendo esto otra prueba del crecimiento de la cadena y el consumo total del iniciador y los radicales, corroborando la relevancia del reactor tubular en el proceso completo. Debido a que el crecimiento de la cadena es una reacción altamente exotérmica, la aportación mayor (70 %) de la temperatura del proceso se dará en el reactor tubular, por lo que la contribución de la temperatura del fluido de enfriamiento también aumentará como consecuencia. Por esta razón, la aportación mayor del peso molecular se dará en el reactor continuo de mezcla perfecta, ya que no se alcanzan altas temperaturas en este reactor.

La respuesta dinámica del reactor tubular del modelo acoplado se muestra en la figura 5.8. La temperatura inicial del reactor continuo y del reactor tubular son: 50° C y 120° C, respectivamente. Las explicaciones dadas en el párrafo anterior comprueban lo observado en esta gráfica. Sin embargo, el método usado para integrar las ecuaciones diferenciales ordinarias del cual consta el modelo, presenta problemas para encontrar una respuesta continua en la concentración de los radicales formados (figura 5.8 (d)). Aun así, se encontró la trayectoria resultante para cada estado en función del tiempo de residencia. En las figuras 5.8 (a) y 5.8 (e), se observan los incrementos abruptos en la conversión y el polímero formado. Estos se deben al aumento de la viscosidad y el aumento de la temperatura de reacción. Otra vez se puede observar el comportamiento del peso molecular ligado a la temperatura: sí está aumenta, la anterior disminuye (figuras 5.8 (f) y 5.8 (g)). Cabe destacar que la temperatura del fluido de enfriamiento para el modelo acoplado de reactores, tardara más en enfriar que en el caso del reactor tubular dinámico, ya que las temperaturas alcanzadas en el este modelo son mayores por considerar el conjunto de reactores. A partir de estos valores finales, los reportados en la segunda parte de la tabla 5.2 y las curvas de la figura 5.8, se hará el análisis de sensibilidad para probar cómo se comporta el sistema a los cambios en las variables de decisión.

5.2 Análisis de Sensibilidad

Ya que se comprobó que el modelo acoplado para el conjunto de reactores daba resultados congruentes con lo que pasa en la realidad, se realizaron varios experimentos para observar cómo se comporta el sistema ante cambios en las condiciones de reacción. Las condiciones que se cambiaron fueron: cantidad de Iniciador, figura 5.9 y la Temperatura de entrada del fluido de enfriamiento, figura 5.10. Las variables que nos interesa seguir son: conversión (figuras 5.9 y 5.10 (a)), peso molecular (figura 5.9 y 5.10 (f)) y la Temperatura (figura 5.9 y 5.10 (g)). Se partirá del resultado del modelo acoplado de reactores no isotérmicos (figura 5.8) para modificar las condiciones de operación.

5.2.1 Iniciador

De la concentración de iniciador dependerá directamente el resultado de la conversión,

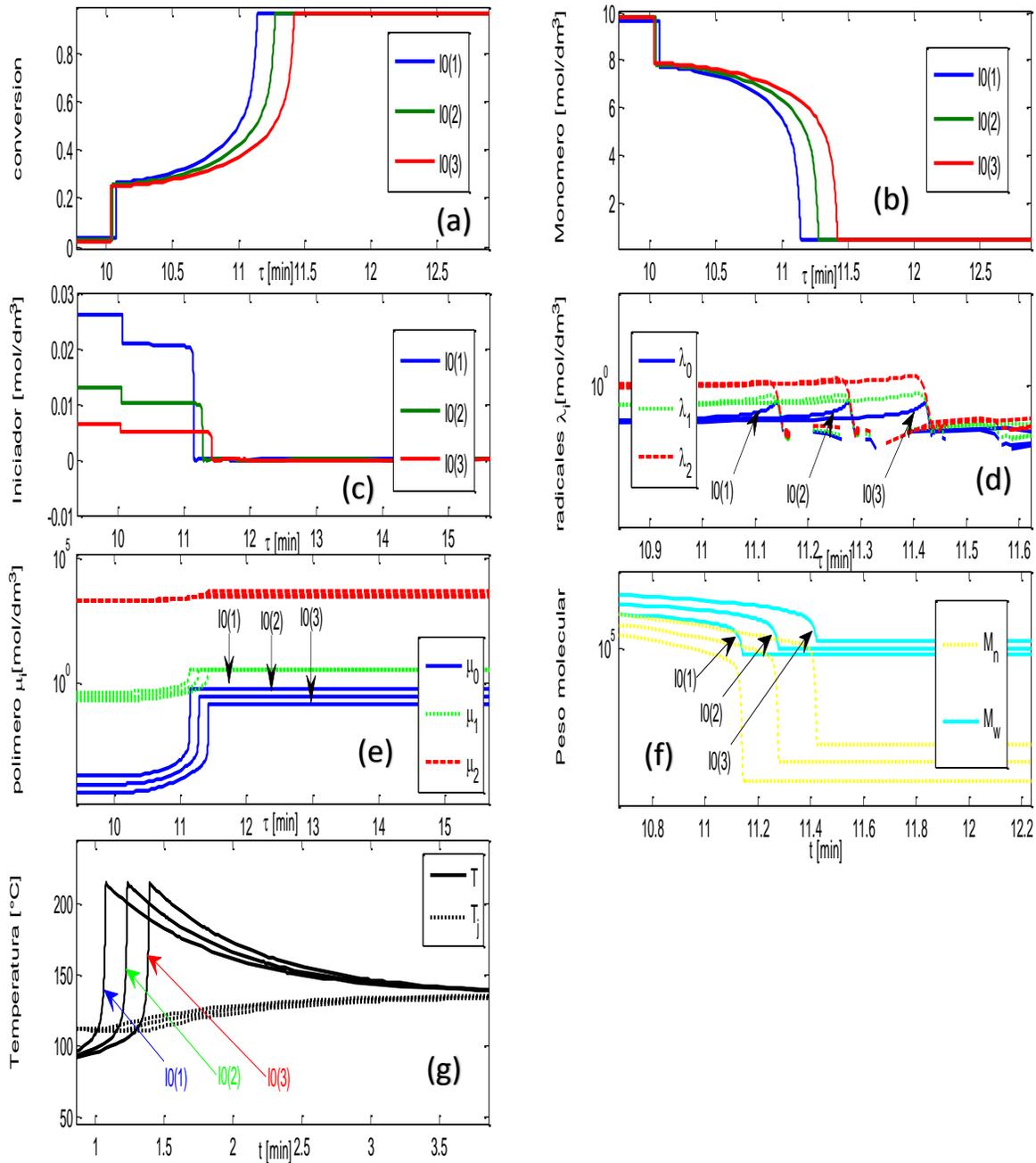


Figura 5.9 Resultados del cambio de iniciador para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f). Las concentraciones de Iniciador inicial son: $I_0(1) = 0.0258 \text{ mol/dm}^3$, $I_0(2) = 0.0129 \text{ mol/dm}^3$ y $I_0(3) = 0.0064 \text{ mol/dm}^3$.

como se puede apreciar en la figura 5.9 (a). A medida que la concentración de iniciador aumenta, la conversión se hace más rápida, es decir, en menos tiempo se alcanza el efecto gel encontrado en la respuesta del reactor tubular del modelo acoplado de reactores, obteniendo como consecuencia, un aumento en su valor. Esta misma tendencia se puede apreciar en la concentración de monómero, pero en sentido inverso (figura 5.9 (b)). En el caso del iniciador, el efecto es observable directamente, como se ve en la figura 5.9 (c). El método usado para resolver el sistema de ODEs, presenta problemas para encontrar todas las respuestas a lo largo del reactor (figura 5.9 (d)). Esto se observa como espacios en blanco haciendo que el trazo no sea continuo, ya que, en esta parte el método no convergió. Se puede observar que la concentración de polímero formado disminuirá en relación a las diferentes concentraciones de iniciador, como se ve en la figura 5.9 (e), ya que se debe lograr el balance exacto para cada caso entre los radicales y polímero reaccionante. Este mismo comportamiento se observa en el peso molecular (figura 5.9 (f)). Esta tendencia es consecuencia de la formación de nuevas cadenas de polímero debidas al aumento de la concentración de iniciador, aunque no se da el crecimiento de las mismas, por lo que el peso molecular disminuirá.

5.2.2 Temperatura

Partiendo de la conclusión encontrada en la sección 5.1.2: a mayores temperaturas, el peso molecular disminuye; se hicieron corridas para comprobar este efecto en el peso molecular. La figura 5.10 muestra los resultados para cada estado de interés. Para la conversión del monómero de MMA, si la temperatura aumenta, el efecto gel se obtendrá mucho antes en comparación con el caso base y se llegará más rápidamente a la conversión total, aumentando su valor (figura 5.10 (a)). En cambio, el valor mínimo de la concentración de monómero, como consecuencia del efecto gel, se alcanzará en un menor tiempo al aumentar la temperatura inicial del proceso, como se ve en la figura 5.10 (b). Mientras que en el caso de la concentración de iniciador, el efecto gel nuevamente se dará antes de lo previsto en el caso base, debido a la degradación térmica del iniciador (figura 5.10 (c)). Nuevamente, se observaron problemas en la concentración de los radicales formados, debido al método usado para resolver el problema de ODEs (figura 5.10 (d)), por lo que se verán espacios en blanco donde el método no haya convergido para encontrar la respuesta. Para la concentración de polímero formado, sus valores serán cada vez mayores al aumentar la temperatura como se puede observar en la figura 5.10 (e) ya que se promueve el crecimiento de la cadena en base a los cambios de la temperatura. Sin embargo, se puede observar que el peso molecular disminuye al aumentar la temperatura debido al incremento en la viscosidad del medio y el impedimento en la movilidad de las cadenas (figura 5.10 (f)). Finalmente, en el caso de la temperatura del reactor, se da el comportamiento inverso, al tener un servicio de mayor temperatura, la temperatura del reactor aumenta, debido al balance energético que se da en el reactor, como se ve en la figura 5.10 (g).

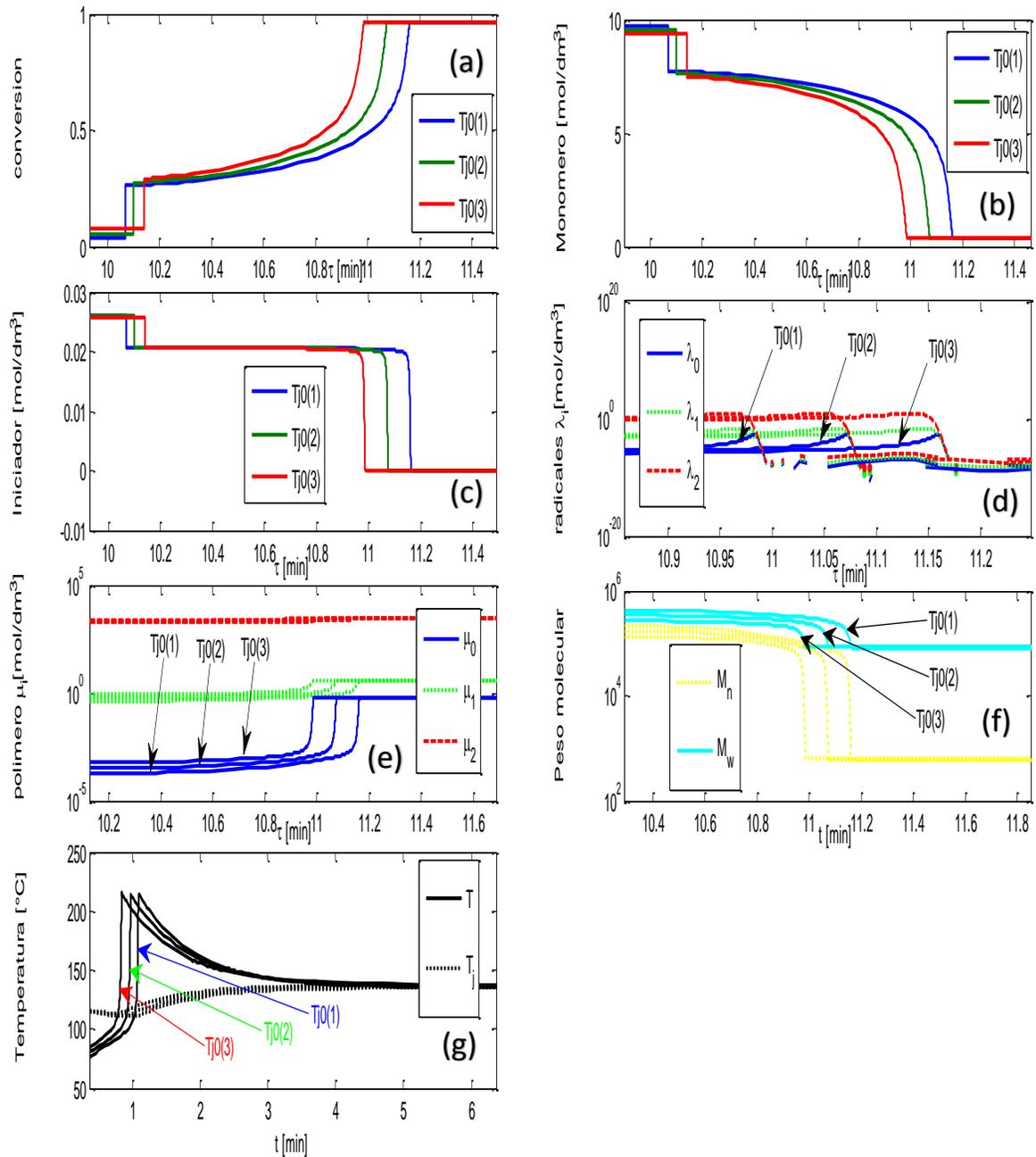


Figura 5.10 Resultados del cambio de la temperatura del fluido de servicio para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_j). Las temperaturas de fluido de servicio iniciales son: $T_{j0}(1) = 50^\circ C$, $T_{j0}(2) = 55^\circ C$ y $T_{j0}(3) = 60^\circ C$.

En base a las conclusiones obtenidas en el análisis de sensibilidad, es conveniente destacar al importancia de la temperatura de reacción, así como de la concentración de iniciador, ya que de estas condiciones de entrada dependerá enormemente la producción y la calidad del producto. En la siguiente sección se muestra la optimización del proceso para obtener las condiciones aptas para el producto final deseado.

5.3 Optimización Mono-objetivo

La calidad del polímero resultante depende enormemente de su distribución de pesos moleculares. Entre menor sea esta distribución, las propiedades relacionadas a la calidad del polímero mejorarán obteniendo un producto altamente comercial. Es por eso que en la función objetivo se plantea el peso molecular final del producto y la conversión de monómero total alcanzada como metas principales. De esta manera, la ecuación (5.1), será la función objetivo a minimizar:

$$\min_{T_{jC}, T_{jP}} \int_0^{\tau} \left[\left(1 - \frac{X}{X^d}\right)^2 + \left(1 - \frac{M_W}{M_W^d}\right)^2 \right] d\tau \quad (5.1)$$

donde X^d y M_W^d representan la conversión y el peso molecular promedio en peso que se desea obtener, los cuales son 0.9 y 250 000 Daltons respectivamente, mientras que X y M_W son los valores obtenidos a la salida del proceso. T_{j0C} y T_{j0P} son las variables de decisión, correspondientes a las temperaturas del fluido de enfriamiento para ambos reactores (CSTR y PFR). El objetivo es calcular los valores de las temperaturas que permitan alcanzar los valores de X^d y M_W^d lo más pronto posible. Se resolvió este problema mediante dos técnicas de optimización: Programación Cuadrática Secuencial (SQP) y Punto Interior (IP). A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada técnica usada.

5.3.1 Programación Cuadrática Secuencial

Para resolver el problema de optimización (ecuación (5.1)), es necesario plantear límites inferiores (lb) y superiores (ub) para las variables de decisión, para acotar el dominio de búsqueda para las temperaturas. Estos límites son las expresiones (5.2) y (5.3):

$$lb = [T_{jC}: 18^\circ C, T_{jP}: 18^\circ C] + 273.15 \quad (5.2)$$

$$ub = [T_{jC}: 100^\circ C, T_{jP}: 200^\circ C] + 273.15 \quad (5.3)$$

Se utilizó una computadora Intel Core i3 con una velocidad de 1.90 GHz y 6 GB de RAM. El tiempo para encontrar la solución fue de 10 segundos. Después de 2 iteraciones, los valores mínimos encontrados de T_{j0C} y T_{j0P} fueron $67.75^\circ C$ y $92.38^\circ C$, respectivamente. La simulación realizada con estos valores de T_{j0C} y T_{j0P} se muestra en la figura 5.11. Los valores a la salida del reactor tubular se muestran en la tabla 5.3. Se puso especial importancia en las variables de decisión siguientes: X , T , T_j y M_W . Se obtuvo la conversión deseada, sin embargo,

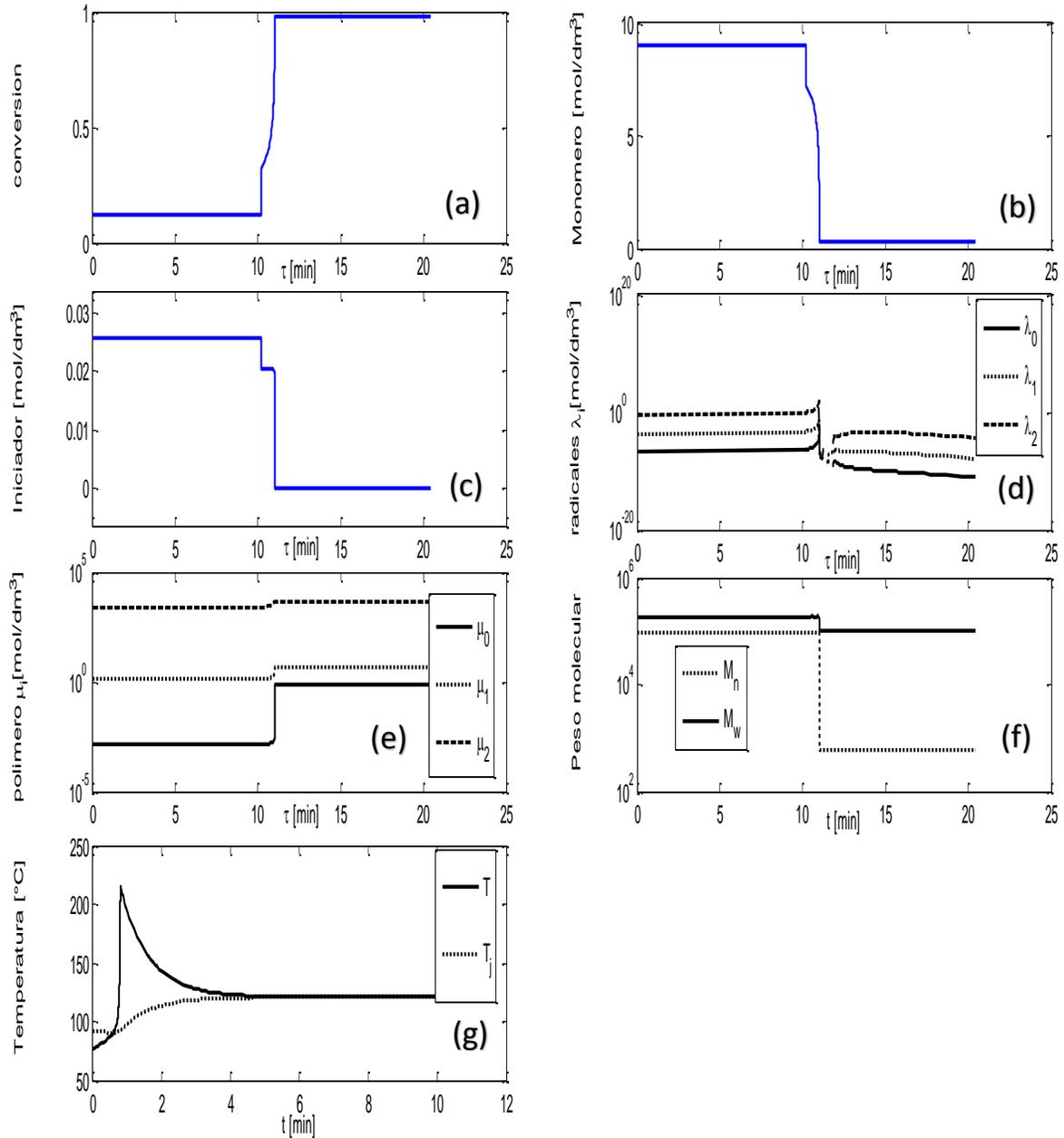


Figura 5.11 Resultados de la simulación con los valores óptimos de T_j obtenidos por SQP para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_j).

el peso molecular obtenido fue menor, aunque se encuentra en el orden del valor deseado. Mediante este método, se obtienen mejores políticas de operación, ya que la temperatura del fluido de servicio, disminuye 10 % en la relación al caso base para poder obtener un peso molecular mayor (cerca del 20 % mayor), mostrando de nueva cuenta la estrecha relación que guardan la temperatura (T y T_j) con el peso molecular promedio en peso (M_w).

Tabla 5.3 Simulación No Isotérmica del modelo acoplado con la respuesta de la Optimización Mono-objetivo

Estados del modelo acoplado a la salida de cada reactor (SQP)				
Reactor	X	T [° C]	T_j[° C]	M_w[Daltons]
CSTR	0.11	75.85	65.84	1.89x10 ⁵
PFR	0.97	120.84	120.84	1.01x10 ⁵
Estados del modelo acoplado a la salida de cada reactor (IP) (segunda parte)				
CSTR	0.11	75.68	65.69	1.91x10 ⁵
PFR	0.97	120.67	120.66	1.02x10 ⁵

5.3.2 Punto Interior

Nuevamente fue necesario el uso de límites inferiores y superiores para poder resolver el problema de optimización (5.1). Estos límites toman los valores anteriormente usados en SQP (5.2 y 5.3). Se usó la misma computadora con las mismas características. El método tardó 21 segundos en encontrar la solución. Después de 9 iteraciones, los valores mínimos encontrados de $T_{j0}C$ y $T_{j0}P$ fueron de 65.60° C y 92.14° C respectivamente. La simulación realizada con estos valores de $T_{j0}C$ y $T_{j0}P$ se muestra en la figura 5.12. Los valores a la salida del reactor tubular se muestran en la segunda parte de la tabla 5.3. Nuevamente se obtuvo la conversión deseada, sin embargo, el peso molecular obtenido siguió siendo menor al deseado, aunque mayor al encontrado en el método anterior (SQP). Se obtuvieron mejores políticas de operación en relación al caso base: la temperatura del fluido de servicio disminuye 10 % su valor y el peso molecular promedio crece cerca de 22 %. De este modo, el método más apto para obtener la mejor política de operación es el de Punto Interior ya que se cumplen las metas planteadas en la función objetivo. Aunque, basándose en estos resultados, se comprueba que los objetivos están comprometidos, es decir, uno no puede mejorar sin que el otro disminuya su valor. Por esta razón se probaron las técnicas de Optimización Multi-objetivo, que se verán en la siguiente sección.

5.4 Optimización Multi-objetivo

Como se comprobó en la sección anterior, la conversión y peso molecular deseados, X^d y M_w^d , están comprometidos, es decir, no se puede minimizar un objetivo sin necesariamente aumentar el otro; por lo tanto, deben buscarse soluciones alternas. Por tal motivo, el propósito de la Optimización Multi-objetivo, consistirá en obtener las $T_{j0}C$ y $T_{j0}P$ óptimas que cumplan con ambos objetivos. Estas soluciones alternas, se obtendrán a partir de la frontera de Pareto. Se formularon varios casos de estudio a partir de las variables deseadas.

En el primer caso, estas variables fueron $X^d = 0.9$ y $M_w^d = 2 \times 10^5$ Daltons, con las cuales se realizaron corridas mediante el método de ϵ -Restringida con distintas temperaturas

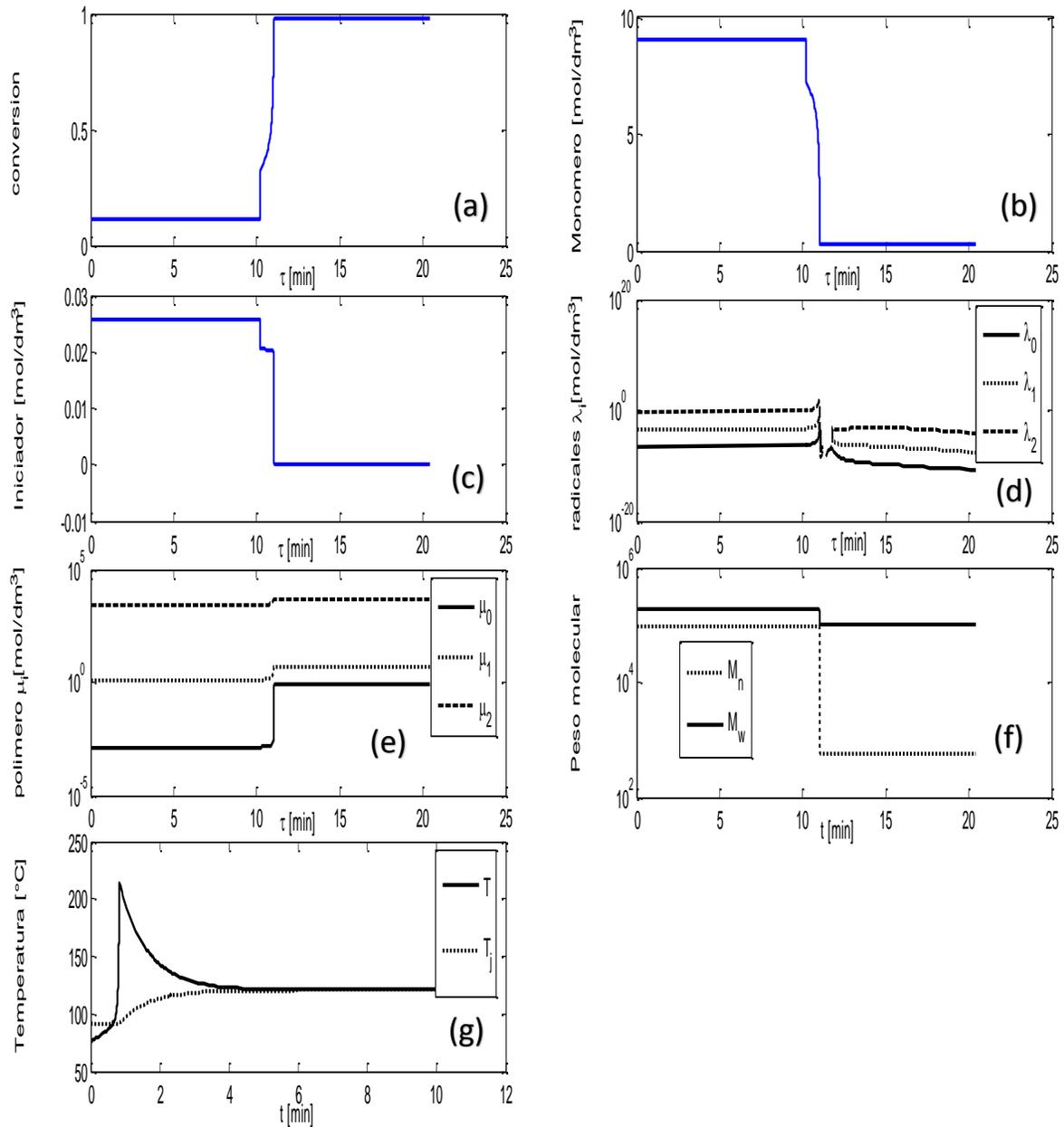


Figura 5.12 Resultados de la simulación con los valores óptimos de T_j obtenidos por IP para la polimerización no isotérmica de PMMA en el modelo acoplado (CSTR-PFR) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_j).

iniciales del fluido de enfriamiento para ambos reactores obteniendo fronteras de Pareto para cada corrida. Estas temperaturas iniciales fueron de 60° C para el reactor continuo de mezcla perfecta, y para el reactor tubular fueron de 60° C, 80° C y 120° C. En las figuras 5.13 – 5.15 se muestran las fronteras de Pareto para cada corrida con las correspondientes temperaturas iniciales.

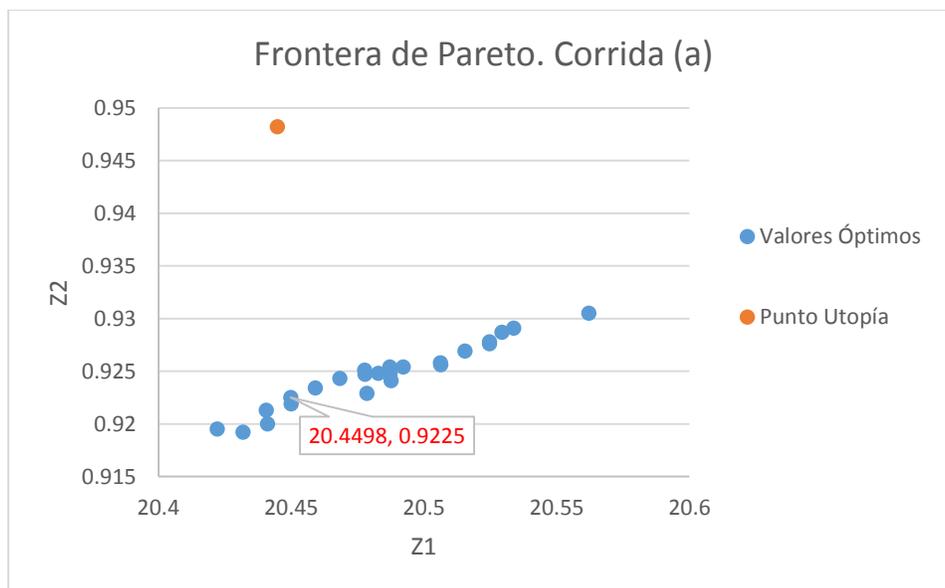


Figura 5.13 Frontera de Pareto para la corrida (a). $T_{j_0C} = 60^\circ C$, y $T_{j_0P} = 60^\circ C$. Los valores en rojo son las coordenadas de la solución eficiente. Solución Eficiente: $T_{j_0C} = 60.84^\circ C$ y $T_{j_0P} = 60.60^\circ C$, Punto Utopía: $Z_1 = 20.45$ y $Z_2 = 0.95$.

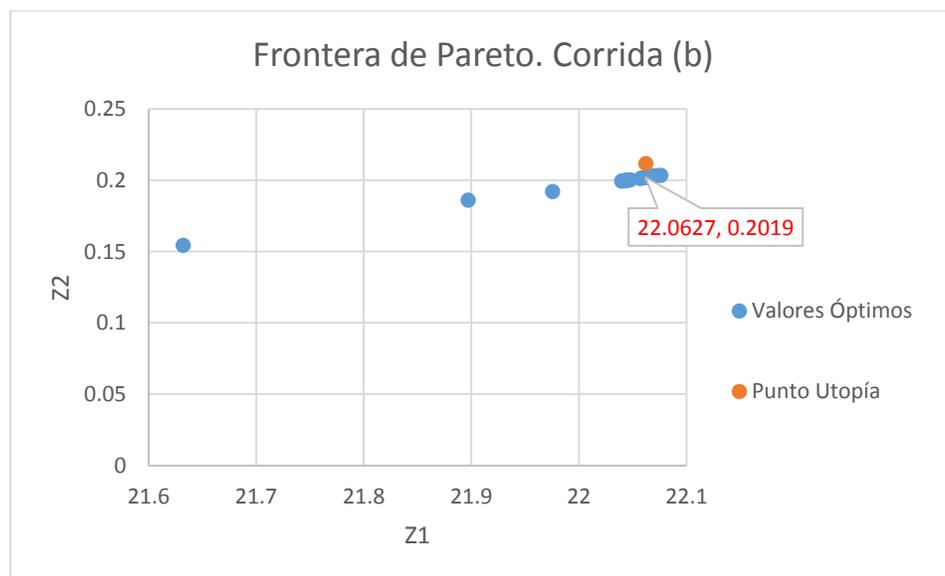


Figura 5.14 Frontera de Pareto para la corrida (b). $T_{j_0C} = 60^\circ C$, y $T_{j_0P} = 80^\circ C$. Los valores en rojo son las coordenadas de la solución eficiente. Solución Eficiente: $T_{j_0C} = 60.30^\circ C$ y $T_{j_0P} = 80.09^\circ C$, Punto Utopía: $Z_1 = 22.06$ y $Z_2 = 0.21$.

Posteriormente, se realizó la simulación del proceso de producción con las temperaturas

iniciales óptimas del fluido de enfriamiento ligadas a la solución eficiente de cada corrida, que se encontraron en las fronteras de Pareto, a través del cálculo de la norma Euclidiana. Este algoritmo se realizó para cada corrida, por lo que se obtuvieron tres resultados de simulaciones correspondientes a cada solución eficiente para cada corrida realizada. En las figuras 5.16 – 5.18, se pueden ver los resultados de estas simulaciones.

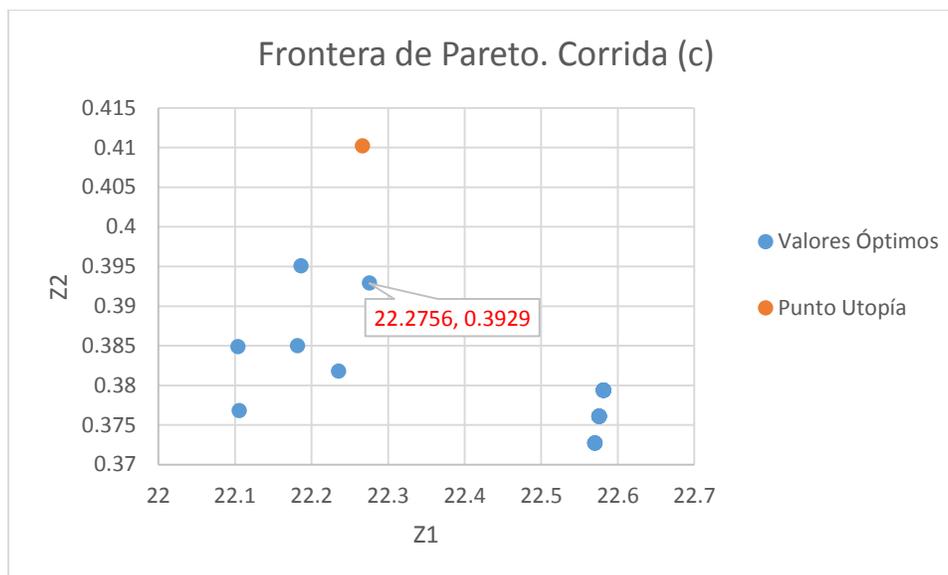


Figura 5.15 Frontera de Pareto para la corrida (c). $T_{j0}C = 60^\circ C$, y $T_{j0}P = 120^\circ C$. Los valores en rojo son las coordenadas de la solución eficiente. Solución Eficiente: $T_{j0}C = 60.80^\circ C$ y $T_{j0}P = 120^\circ C$, Punto Utopía: $Z_1 = 22.27$ y $Z_2 = 0.41$.

En cada corrida se tuvieron valores óptimos obtenidos a partir del método de ϵ -Restringida, el cual permite establecer el número de posibles respuestas para cada corrida. De entre todas estas respuestas posibles, fue necesario determinar la mejor solución, es decir, la solución eficiente. Esto se logró mediante el cálculo de la norma Euclidiana, y la selección del menor valor del resultado de esta. De esta forma, se tuvo para cada corrida, la solución eficiente que, a su vez, tiene ligadas las temperaturas iniciales del fluido de enfriamiento (T_{j0}) para cada reactor. Sin embargo, fue necesario la determinación del mejor resultado entre todas las corridas para este caso de estudio partiendo del análisis de cada solución eficiente. Para esto, se usó el criterio que Gupta y Garg [27] emplearon para decidir la mejor solución eficiente: aquella que diera los valores de las variables de interés más cercanos a los deseados. Siendo así, la solución óptima para este caso de estudio, es la encontrada en la figura 5.13, ya que al probar las temperaturas T_{j0} ligadas a la solución eficiente, se obtiene el valor de X y de M_w más cercanos a los deseados: $X = 0.98$ y $M_w = 2.5940 \times 10^5$ Daltons. No obstante, la temperatura T_{j0} del reactor tubular ($60.84^\circ C$) ligada a esta respuesta no es apta para el proceso, ya que no es lo suficientemente alta para permitir que el polímero resultante fluya. Por lo tanto, se eligió como mejor respuesta la correspondiente a la figura 5.15, con las temperaturas $T_{j0}C = 60.80^\circ C$ y $T_{j0}P = 120^\circ C$ ligadas a ella. De este modo, logra mantener el polímero en las condiciones deseadas (fluido apto para extrusión).

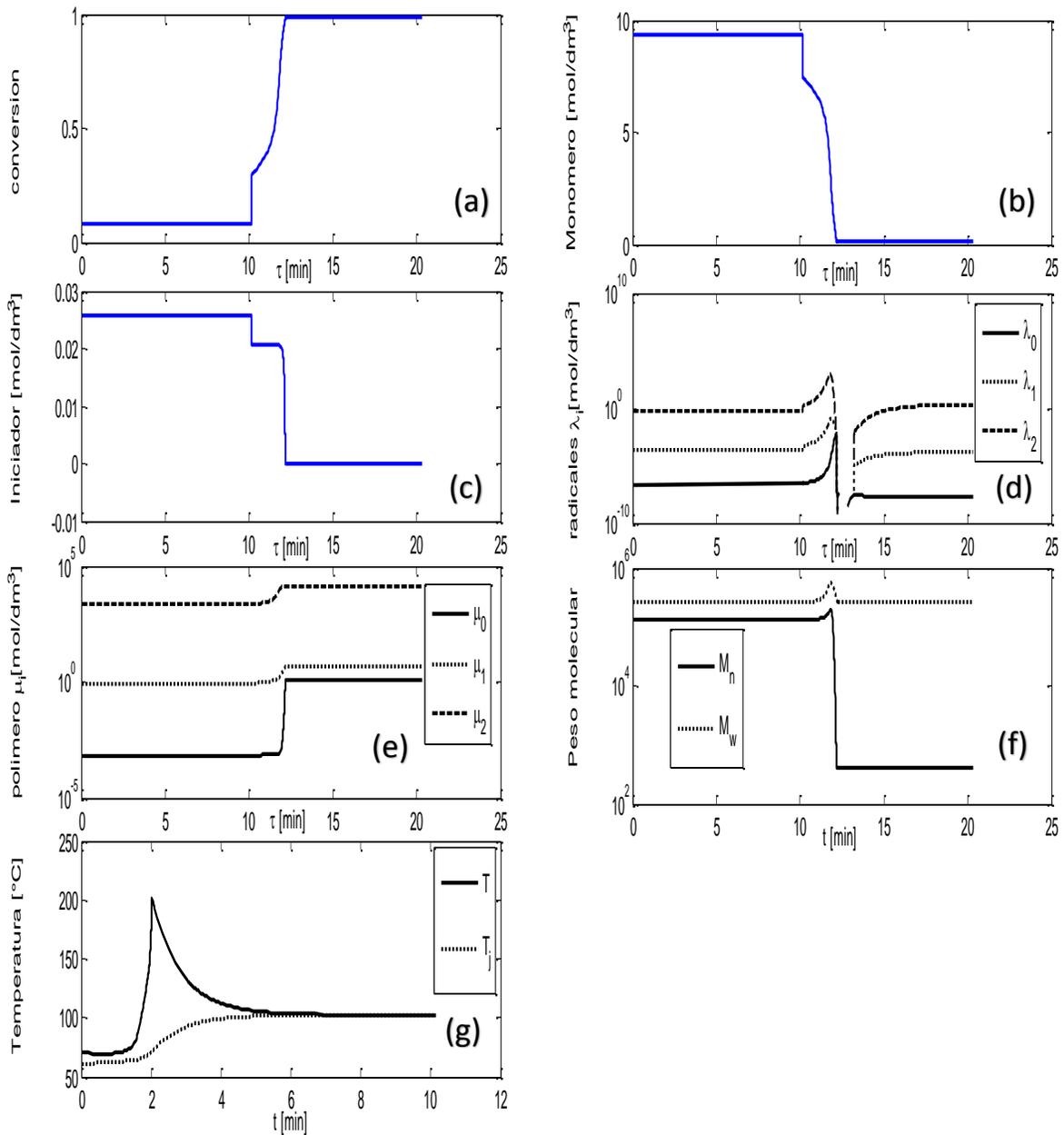


Figura 5.16 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (a) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f).

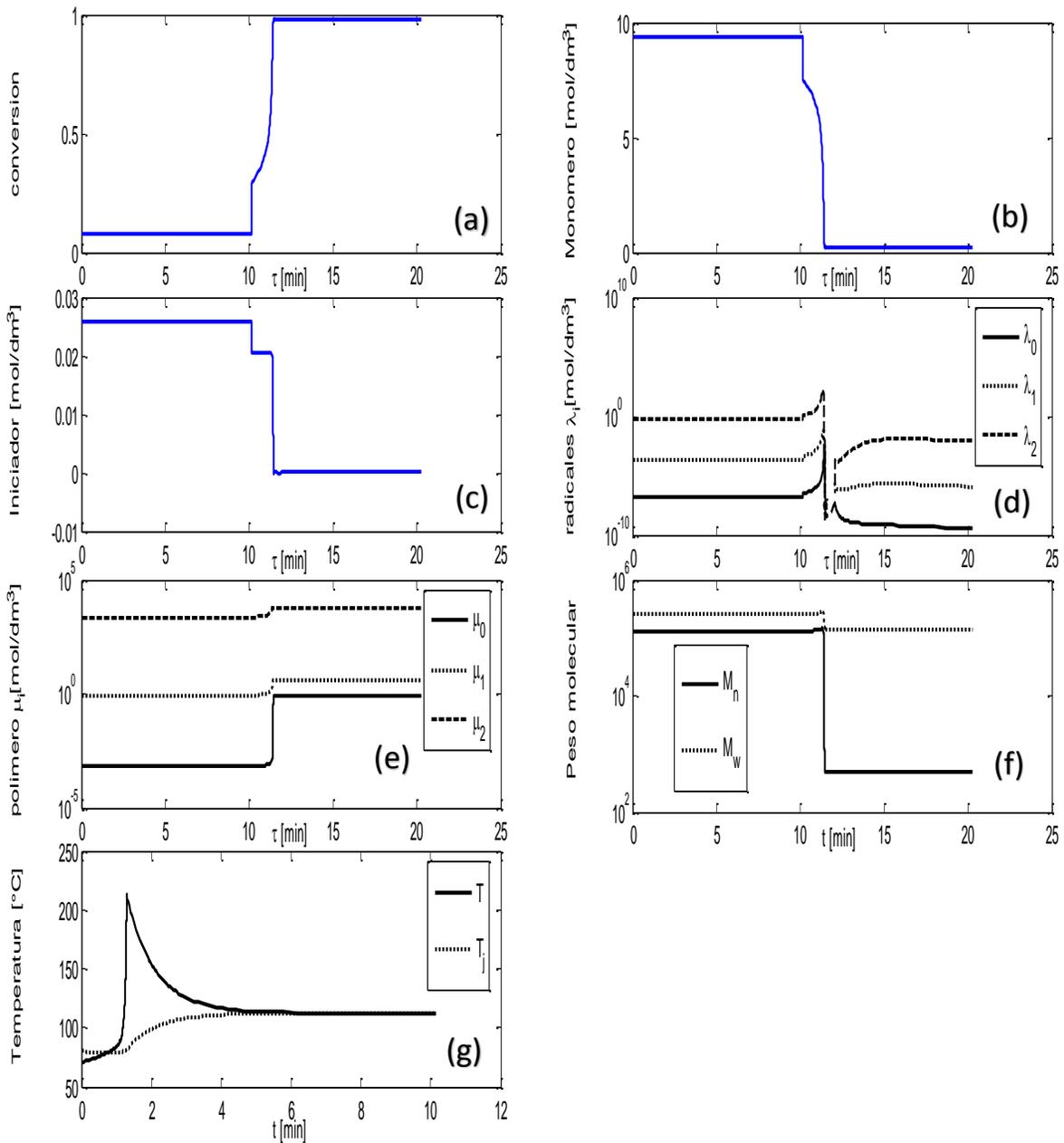


Figura 5.17 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida **(b)** en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f).

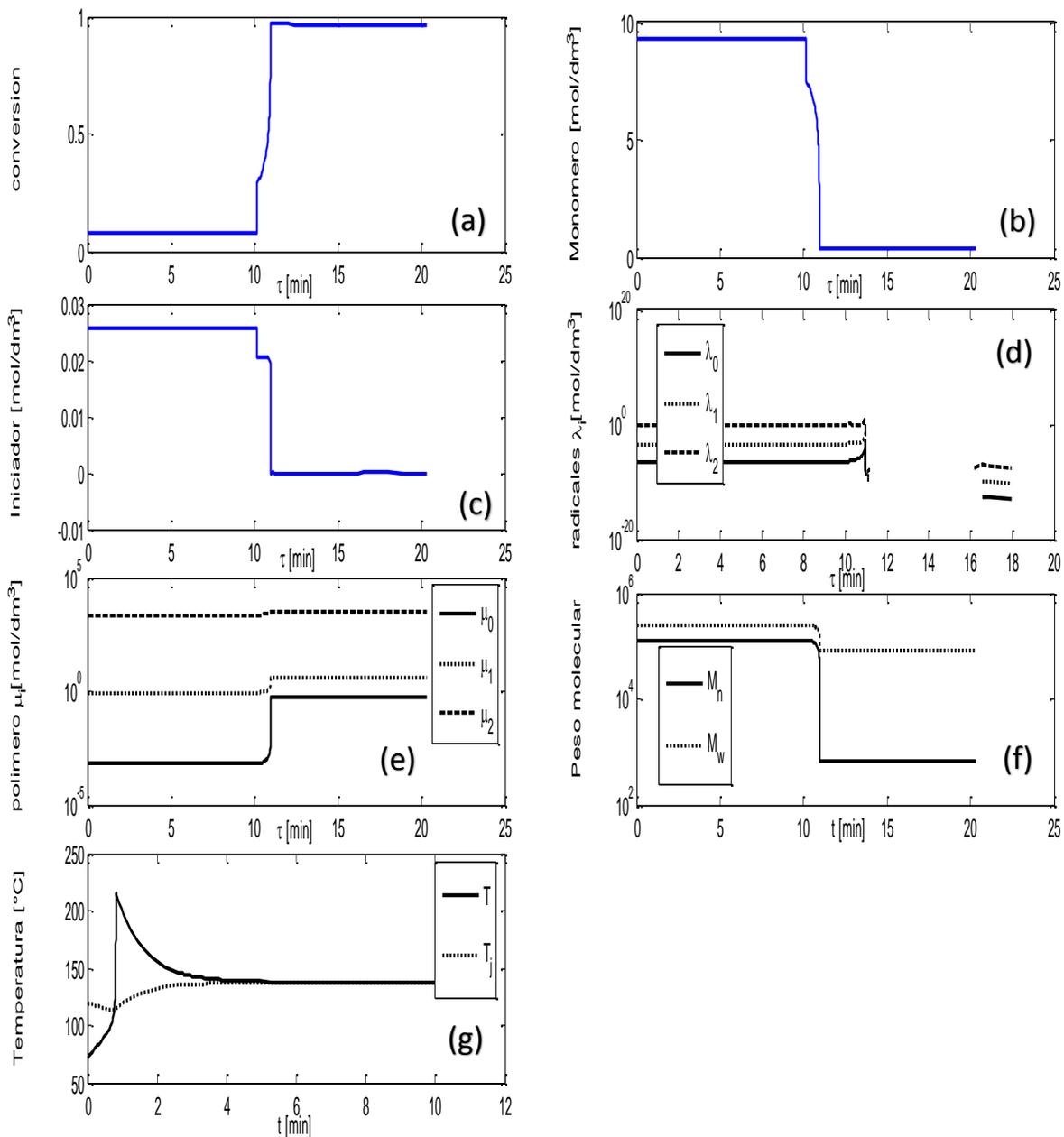


Figura 5.18 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (c) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_j).

En cuanto a la evolución de la temperatura del fluido de enfriamiento, se puede observar la relación directa que tiene con la temperatura del reactor, como se ve en las figuras 5.16 -5.18 (g). Entre más alta sea la primera, más rápido se podrá enfriar el reactor, y esto es justamente lo que buscamos, ya que así se controlará de una manera más adecuada el peso molecular final del polímero (figuras 5.16 – 5.18 (f)), minimizando los decrementos de éste aunados al aumento de la temperatura, obteniendo de este modo un producto altamente comercial. También se puede observar como el efecto gel es retardado a raíz del adecuado control de la temperatura. Esto se puede observar en las respuestas de los demás estados de interés (figuras 5.16 – 5.18 (a – e)).

En el segundo caso, las variables deseadas fueron $X^d = 0.9$, $M_W^d = 2 \times 10^5$ Daltons y $PD^d = 5$. Se realizaron corridas mediante el método de suma de Pesos anidado al método de ϵ -Restringida con distintas temperaturas iniciales del fluido de enfriamiento para ambos reactores. Estas temperaturas iniciales fueron de 60°C para el reactor continuo de mezcla perfecta, y para el reactor tubular fueron de 100°C , 110°C y 120°C . Las fronteras de Pareto resultantes se muestran en las figuras 5.19 – 5.21.

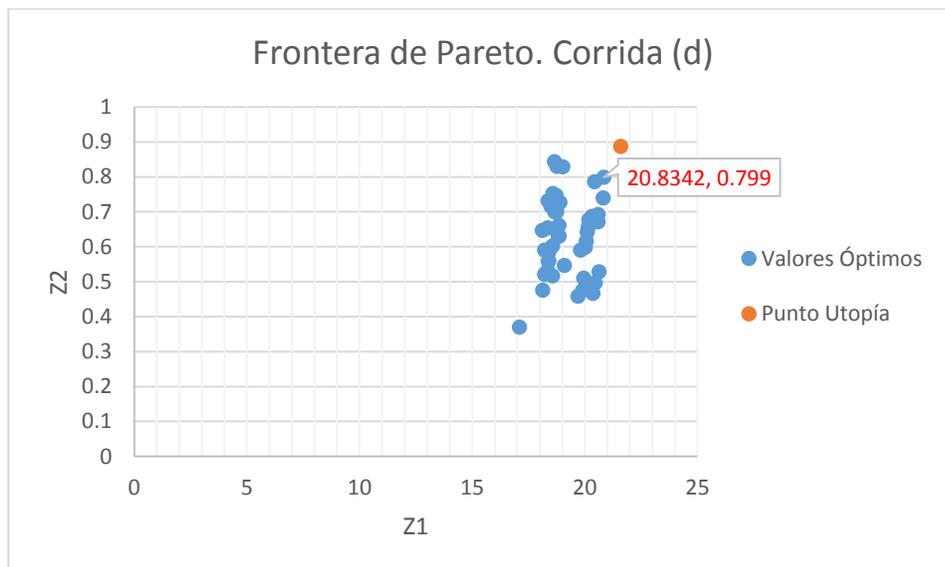


Figura 5.19 Frontera de Pareto para la corrida (d). $T_{j_0C} = 60^\circ\text{C}$, y $T_{j_0P} = 100^\circ\text{C}$. Los valores en rojo son las coordenadas de la solución eficiente. Solución Eficiente: $T_{j_0C} = 66.67^\circ\text{C}$ y $T_{j_0P} = 104.50^\circ\text{C}$, Punto Utopía: $Z_1 = 21.58$ y $Z_2 = 0.88$.

Cabe destacar que las soluciones de Pareto no necesariamente tienen que estar en forma consecutiva creciente o decrecientemente. Gupta *et al.* mostraron en su artículo [27] de optimización multi-objetivo la existencia nula de una frontera de Pareto, usando algoritmos genéticos. Los resultados obtenidos en la corrida (d) son congruentes con los resultados encontrados por estos investigadores.

A continuación, se probaron las soluciones eficientes encontradas en las fronteras de Pareto correspondientes a cada corrida realizada mediante el cálculo de la norma, en simulaciones del proceso de producción del PMMA. Los resultados de estas simulaciones se muestran en las figuras 5.22 – 5.24.

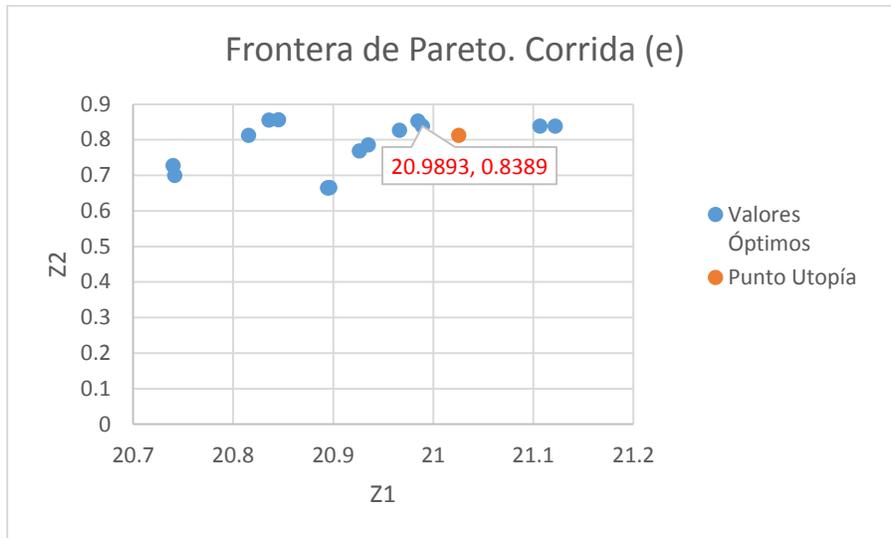


Figura 5.20 Frontera de Pareto para la corrida (e). $T_{j_0C} = 60^\circ C$, y $T_{j_0P} = 110^\circ C$. Los valores en rojo son las coordenadas de la solución eficiente. Solución Eficiente: $T_{j_0C} = 60.36^\circ C$ y $T_{j_0P} = 110.02^\circ C$, Punto Utopía: $Z_1 = 21.03$ y $Z_2 = 0.81$.

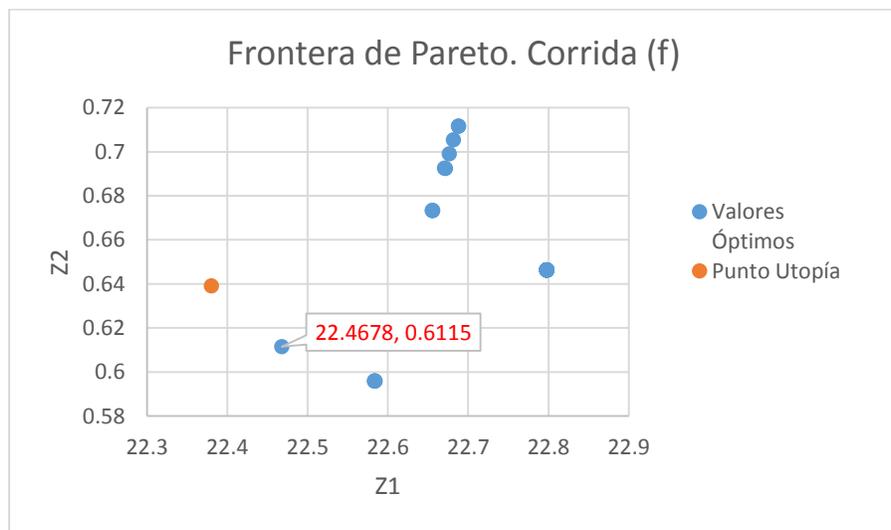


Figura 5.21 Frontera de Pareto para la corrida (f). $T_{j_0C} = 60^\circ C$, y $T_{j_0P} = 120^\circ C$. Los valores en rojo son las coordenadas de la solución eficiente. Solución Eficiente: $T_{j_0C} = 60.84^\circ C$ y $T_{j_0P} = 120^\circ C$, Punto Utopía: $Z_1 = 22.38$ y $Z_2 = 0.64$.

Usando el mismo criterio que se usó en el caso anterior para la decisión de la mejor solución eficiente, la solución encontrada en la figura 5.19 fue la mejor para este caso de estudio, con X y M_w más cercanos a los deseados: $X = 0.97$ y $M_w = 9.0284 \times 10^4$. Sin embargo, como se pretende trabajar con temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea (T_g) del metil metacrilato para atenuar el efecto gel, se decidió tomar como mejor respuesta la correspondiente a la figura 5.21, ($T_{j_0C} = 60.84^\circ C$ y $T_{j_0P} = 120^\circ C$). De este modo, se puede asegurar un buen desempeño del equipo para evitar cualquier falla correspondiente al inicio del efecto gel.

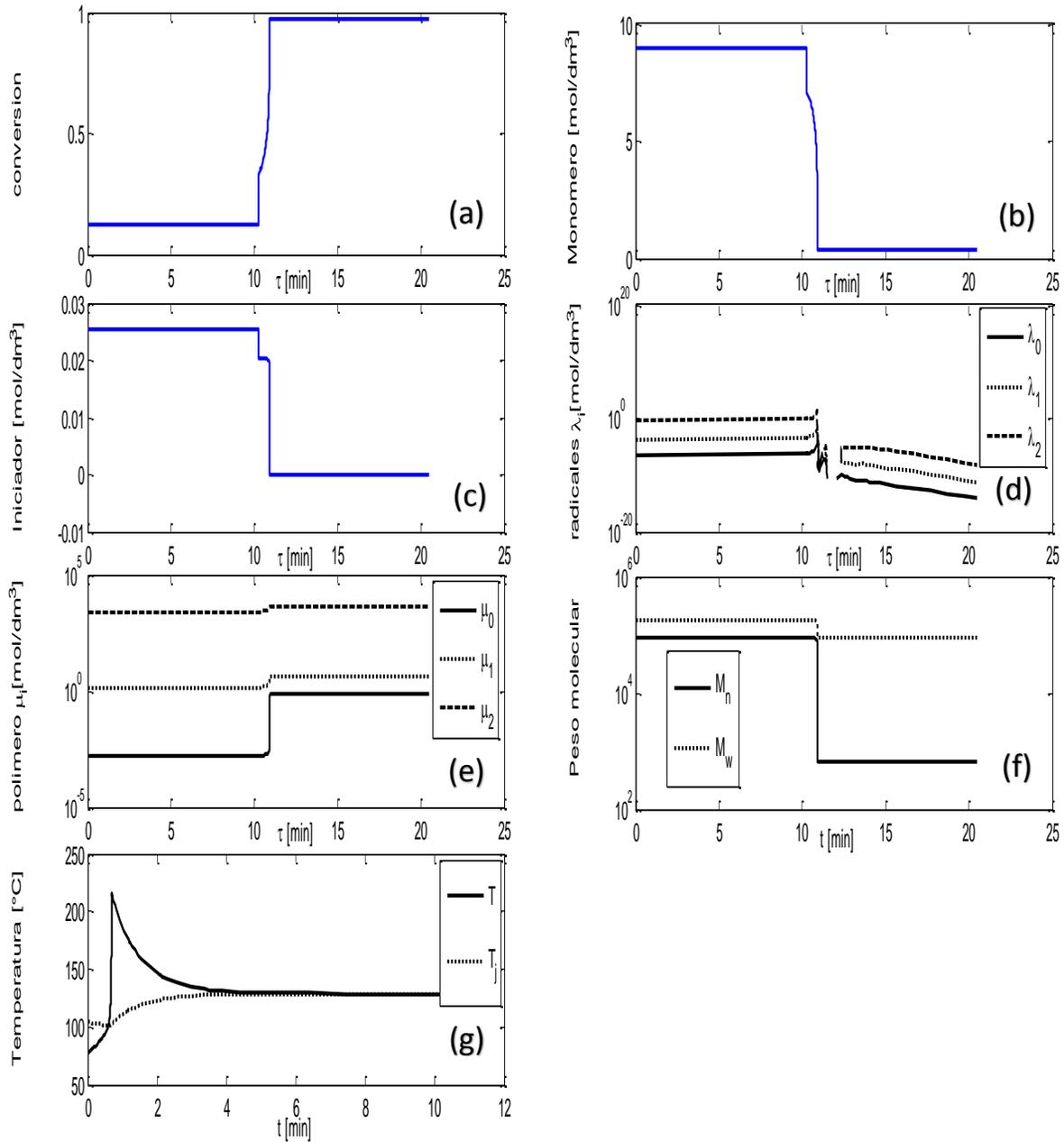


Figura 5.22 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (d) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f).

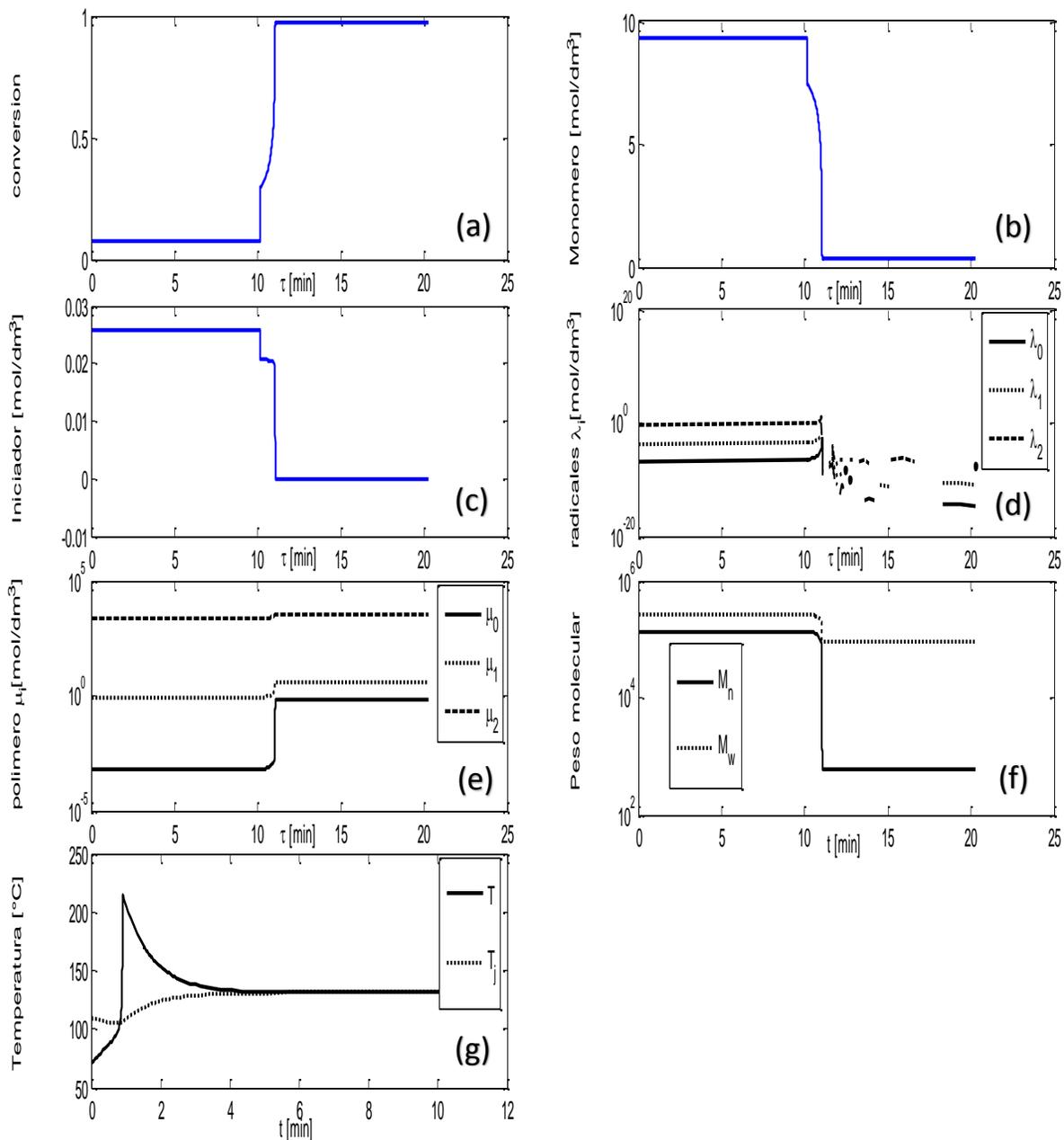


Figura 5.23 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida (e) en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f).

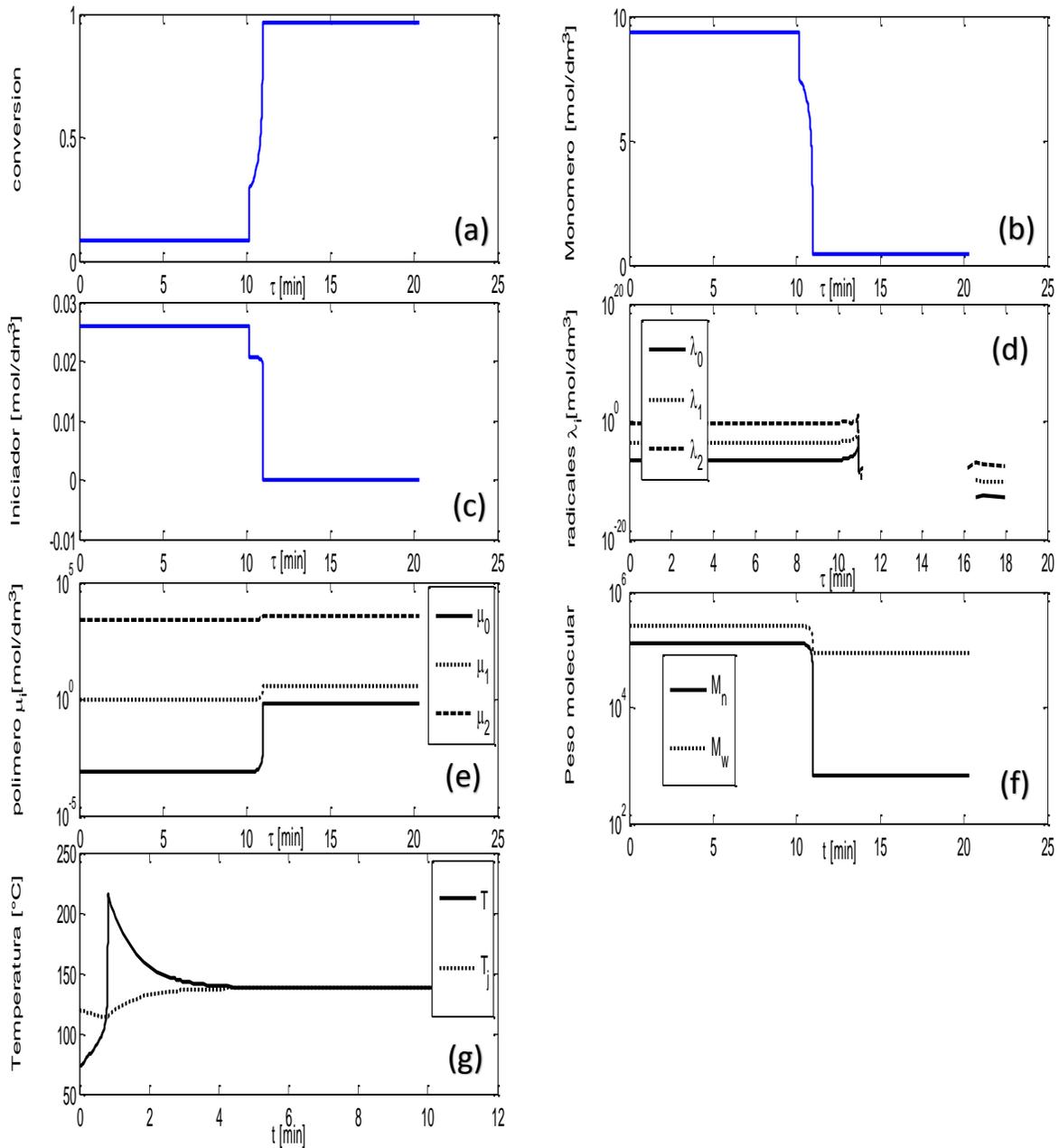


Figura 5.24 Resultados de la simulación con los valores de T_j relacionados a la solución eficiente encontrada en la corrida **(f)** en (a) conversión de monómero, (b) concentración de monómero, (c) concentración de iniciador (AIBN), (d) radicales poliméricos (λ_i , con $i = 0,1,2$), (e) concentración de polímero formado (μ_i , con $i = 0,1,2$), (f) peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) y (g) temperatura del proceso (T) y temperatura del fluido de enfriamiento (T_f).

6 Conclusiones

6.1. Conclusiones de la simulación

Se derivaron y resolvieron los modelos matemáticos para la simulación de las dos etapas que conforman el proceso continuo de producción de PMMA grado inyección mediante una polimerización en masa. En base a los experimentos de simulación realizados, se enumeran las conclusiones a las que se llegaron.

- La calidad del producto está fuertemente relacionada con las condiciones de operación del proceso. A mayor cantidad de iniciador y altas temperaturas del proceso, se obtendrán polimerizaciones más rápidas, aunque el peso molecular se verá afectado directamente (disminuyendo su valor en consecuencia al aumento de temperatura). Es por esta razón, que un buen control de las condiciones de operación será fundamental tanto para la producción como para la calidad del producto.
- La cantidad de iniciador es de suma importancia ya que va ligada directamente a la conversión del monómero. De igual manera, se debe consumir completamente en el primer reactor, ya que así se asegura la producción total de radicales que reaccionan con el monómero. En el segundo reactor, los radicales crecerán por el efecto de la alta temperatura con la cual se trabaja (mayor de 114° C)
- Dada la naturaleza altamente exotérmica de la reacción de polimerización, el control de la remoción del calor generado será indispensable para garantizar el buen funcionamiento del reactor y la calidad deseada.
- Con la formulación de este modelo de simulación, se pudo comprender de mejor manera la razón del planteamiento del proceso como tal, ayudando al entendimiento de los resultados de cada corrida realizada. En el primer reactor, no se obtendrá una alta conversión debido a la baja temperatura alcanzada en este reactor, pero se alcanzará un adecuado control de las cadenas reaccionantes (bajas polidispersidades). Por lo contrario, en el segundo reactor, la conversión será mayoritariamente más alta, ya que la cadena polimérica logrará crecer en mayor medida gracias a la alta temperatura usada en este reactor.

6.2. Conclusiones de la optimización

Se formuló el modelo de optimización mono-objetivo y multi-objetivo para determinar las mejores condiciones de operación para garantizar la generación de un producto con la calidad comercial deseada. Con los resultados obtenidos, se obtuvieron varias conclusiones para cada caso de estudio. Se enumeran a continuación.

- Trabajar a altas temperaturas es de vital importancia para el proceso, ya que se logra retardar eficientemente el efecto gel de esta manera. En el primer caso de estudio

($X^d = 0.9$, $M_W^d = 2 \times 10^5$ Daltons), se obtuvieron respuestas matemáticamente aptas con la herramienta de optimización. Sin embargo, la temperatura ligada a ellas, no permite físicamente que el polímero fluya, por lo que tuvieron que ser descartadas para la elección de la solución eficiente óptima.

- Son necesarias altas temperaturas del fluido de servicio para poder enfriar más rápidamente el reactor. En consecuencia, el control del peso molecular promedio en peso, será más fácil de lograr obteniendo un producto que cumpla con las características deseadas.
- Se obtuvieron discrepancias en la decisión de la mejor solución eficiente en el segundo caso de estudio ($X^d = 0.9$, $M_W^d = 2 \times 10^5$ Daltons y $PD^d = 5$). Los resultados arrojados en el método de optimización y en la simulación ayudaron a comprender que no existe relevancia alguna al agregar la polidispersidad como valor deseado en la función objetivo.

7 Anexos

Al momento de resolver un sistema de ecuaciones diferenciales ciertos métodos numéricos presentan inestabilidad. Esto es debido a que pequeñas variaciones de ciertas variables cambian mucho la solución final, por lo que el tamaño de paso para estos métodos numéricos debe de ser extremadamente pequeño. Una forma de saber si el sistema de ecuaciones presenta dicho problema es con ayuda del coeficiente de rigidez.

7.1. Coeficiente de rigidez

Dado el siguiente sistema de ecuaciones (7.1) y (7.2):

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) \quad (7.1)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y) \quad (7.2)$$

en donde $f(x, y)$ y $g(x, y)$ son funciones no lineales. Sea el punto (x_0, y_0) un punto de equilibrio, $f(x_0, y_0) = 0$ y $g(x_0, y_0) = 0$, se puede realizar los siguientes cambios de variables, resultando en las expresiones (7.3) y (7.4):

$$u = x - x_0 \quad (7.3)$$

$$v = y - y_0 \quad (7.4)$$

El sistema de ecuaciones se puede representar a través de las ecuaciones (7.5) y (7.6):

$$\frac{du}{dt} = \frac{d}{dt}(x - x_0) = \frac{dx}{dt} = f(x, y) = f(x_0 + u, y_0 + v) \quad (7.5)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}(y - y_0) = \frac{dy}{dt} = g(x, y) = g(x_0 + u, y_0 + v) \quad (7.6)$$

Realizando una aproximación lineal por series de Taylor del sistema anterior, se obtienen las ecuaciones (7.7) y (7.8):

$$f(x_0 + u, y_0 + v) = f(x_0, y_0) + u \frac{\partial f}{\partial x(x_0, y_0)} + v \frac{\partial f}{\partial y(x_0, y_0)} \quad (7.7)$$

$$g(x_0 + u, y_0 + v) = g(x_0, y_0) + u \frac{\partial g}{\partial x(x_0, y_0)} + v \frac{\partial g}{\partial y(x_0, y_0)} \quad (7.8)$$

Y arreglando de forma matricial, la ecuación (7.9) será:

$$\begin{pmatrix} \frac{du}{dt} \\ \frac{dv}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x(x_0, y_0)} & \frac{\partial f}{\partial y(x_0, y_0)} \\ \frac{\partial g}{\partial x(x_0, y_0)} & \frac{\partial g}{\partial y(x_0, y_0)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

Que se puede expresar como la expresión en (7.10):

$$\underline{U}' = \underline{J}_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{U} \quad (7.10)$$

Con la ecuación (7.11), se propone la solución siguiente a la operación matricial (7.10):

$$\underline{U} = e^{\lambda t} \underline{X} \quad (7.11)$$

Sustituyendo (7.11) en la ecuación (7.10):

$$\underline{U}' = e^{\lambda t} \underline{J}_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{X} \quad (7.12)$$

$\underline{J}_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{X}$ se expresa como un problema de valores y vectores propios, siendo λ el valor propio y \underline{X} el vector característico. Este problema se puede expresar como la ecuación (7.13):

$$\underline{J}_{(x_0, y_0)} \cdot \underline{X} = \lambda \underline{X} \quad (7.13)$$

Y su solución se obtiene al descartar la solución trivial (7.14):

$$\det(\underline{J}_{(x_0, y_0)} - \lambda \underline{I}) = 0 \quad (7.14)$$

Sustituyendo (7.13) en (7.12):

$$\underline{U}' = \lambda e^{\lambda t} \underline{X} \quad (7.15)$$

La ecuación (7.15) es la derivada de la solución propuesta (7.11), por lo que esta solución propuesta es una solución al sistema de ecuaciones. La solución al sistema es la correspondiente a la ecuación (7.16):

$$\underline{U} = \sum_{n=1}^n C_n e^{\lambda_n t} \underline{X}_n \quad (7.16)$$

El coeficiente de rigidez que se observa en la ecuación (7.17), es la relación entre el valor propio máximo λ_{\max} y el valor propio mínimo λ_{\min} :

$$k = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \quad (7.17)$$

Si el coeficiente tiene un valor mayor o igual a 10^3 , el sistema de ecuaciones presentará un problema de rigidez.

7.2. Propiedades Físicas

Tabla 7.1 Propiedades Físicas

Propiedad	Unidades	Valor	Referencia
M_{WM}	g mol ⁻¹	100.12	[5]
ρ_m	g L ⁻¹	$0.973 - 1.164 \times 10^{-3}(T - 273.15) \times 10^3$	
ρ_p	g L ⁻¹	1200	[5]
T_g	°C	114	[14]
Cp	J g ⁻¹ K ⁻¹	1.674	[40]
Cp _j	J g ⁻¹ K ⁻¹	4.297	
ΔH_r	J mol ⁻¹	-58.19 x 10 ³	[40]
U	J min ⁻¹ dm ⁻² K ⁻¹	170.3389	
D	dm	0.5666	

7.3. Constantes Cinéticas

Tabla 7.2 Constantes Cinéticas

Constante	Unidades	Valor	Referencia
k_d	min ⁻¹	$6.32 \times 10^{16} e^{\frac{-30600}{RT}}$	
k_p^0	dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹	$2.95 \times 10^7 e^{\frac{-4353}{RT}}$	[14]
k_t^0	dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹	$5.88 \times 10^9 e^{\frac{-701}{RT}}$	[14]
$\frac{1}{k_p}$	dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹	$\frac{1}{k_p^0} + \theta_p \frac{\lambda_0}{\exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A + B\phi_m}\right]}$	[14]
$\frac{1}{k_t}$	dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹	$\frac{1}{k_t^0} + \theta_t \frac{\lambda_0}{\exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A + B\phi_m}\right]}$	[14]
k_{tc}	dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹	$k_t - k_{td}$	
k_{td}	dm ³ mol ⁻¹ min ⁻¹	$\frac{k_t}{1 + 3.956 \times 10^{-4} e^{\frac{4090}{RT}}}$	
θ_p	min	$5.4814 \times 10^{-16} e^{\frac{13982}{T}}$	[14]
θ_t	min	$1.1353 \times 10^{-22} e^{\frac{17420}{T} - I_0}$	[14]

8 Bibliografía

1. Hernández F. D. (2014). Diseño Óptimo del Proceso de Producción PMMA Grado Inyección. Tesis. Facultad de Química. UNAM, p. 5.
2. Uppal A. & Ray W. H. (1974). On the Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactors. *Chemical Engineering Science*, 29, pp. 967-985.
3. Lynn S. & Huff J. E. (1971). Polymerization in a Tubular Reactor. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 17, p. 475.
4. Wallis J. P. A., Ritter R. A. & Andre H. (1975). Continuous production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part II. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 21, pp. 686-691.
5. Fan S., Gretton-Watson S. P., Steinke J. H.G. & Alpay E. (2003). Polymerization of methyl methacrylate in a pilot-scale tubular reactor: modelling and experimental studies. *Chemical Engineering Science*, 58, pp. 2479-2490.
6. Newman E. B. (1970). *Polymer reactor engineering*. En McGreavy C. (Ed.), *Polymerization reactor design*, (p. 137). New York: VCH.
7. Martin J. R., Johnson J. F. & Cooper A. R. (1972). Mechanical properties of polymers: the influence of molecular weight and molecular weight distribution. *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry*, C8, p. 57.
8. Nunes R. W., Martin J. R. & Johnson J. F. (1982). Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties. *Polymer Engineering Science*, 22, p. 205.
9. Valsamis L. & Biesenberger J. A. (1976). Continuous Bulk Polymerization in Tubes. *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series 160.*, 72, p. 18.
10. Stolin A. M., Merzhanov A. G. & Malkin A. Ya. (1979). Non-isothermal phenomena in polymer engineering and science: A review. Part I: Non-isothermal polymerization. *Polymer Engineering & Science*, 19, p. 1065.
11. Platzer N. (1970). Design of continuous and batch polymerization process. *Industrial and Engineering Chemistry*, 62, pp. 6-20.
12. Kiparissides C. (1996). Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. *Chemical Engineering Science*, 51(10), pp. 1637 - 1659.
13. Zhu S. & Hamielec A. (2012). 4.32 - *Polymerization kinetic modeling and macromolecular reaction engineering*. En Matyjaszewski K. y Möller M. (Eds.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (pp. 779 – 831).
14. Chiu W. Y., Carrat G.M. & Soong D. S. (1983). A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. *Macromolecules*, 16, p. 348.
15. Biesenberger J. A. & Capinpin R. (1974). A study of chain addition polymerization with temperature variations (I). Thermal drift and its effects on polymer properties. *Polymer Engineering & Science*, 14, p. 737.
16. Baillagou P. E. & Soong D. S. (1985). Major factors contributing to the nonlinear kinetics of free-radical polymerization. *Chemical Engineering Science*, 40, p. 81.
17. Edgar T. F., Himmelblau D. M. & L. S. Lasdon. (2001). *Optimization of chemical processes* (pp. 157-158). New York: McGraw-Hill.
18. Conasa J. A. (2011). *Presentación Sistemas Ecuaciones No lineales*. Enero 10, 2016. Sitio web:

http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/16816/1/PRESENTACION_SISTEMAS_ECUACIONES_NO_LINEALES.pdf

19. Conde C. & Shiavi E. *Métodos numéricos de resolución de Ecuaciones No Lineales*. Enero 10, 2016, de Universidad Politécnica de Madrid Sitio web: http://ocw.upm.es/matematica-aplicada/programacion-y-metodos-numericos/contenidos/TEMA_8/Apuntes/EcsNoLin.pdf
20. Facultad Regional San Nicholas. *Ecuaciones Rígidas*. Marzo 22, 2014, de Universidad Tecnológica Nacional de Argentina. Sitios web: http://www.frsn.utn.edu.ar/gie/an/mnedo/36_rigidas.html
http://www.frsn.utn.edu.ar/gie/an/mnedo/35_multipasos.html
21. Takamatsu T., Shioya S. & Okada Y. (1988). Molecular weight distribution control in a batch polymerization reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27, p. 93.
22. Kuhn H. W. & Tucker, A. W. (1951). *Proceedings of 2nd Berkeley Symposium, Nonlinear programming*. Berkeley: University of California Press.
23. Karjust K., Küttner R., Pohlak M. & Majak J. (2010). Multi-criteria optimization of large composite parts. *Composite Structures*, 92, p. 2146
24. Alonso A. A., Banga R. J., Sendin H. J.O. & Otero-Muras I. (2006). Improved Optimization Methods for the Multiobjective Design of Bioprocesses. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, pp. 8594-8603.
25. Weuster-Botz D., Darias N. T., Franco-Lara E., Link H. & Vera J. (2008). Multi-objective steady state optimization of biochemical reaction networks using a constrained generic algorithm. *Computers & Chemical Engineering*, 32, pp. 1707-1713.
26. Sun G., Li G, Gong Z., Cui X., Yang X. & Li Q. (2010). Multi-objective robust optimization method for drawbead design in sheet metal forming. *Materials & Design*, 31, p. 1917.
27. Gupta S. K. & Garg S. (1999). Multiobjective optimization of a free radical bulk polymerization reactor using genetic algorithm. *Macromolecular Theory and Simulations* 8, pp. 46-53.
28. Zhou F., Gupta S. K. & Ray A. K. (2001). Multiobjective optimization of the continuous casting process for poly (methyl methacrylate) using adapted generic algorithm. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, p. 1439-1458.
29. Rangaiah G. P. (2009). *Multi-Objective Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering*, World Scientific.
30. Das I. & Dennis J. (1998). Normal-Boundary Intersection: A new method for generating the Pareto surface in nonlinear multicriteria optimization problems. *Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM) Journal on Optimization*. 8(3), p. 631.
31. Arora J. S. & Marler R. T. (2004). Survey of multi-objective optimization methods for engineering. *Structural and Multidisciplinary Optimization*. 26, pp. 369-395.
32. Zavala V. M. & Flores-Tlacuahuac A. (2012). Stability of multiobjective predictive control: A utopia-tracking approach. *Automatica*, 48(10), p. 2627.
33. Yang J. B., Liu G. P., Whidborne J. F. (2003). *Multiobjective Optimization and Control*, International Journal of Adaptive Control and Signal Processing. New York: John Wiley and Sons, Ltd.
34. Collette Y. (2003). *Multiobjective Optimization: Principles and Case Studies*. Decision Engineering. New York: Springer, Berlin.

35. Das I. & Dennis J. E. (1997). A closer look at drawbacks of minimizing weighted sums of objectives for Pareto set generation in multicriteria optimization problems. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 14(1), p. 63.
36. Haimes, Y. Y., Lasdon L. S. & Wismer D. A. (1971). On a bicriterion formulation of the problems of integrated system identification and system optimization. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, SMC-1, pp. 296-297.
37. Baillagou P. E. & Soong D. S. (1985). Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate at High Temperatures. *Polymer Engineering and Science*, 25, No. 4., pp. 232-244.
38. Hukkanen E., VanAntwerp J. & Braatz R. (2007) *Identification and control of polymerization reactors*. En Sánchez Peña R., Cayuela V. y Casín J., (Eds.), Identification and Control, Springer London, pp. 3-41.
39. Baillagou P. E. & Soong D. S. (1985). Molecular Weight Distribution of Products of Free Radical Nonisothermal Polymerization with Gel Effect. Simulation for Polymerization of Poly (Methyl Methacrylate). *Chemical Engineering Science*, 40(1), pp. 87-104.
40. Rivera Toledo M. & Flores Tlacuahuac A. (2013). A Multiobjective dynamic optimization approach for a methyl-methacrylate plastic sheet reactor. *Macromolecular Reaction Engineering*, 8, pp. 358-373.