



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELADO MATEMÁTICO Y OPTIMIZACIÓN DINÁMICA PARA LA
PRODUCCIÓN DE PAN (POLIACRILONITRÍLO)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Ehécatl Antonio del Río Chanona



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Landeros Valdapeña**

VOCAL: **Profesor: Juan Carlos Jiménez Bedolla**

SECRETARIO: **Profesor: Martín Rivera Toledo**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Juan Pablo Aguayo**

2° SUPLENTE: **Profesor: Ileana Rodríguez Castañeda**

ESTA TESIS FUE DESARROLLADA EN:

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Dr. Martín Rivera Toledo

Asesor de Tesis

EHÉCATL ANTONIO DEL RÍO CHANONA

SUSTENTANTE

Índice	
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo I: Antecedentes	4
El modelo de un reactor polimérico	7
Capítulo II: Definición del problema de estudio	10
Fibras acrílicas	10
Polimerización de acrilonitrilo	12
Problemas selectos en ingeniería de reactores poliméricos	13
Caso de Estudio	16
Mecanismo de Reacción	18
Modelo de reacción	20
Capítulo III: Fundamentos matemáticos	28
Principio de optimalidad de Bellman	28
Principio máximo de Pontryagin	31
Algoritmo gradiente reducido generalizado	33
Enfoque secuencial	35
Enfoque simultáneo	35
Problemas de rigidez	37
El método de líneas	39
Método de cuadratura Gaussiana	40
Método de Adams-Moulton	41
Capítulo IV: Simulación y optimización	43
Modelo de simulación	43
Optimización	44
Capítulo V: Resultados	49
Resultados	49

Análisis de Resultados	52
Capítulo VI: Conclusiones	57
Anexo	60
Colocación Ortogonal sobre elementos finitos	60
Código de programación en MATLAB	66

Índice de Figuras

- Figura 1 .** Proceso molecular involucrado en la terminación de una polimerización en radicales libres. Radicales crecientes son atraídos por la difusión traslacional, y las cadenas son orientadas por difusión segmental para facilitar la reacción 21
- Figura 2.** Representación esquemática del principio de optimalidad de Bellman. "Si hay una trayectoria optima de A hacia C, entonces cada trayectoria parcial de B hacia C también es óptima." 28
- Figura 3.** Algoritmo de programación con instrucciones en MATLAB. .. 45
- Figura 4.** Rutina de optimización con instrucciones en MATLAB. 46
- Figura 5.** Esta figura muestra el perfil de concentración, viscosidad y peso molecular que presentan ambos monómeros y el polímero respectivamente. Las concentraciones en la distancia cero son los flujos de alimentación. 50
- Figura 6.** Esta figura muestra el perfil de concentración, viscosidad y peso molecular que presentan ambos monómeros y el polímero respectivamente. Los flujos de alimentación son 37.56 kg/h para M1 y 3.4 kg/h para M2..... 50
- Figura 7.** Esta figura muestra el perfil de concentración, viscosidad y peso molecular que presentan ambos monómeros y el polímero respectivamente. Los flujos de alimentación son 30.56 kg/h para M1 y 3.8 kg/h para M2..... 51
- Figura 8.** Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el óptimo manipulando ambos monómeros por medio de la función objetivo. 53
- Figura 9.** Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el óptimo manipulando ambos monómeros por medio de la función objetivo en sentido contrario a la Figura 8. 54

Figura 10. Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el óptimo con el monómero dos constante y manipulando el monómero uno por medio de la función objetivo.	55
Figura 11. Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el monómero dos por medio de la función objetivo.	56
Figura 12. Representación esquemática de la discretización del método de colocación ortogonal sobre elementos finitos.	60
Figura 13. Función convexa en un intervalo $[x,y]$	2

Nomenclatura	Significado	Dimensión
Ap, At	Constantes de Arrhenius	
At	Sección del reactor	
C.F.	Condiciones finales	
C.I.	Condiciones iniciales	
c11,c12,c21, c22,c31,c32	Constantes empíricas usadas para describir el efecto gel	
C _{ifo}	Flujo másico en la alimentación del componente i	kg/h
C _{io}	Concentración inicial	kg/m ³
F	Flujo másico	kg/h
Fi(x)	Flujo molar de la especie i en la posición x	
fmincon	Rutina de optimización presente en el programa de MATLAB	
gt11, gt22, gp11, gp22	Ecuaciones empíricas que describen el efecto gel, por medio de ajuste de un Función Hamiltoniano	
H		
I	Iniciador, Persulfato de amonio	kg/h
kd	Coefficiente de rapidez de reacción de reacción	kg/h
kp	Coefficiente de rapidez de reacción de reacción	kg/h
kt	Coefficiente de rapidez de reacción de reacción	kg/h
kt11, kt22, kp11, kp22, kt12, kp12	Ecuaciones que describen a los coeficientes de rapidez de reacción	
M ₁	Acrilonitrilo	
M ₂	Acetato de vinilo	
M _i	Monómero de la especie i	
M _{i,j}	M _{i,j} : Polímero "muerto" con i unidades de monómero M1 y j unidades de monómero M2	
MW _i	Peso molecular de la especie i	g/mol
Po	Variable relacionada con el cambio de concentraciones iniciales de los copolímeros a cada tiempo	
Q	Flujo volumétrico	m ³ /h
Q, PP	Variable Muda	
R	Radical iniciador primario	
Re	Componente real	
R _i	Rapidez de reacción	kg/h
S	Solvente, Dimetilfulfonamida	
t	Tiempo	t
tspan	Tiempo de transición entre estados	

$u(t)$	Vector de perfiles de control	
V	Volumen	m^3
$x(t)$	Vector de perfiles para los estados	
x_1	Variable que relaciona la cantidad de componente uno con respecto al resto de la solución a cada tiempo	
x_2	Variable que relaciona la cantidad de componente dos con respecto al resto de la solución a cada tiempo	
X_{ij}	Elemento X, en tiempo i y posición j	
X_{ijk}	Elemento X, en el elemento finito i, punto de colocación j y posición k	
x_{Po}	Variable que relaciona el cambio de los componentes uno y dos con respecto al resto de la solución a cada tiempo	
x_S	Variable que relaciona la cantidad de solvente con respecto al resto de la solución a cada tiempo	
x_T	Variable que relaciona el crecimiento de la reacción por medio de factores empíricos	
$y^0 = [M_{1f}, M_{2f}]^0$	Estimados iniciales de los flujos en alimentación de monómero uno y dos	
z	Distancia	m
ζ	Función de Bellman	
ϑ	Componente de la función objetivo evaluado en las condiciones finales	
λ_i	Eigenvalor de la matriz i	
ρ	Densidad	kg/m^3
Φ	Criterio de optimización	
ϕ	Criterio de optimización	
φ	Criterio de optimización	
ω_i	Coefficiente estequiométrico	
x_{M1}^i, x_{M2}^i	Concentraciones de salida de monómeros uno y dos a cada tiempo	
x_{M1}^d, x_{M2}^d	Concentraciones deseadas de salida	
$P'_{n,m}$	Concentración de radical polimérico "vivo" con n unidades de M_1 y m unidades de M_2 y con terminación M_1 .	
$Q'_{n,m}$	Concentración de radical polimérico "vivo" con n unidades de M_1 y m unidades de M_2 y con terminación M_2	

Abreviaturas

PAN	Poliacrilonitrilo
LP	Programación lineal
NLP	Programación no lineal
MILP	Programación lineal entera mixta
MINLP	Programación no lineal entera mixta
PFR	Reactor Tubular

Resumen:

En este trabajo se presentan los resultados para la optimización dinámica del proceso de producción de PAN (poliacrilonitrilo), con el fin de determinar las políticas óptimas de operación para el proceso de transición entre dos estados de producción. Para describir el proceso cinético utilizamos el modelo matemático de Vallecillo (S.V. Vallecillo-Gómez, 2011), en él se modela un reactor continuo de tanque agitado con mezcla perfecta, implementamos este modelo para un reactor tubular de manera que se obtenga una mayor conversión. El modelo matemático está descrito por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales, que presenta rigidez (Petzold, 1983). Transformamos este sistema en uno de ecuaciones diferenciales ordinarias por el método de líneas, que, posteriormente, resolvimos por el método de Adams-Moulton y Bashford para superar el problema de rigidez. Una vez resuelto el modelo que describe al sistema proseguimos a la optimización del mismo. Por medio de la rutina *fmincon* de MATLAB, que implementa gradiente reducido generalizado para la búsqueda del mínimo y satisface las condiciones de optimalidad del principio máximo de Pontriagyn, se encontró el óptimo para la operación del proceso de producción de PAN.

Introducción:

La Optimización de procesos se ha convertido en un área de suma importancia en la ingeniería de procesos. Ha evolucionado de ser una simple metodología de interés académico y se ha convertido en una tecnología de alto impacto en la industria.

Los problemas de optimización pueden ser clasificados en dos rubros, (esta clasificación es independiente del método de solución) continuos o discretos. Dentro de los problemas continuos se encuentran la programación lineal (LP) y programación no lineal (NLP). En este último rubro es importante resaltar si se trata de un problema convexo o no convexo, dado que el segundo da lugar a múltiples óptimos locales. Una función convexa es aquella definida sobre un conjunto convexo que para cualesquiera dos puntos x e y en su dominio y t en $[0,1]$, se cumple $f(tx + (1 - t)y) \leq tf(x) + (1 - t)f(y)$.

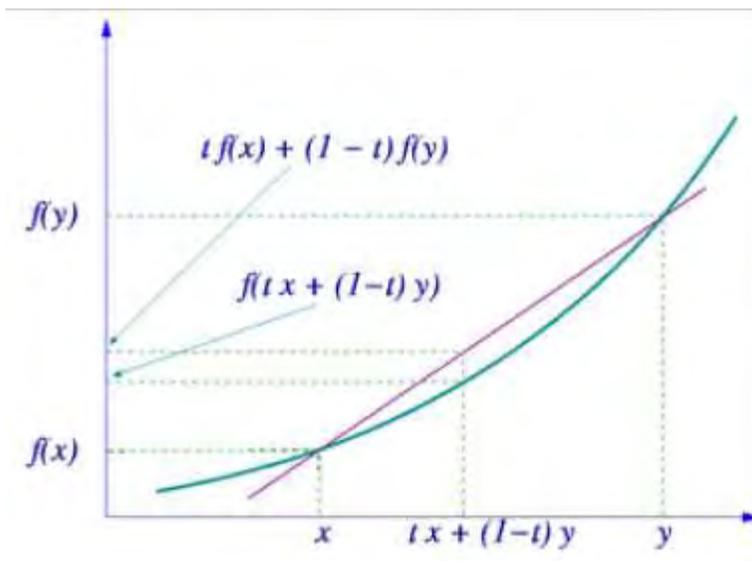


Figura 13. Función convexa en un intervalo $[x,y]$

Por su parte los problemas discretos se clasifican en programación lineal entera mixta (MILP) y programación no lineal entera mixta (MINLP). En este caso los problemas de MINLP dan lugar a problemas específicos, sin embargo la mayor distinción al igual que el caso continuo es la naturaleza del problema, si es convexo o no convexo.

La programación matemática y, en general la optimización, han encontrado aplicación extensiva en ingeniería de procesos, la mayor razón para ellos es que en estos problemas existen soluciones múltiples, y por lo tanto, a menudo no es fácil encontrar la solución óptima. Sin embargo hoy en día la magnitud de empresas multinacionales, e incluso nacionales es tal que una solución subóptima con respecto a una óptima se traduce en grandes pérdidas económicas. En otras palabras la optimización aplicada a procesos se ha convertido en una tecnología de suma importancia para empresas de alta competitividad.

Por lo general diferentes áreas de la ingeniería, tienden a generar diferentes tipos de problemas de optimización. El área de diseño de procesos casi siempre se asocia con problemas de tipo programación no lineal (NLP) y programación no lineal mixta entera (MINLP), por el otro lado problemas de planeación y logística tiende a dar problemas de tipo programación lineal (LP) y programación lineal mixta entera (MILP). La razón de esto es que los problemas de diseño tienden a depender en mayor medida en las predicciones en las propiedades físicas dentro de los modelos de procesos, que no son lineales, mientras que en los problemas de logística y planeación las predicciones físicas tienden a ser menos importante, ya que la mayoría de las operaciones se describen a través de los requisitos de tiempo y actividades.

La investigación en la formulación, solución y análisis en optimización ha crecido enormemente en los últimos 35 años (Grossmann, 2003). Aun cuando la optimización matemática era un tema ya desarrollado para 1980, la optimización en los problemas de ingeniería más allá de la programación lineal era vista a menudo como una novedad curiosa sin muchos beneficios. Sin embargo, esta perspectiva cambió drásticamente a partir de los procesadores de cálculo, los que permitieron abordar problemas de optimización de mayor dimensión resultantes de problemas reales de ingeniería. Hoy en día las aplicaciones de optimización son esenciales en todas las áreas de ingeniería de procesos, incluyendo el diseño, control, estimación, logística y planeación.

La optimización dinámica, de la trayectoria entre dos estados de producción de poliacrilonitrilo (PAN), es descrita por un modelo matemático representado por medio de ecuaciones diferenciales parciales acopladas que presentan rigidez. Además, este proceso tiene una gran diversidad de aplicaciones industriales dependiendo de las variables de decisión. Todo esto resulta en un complejo problema de optimización dinámica, con una aplicación real en la industria, por esto se eligió este proceso como caso de estudio.

Para resolver estos problemas matemáticos se usó MATLAB. Se usó este programa debido a su flexibilidad para resolver problemas del área de ingeniería. MATLAB permite trabajar los modelos de manera modular (por funciones, rutinas u objetos), los cuales pueden interactuar con **diversos paquetes de herramientas "toolboxes" de optimización, control, estadística, etc.** Otra gran ventaja es que las rutinas de MATLAB son **"open-source" de manera que podemos modificar algunas** aplicaciones para mejorar o acoplar a nuestros intereses. Estas son algunas de las ventajas que se consideraron y por las que se usó MATLAB.

Capítulo I: Antecedentes

La manufactura de polímeros sintéticos es una actividad muy importante en la industria química hoy en día. Los copolímeros proveen características únicas en cuanto a propiedades físicas y químicas (maleabilidad, elasticidad, resistencia a agentes químicos, etc), que pueden ser muy atractivas para el usuario. Los negocios e industrias relacionadas con homopolímeros han madurado, de manera que la calidad del producto se ha vuelto de gran importancia. El incremento en la competencia económica y énfasis en la calidad del producto han hecho que muchos de los métodos clásicos para el control y producción de polímeros sean inadecuados por su ineficiencia. Como consecuencia actualmente existe suficiente incentivo económico para desarrollar políticas de operación en tiempo real para la producción de polímeros con las propiedades moleculares deseadas. Esto ha favorecido que las políticas de control, mediante un monitoreo constante del proceso analizando el producto en el laboratorio, se modifique de forma constante cambiando las condiciones y requerimientos del sistema.

Anteriormente era difícil controlar los procesos poliméricos y aún más obtener producto con características específicas. Debido a mejoras en los equipos de control y avances en teoría del control hoy en día existen herramientas para resolver estos problemas. Distintos tipos de polímeros se producen con mecanismos de reacción completamente diferentes unos de otros, como resultado tenemos una gran cantidad de procesos de control tanto importantes en su aplicación como complejos. Normalmente las propiedades de los polímeros se asocian a ecuaciones obtenidas a partir de datos empíricos. Uno de los métodos más

importantes para la producción de estos productos es la polimerización en solución vía radicales libres.

La configuración de un reactor, las propiedades del monómero y las condiciones de operación, determinarán las propiedades del polímero. Determinar estas propiedades se visualiza fácilmente como un problema de optimización el cual tiene como función objetivo obtener las mejores propiedades moleculares.

En general se busca que los reactores trabajen en estado estacionario, pero en ocasiones se requiere cambiar a políticas de operación y trabajar en estado dinámico. Podemos clasificar los problemas de optimización en reactores poliméricos como problemas estáticos y dinámicos. Los primeros se refieren a la búsqueda de un óptimo donde las variables de control son independientes del tiempo. Los problemas de tipo dinámico son aquellos donde se determinan las políticas de control para conseguir una trayectoria óptima, de manera que se pueda llevar un reactor polimérico de un estado inicial a un estado deseado. Los elementos clave para resolver un problema de optimización son los siguientes:

- Un modelo matemático que represente de manera apropiada el proceso
- Una selección conveniente de variables de control
- Una función objetivo
- Un método numérico adecuado para resolver el problema de optimización

Si estos elementos son correctamente definidos y existe un óptimo el problema de optimización podrá resolverse sin mayores dificultades. Pasamos a describir estos elementos.

El modelo de un reactor polimérico

El primer paso para una buena optimización en un reactor polimérico es el desarrollo de un modelo matemático que describa de manera adecuada las variables de estado en términos de las variables manipuladas.

Selección de variables de control

Las propiedades moleculares de un polímero dependerán de un número de variables de control (variables manipuladas) las cuales pueden ser clasificadas en:

Variables de reacción, entre ellas la temperatura de polimerización, presión, concentración y flujo de monómeros.

Variables del iniciador, como número y tipo de iniciadores, presión, concentraciones y flujos de alimentación.

Variables de solvente, entre las cuales podrían estar número y tipo de solventes involucrados, concentraciones, flujos, etc.

Variables de transferencia de calor, incluyendo corrientes de alimentación de calor, temperatura de servicios, área de transferencia de calor, entre otras.

Existen varios otros tipos de variables de control dependiendo de la naturaleza del proceso, podrían estar involucrados el pH de la reacción, distribuciones de alimentación, concentraciones de agentes diferentes a los mencionados, por esto mismo normalmente el número de posibles

variables manipuladas es muy elevado. Al final la selección de las variables de control dependerá del diseño específico del reactor polimérico, su operación, la sensibilidad del proceso a las diferentes variables manipulables y los objetivos de la optimización.

Definición de la función objetivo

Por lo general se usa una única función escalar como la función objetivo, que combina todos los términos relacionados con el desempeño deseado, multiplicados por sus factores de peso. Sin embargo, el combinar varios términos en una misma función no siempre es fácil, en el sentido en que algunas variables estáticas pueden actuar en contra de las variables manipuladas. En general los objetivos a optimizar corresponden a una de las siguientes categorías:

- Especificaciones en propiedades mecánicas (generalmente se relacionan con el peso molecular)
- Seguridad
- Restricciones ambientales
- Objetivos económicos

Calculando las políticas óptimas de control

La solución más común a un problema de optimización se obtiene por medio de un método numérico de minimización de la función objetivo. El enfoque más conveniente para resolver este tipo de problemas es el principio máximo, o por medio de programación no lineal. En un problema multivariable (como lo son los problemas de optimización) la solución de un sistema de ecuaciones da como resultado una trayectoria óptima, tomando como premisa que el modelo determinístico es bueno.

En el capítulo siguiente abundaremos en el contexto, propiedades e importancia de nuestro producto objetivo, asimismo explicaremos de manera detallada nuestro caso de estudio.

Capítulo II: Definición del problema de estudio

Fibras acrílicas

La primera síntesis de acrilonitrilo y poliacrilonitrilo se realizó en 1894. Este polímero recibió poca atención durante los primeros años de descubrimiento. Fue hasta poco antes de la segunda guerra mundial cuando se le empezó a encontrar un verdadero uso. Sin embargo aun entonces los polímeros de acrilonitrilo estaban enfocados en la producción de caucho sintético.

Du Pont introdujo la primera fibra sintética, con el nombre Orlon en 1944 (Levin, 1975). Poco después Chemstrand (ahora Monsanto Fibers and Intermediates Co.) introdujeron acrílico de acrilán, y otras empresas empezaron a desarrollar fibras sintéticas de diferentes tipos. De esta forma, empezó la competencia por desarrollar fibras con características específicas, cierta elasticidad, durabilidad, menor inflamabilidad, etc. Durante los 1950s al menos 18 compañías introdujeron productos de fibra acrílica al mercado. Para 1960 la producción mundial anual de fibras poliméricas había alcanzado los 100 millones de kilogramos. Una vez que los procesos básicos fueron mejorados las fibras sintéticas se convirtieron en los principales competidores del mercado de fibras de lana. Durante los años 1970s disminuyó la producción de fibras poliméricas, debido a la maduración del mercado de lana y a la invención de nuevas fibras como el nylon, sin embargo las fibras acrílicas conservaron gran parte del mercado, y se expandieron en otros mercados como remplazo para fibras de asbesto, precursoras de fibras de carbono, fibras conductoras de electricidad, entre otras. El uso

generalizado de estas fibras se debe a sus propiedades físicas y químicas, y serán descritas a continuación.

Propiedades físicas

Las fibras acrílicas son vendidas como productos de primera necesidad en EUA y con un pequeño mercado en Europa y Japón. En general las propiedades físicas de esta fibra son parecidas a otras fibras sintéticas y naturales, por lo que se pueden usar con el mismo fin, sin embargo junto con las de nylon destacan por ser las más ligeras del mercado.

Las propiedades elásticas de este tipo de fibras se pueden caracterizar como similares a las fibras lanosas, con gran capacidad de elongación y recuperación elástica. Por el otro lado, el algodón es deficiente en este aspecto, ya que tiene una capacidad de recuperación elástica mucho menor. La fuerza de tensión de las fibras acrílicas, aunque poco menos que muchas fibras sintéticas, es parecida a la del algodón y mayor a la de la lana. Esta combinación hace el producto muy atractivo para una amplia gama de mercados. De esta manera la elasticidad, ligereza y tensión son las propiedades físicas que hacen atractivas a las fibras acrílicas. Ahora veamos sus propiedades químicas.

Propiedades Químicas

Entre las propiedades sobresalientes de las fibras acrílicas se encuentra su gran resistencia a la luz solar, degradándose ocho veces menos que las fibras de olefina, cinco veces menos que algodón o lana y casi cuatro veces más que el nylon. De esta manera las fibras de acrílico son particularmente atractivas para cualquier aplicación al aire libre.

Las fibras acrílicas también presentan gran resistencias a todos los agentes biológicos, y a la mayoría de los agentes químicos. Estas fibras son solo atacadas por solventes orgánicos muy polares y en altas

concentraciones. Por otro lado, las fibras acrílicas presentan mucho mayor resistencia a los ácidos que a las bases. Por ejemplo, son estables hasta 24 h a 100°C en una solución de ácido sulfúrico al 50%, estas mismas fibras comienzan a degradarse con menos de una concentración del 0.5% en presencia de hidróxido de sodio en el mismo tiempo de exposición a alta temperatura.

Las propiedades químicas de las fibras acrílicas se originan en su estructura, y la manera en la que está se enlaza. Los enlaces dipolo formados entre los grupos de nitrilos deben romperse antes de que se pueda atacar químicamente la estructura. Además las fuerzas repulsivas entre los nitrilos adyacentes crean que la entropía ganada cuando los enlaces entre cadenas adyacentes se rompen sea muy pequeña. Por esto es que se necesitan temperaturas relativamente altas antes de poder disolver o fundir estos compuestos. Como vemos las fibras acrílicas tienen una gran cantidad de usos.

A continuación se describirá el proceso de polimerización.

Polimerización de acrilonitrilo

Todas las fibras acrílicas son hechas a partir de acrilonitrilo combinado con al menos otro monómero, excepto en aplicaciones industriales, donde la resistencia a agentes químicos es de suma importancia. Los comonomeros más usados son los comonomeros neutrales, como el acrilato de metilo, acetato de vinilo, entre otros, con el objetivo de aumentar la solubilidad del polímero. Existen diferentes maneras de llevar a cabo la polimerización en la práctica, una de las más comunes, y en la que se basó este trabajo es la polimerización en solución, que se describe a continuación.

Polimerización en solución

La Polimerización en solución es ampliamente utilizada en la industria de fibras acrílicas. La reacción se lleva a cabo en un medio homogéneo usando un solvente para el polímero. El solvente adecuado puede ser un compuesto orgánico altamente polar, o una sal acuosa en solución.

Los iniciadores termo activables pueden ser usados en la solución de polimerización, sin embargo debido a su largo periodo de activación generalmente solo se usan en reactores por lotes o semi continuos los que normalmente tienen un tiempo de residencia grande.

La ventaja de la polimerización en solución es que la solución del polímero puede ser transformada directamente en un narcótico hilable al remover el monómero sin reaccionar, sin embargo es más difícil obtener un peso molecular alto en el polímero resultante. Los solventes requeridos son comúnmente agentes de transferencia de cadena y terminación de la cadena de manera que la reacción se lleva a cabo de la manera más rápida posible.

A continuación se describirán algunos problemas interesantes en cuanto al área de la ingeniería de reactores poliméricos.

Problemas selectos en ingeniería de reactores poliméricos

El objetivo en polimerización comercial es obtener propiedades consistentes, alta productividad, y una manera de operación segura que dé como resultado la mayor utilidad económica.

Predicción de propiedades de uso final

La calidad del polímero se puede expresar con base en las variables que describen la microestructura del polímero (contribución de pesos moleculares, distribución de composición de los copolímeros, etc),

generando un modelo matemático del proceso de polimerización. Esto debe contener las propiedades morfológicas a nivel macroscópico (como distribución de tamaño de partículas, porosidad, monómero residual, etc.)

Para describir las propiedades finales de interés es necesario desarrollar la relación entre las variables que describen las propiedades del polímero y las propiedades deseadas. Por esto mismo existe la necesidad de desarrollar una mejor manera de relacionar la estructura del polímero con sus propiedades, es decir la relación entre las propiedades fundamentales del polímero y su impacto en las propiedades deseadas para su aplicación. Por el momento podemos decir que no existe un enfoque general para modelar la relación estructura-propiedad. Por supuesto existen ciertas relaciones empíricas para procesos y productos en específico, y en esto se basan muchos de los trabajos y problemas actuales, incluyendo el presente.

Dinámica, control y optimización

La posibilidad de que ocurran fenómenos complejos como oscilaciones continuas, multiplicidad de estados estacionarios o comportamiento caótico, deben ser analizados y, en su caso, predicho mientras tengan un impacto importante en el diseño, operación, y control en reactores poliméricos. A continuación se describen ejemplos de cómo pequeños cambios en flujo y conversión pueden repercutir fuertemente en el producto final.

Brooks (1997) presentó ejemplos de cómo por diferencias al parecer insignificantes en los flujos de alimentación al arrancar un reactor causa comportamientos dinámicos y en estado estacionario sustancialmente diferentes para una emulsión homopolimerizada de estireno y metacrilato de metilo.

Por otro lado, se pueden presentar múltiples estados estacionarios en una polimerización isotérmica en un reactor continuo agitado debido al comportamiento no lineal de la cinética de reacción (efecto Trommdorff), se observa un comportamiento caótico entre otros comportamientos de alta complejidad si no se controla de manera adecuada la reacción.

Los reactores poliméricos brindan ejemplos especialmente interesantes en el desarrollo de técnicas de optimización y control, dado que las variables relacionadas con la productividad (conversión, tiempo de residencia, etc) y las propiedades poliméricas presentan interacciones complejas; pero que son de una aplicación directa a procesos industriales.

Por esto mismo es importante el estudio a profundidad de los métodos de optimización y control en estados dinámicos.

Estos son algunos problemas y retos actuales aun esperando nuevos puntos de vista e ingeniosas soluciones. La aplicación de herramientas de ingeniería en procesos jugará un papel clave en el desarrollo de nuevos procesos y técnicas para hacer productos poliméricos de una manera innovadora, con mayor eficiencia y seguridad. Ahora pasemos a describir el caso de estudio.

Caso de Estudio

La optimización dinámica, de la trayectoria entre dos estados de producción de poliacrilonitrilo (PAN), es un excelente problema para desarrollar en el área de optimización. Esto se debe a que se describe un complejo modelo matemático, fielmente apegado a la realidad, de ecuaciones diferenciales parciales acopladas. Además de presentar otros obstáculos como rigidez desde el punto de vista matemático. A esto cabe añadirle que como mencionamos anteriormente el PAN tiene una gran diversidad de aplicaciones dependiendo de las condiciones en que se produzca.

Las variables más manipuladas durante la producción de este polímero son el peso molecular y la viscosidad (la cual a su vez es función del peso molecular) con el objetivo de obtener diferentes aplicaciones a nivel industrial. Un caso relevante de estudio actualmente es una transición óptima entre dos estados diferentes de producción, teniendo la menor cantidad de merma posible, representando gran disminución en pérdidas económicas.

Nuestro caso de estudio corresponde a la reacción de copolimerización de acrilonitrilo y acetato de vinilo en un reactor tubular, para producir PAN. En este trabajo usamos las ecuaciones del artículo (S.V. Vallecillo-Gómez, 2011), el cual plantea las ecuaciones que describen este mecanismo de reacción con resultados muy apegados a datos experimentales. En este mismo artículo se plantea el proceso de copolimerización de PAN para un reactor continuo agitado a diferencia de nuestro proyecto donde se desea usar un reactor tubular como mejora al proceso. De manera que el modelo se planteó como una secuencia de tanques continuo agitado de volumen diferencial para representar nuestro reactor tubular. Recordemos que la ecuación que

describe a un reactor tubular es equivalente a aquella aproximada a un infinito número de reactores continuo agitado en serie. Cada uno con un volumen diferencial:

$$V = Q * C_{i0} \int_0^z \frac{dz}{R_i(z)} ,$$

de manera diferencial:

$$dV = Q * C_{i0} * \frac{dz}{R_i(z)} ,$$

donde V es el volumen total, Q el flujo volumétrico total, C_{i0} es la concentración inicial, dx representa la distancia diferencial y $R_i(x)$ la velocidad de reacción.

Otra manera de describir nuestro reactor tubular por elemento de volumen es la siguiente:

$$F_i(z) - F_i(z + dz) + At * dz * \omega_i * R_i = 0 ,$$

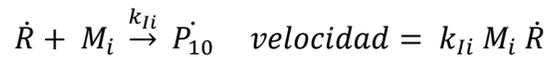
donde x es la posición axial en el reactor, dx el grosor diferencial, el índice i se refiere a las propiedades que presentan a la especial i, $F_i(x)$ representa el flujo molar de la especie i en la posición x, At la sección del reactor, ω_i es el coeficiente estequiométrico y R_i es la velocidad de reacción del componente i.

Esta última ecuación fue utilizada en el modelado de nuestro caso de estudio.

Mecanismo de Reacción

A continuación mencionaremos el mecanismo de reacción que describe la reacción entre acrilonitrilo y acetato de vinilo para formar PAN, la cual comprende tres etapas, iniciación, propagación y terminación (Matyjaszewsku, 1994):

Iniciación:



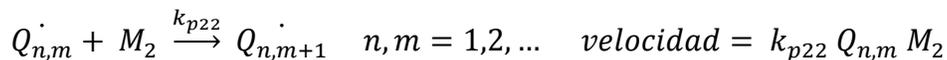
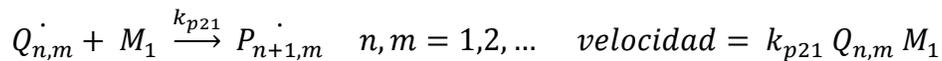
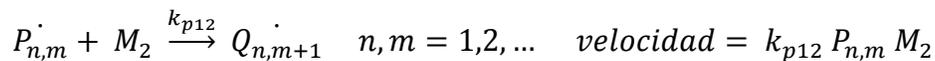
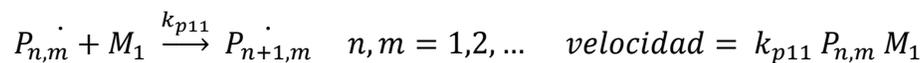
donde:

I = Iniciador

R = Radical iniciador primario

M_i = Monómero i, i = 1, 2 @ 1: acrilonitrilo, 2 : acetato de vinilo

Las ecuaciones cinéticas que describen la propagación de reacción son las siguientes:



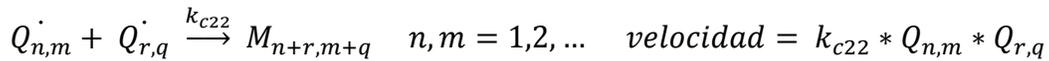
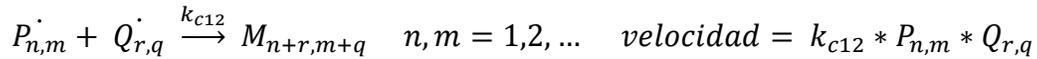
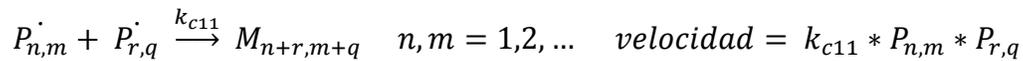
donde:

$P_{n,m}^{\cdot}$: Concentración de radical polimérico "vivo" con n unidades de M_1 y m unidades de M_2 y con terminación M_1 .

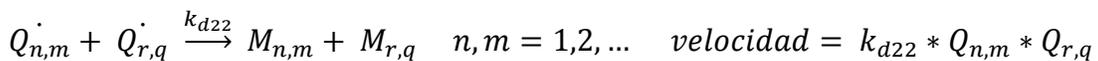
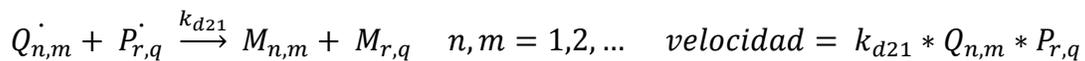
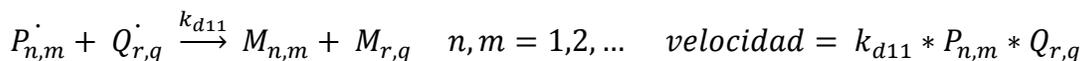
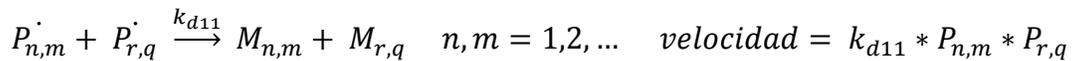
$Q_{n,m}^{\cdot}$: Concentración de radical polimérico "vivo" con n unidades de M_1 y m unidades de M_2 y con terminación M_2 .

Terminación:

Éstas son las ecuaciones de la terminación por combinación:



En la terminación por desproporción en lugar de formarse una cadena polimérica de longitud (n+r, m+q) se forman dos cadenas de longitudes n,m y m,q respectivamente:



Donde:

$M_{i,j}$: Polímero "muerto" con i unidades de monómero M_1 y j unidades de monómero M_2 .

A continuación describiremos detalladamente el modelo de reacción.

Modelo de reacción

En las reacciones poliméricas el proceso de terminación depende mayormente de la temperatura, movilidad de las cadenas poliméricas (controladas por el efecto difusivo), peso molecular y composición del medio. En la Figura 1 se esquematiza la idea principal del proceso de terminación. Inicialmente los radicales poliméricos individuales se encuentran a una distancia mayor al radio promedio molecular. El efecto de difusión traslacional en una mezcla viscosa de polímero-monómero lleva a que un par de radicales se encuentren más juntos entre sí, después de lo cual la difusión segmentaria orienta las cadenas para facilitar la colisión de extremos radicales. Una vez que las moléculas migran a plazo de un diámetro molecular, la reacción de terminación se lleva a cabo.

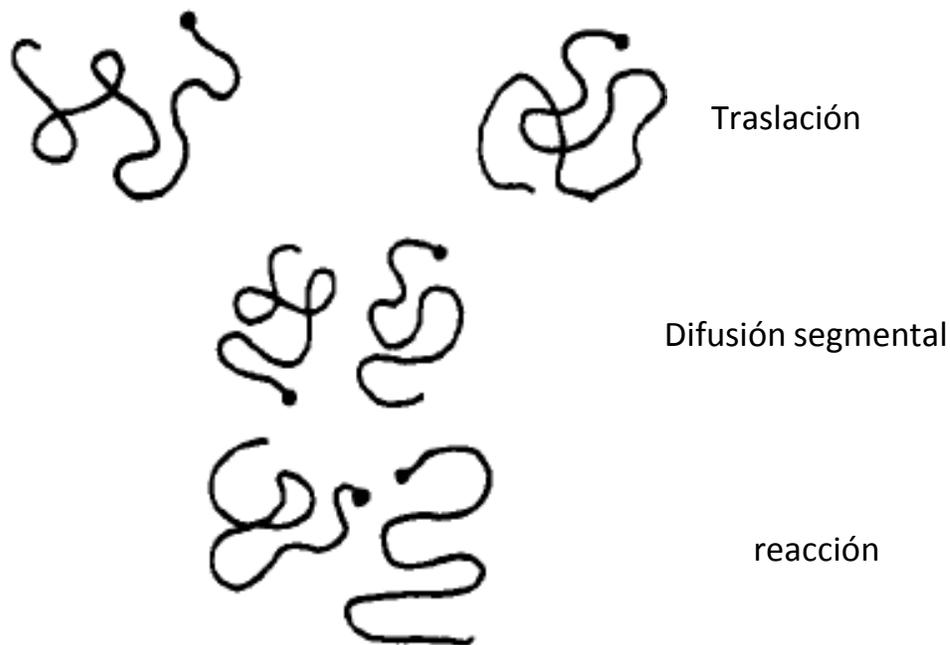


Figura 1 . Proceso molecular involucrado en la terminación de una polimerización en radicales libres. Radicales crecientes son atraídos por la difusión traslacional, y las cadenas son orientadas por difusión segmental para facilitar la reacción.

Uno de los problemas más serios en la mayoría de los procesos de polimerización aditiva, que está presente en el caso de estudio, se asocia a la alta viscosidad del sistema y la consiguiente baja tasa de terminación por el decremento en el efecto difusivo. Esto se conoce como el efecto Trommsdoff o gel (Wen Yen Chiu, 1983). El efecto gel frecuentemente causa que la reacción salga de control, la reacción se retroalimenta provocando un rápido aumento en la tasa global de reacción y de temperatura. Cuando la viscosidad y la temperatura aumentan de manera súbita la reacción se dispara, esto provoca que la movilidad de las cadenas poliméricas se vean fuertemente afectadas, de manera que los monómeros dejen de reaccionar y por causa de la alta viscosidad se lleve a cabo un cambio de fase en la reacción, la solución polimérica se petrifica, obteniendo un producto defectuoso.

Para modelar el sistema de estudio se tomó como referencia el artículo publicado por (S.V. Vallecillo-Gómez, 2011), que describe la copolimerización en solución de radicales libres del sistema acrilonitrilo-acetato de vinilo. También incluye el efecto gel de la reacción usando las correlaciones de (Laurence, 1976) y (Hamielec, 1976).

Las especies químicas reactivas que nuestro proceso considera son acrilonitrilo (M1), acetato de vinilo (M2), dimetilfulfonamida (S) usado como solvente y el iniciador persulfato de amonio (I).

A continuación se muestran las ecuaciones que describen el mecanismo cinético:

Variable relacionada con el cambio de concentraciones iniciales de los copolímeros a cada tiempo.

$$P_0 = M_{10} + M_{20} - \left(M_1 * \frac{Mw_1}{\rho} + M_2 * \frac{Mw_2}{\rho} \right). \quad (R.1)$$

Variable que relaciona la cantidad de componente uno con respecto al resto de la solución a cada tiempo.

$$x_1 = \frac{M_1 * \frac{Mw_1}{\rho}}{M_1 * \frac{Mw_1}{\rho} + M_2 * \frac{Mw_1}{\rho} + S + P_0}, \quad (R.2)$$

Variable que relaciona la cantidad de componente dos con respecto al resto de la solución a cada tiempo.

$$x_2 = \frac{M_2 * \frac{Mw_2}{\rho}}{M_1 * \frac{Mw_1}{\rho} + M_2 * \frac{Mw_2}{\rho} + S + P_0}, \quad (R.3)$$

Variable que relaciona el cambio de los componentes uno y dos con respecto al resto de la solución a cada tiempo.

$$xPo = \frac{Po}{M_1 * \frac{Mw_1}{\rho} + M_2 * \frac{Mw_2}{\rho} + S + Po}, \quad (R.4)$$

Variable que relaciona la cantidad de solvente con respecto al resto de la solución a cada tiempo.

$$xS = \frac{S}{M_1 * \frac{Mw_1}{\rho} + M_2 * \frac{Mw_2}{\rho} + S + Po}, \quad (R.5)$$

Variable que relaciona el crecimiento de la reacción por medio de factores empíricos.

$$xT = \frac{xPo * 0.9764 * 1.17}{xS * 0.9764 + x1 * 0.81 + x2 * 0.956 + xPo * 0.9764 * 1.17}. \quad (R.6)$$

Ecuaciones empíricas que describen el efecto gel, por medio de ajuste de un polinomio.

$$gt_{11} = \exp(c_{11} * xT + c_{21} * xT^2 + c_{31} * xT^3), \quad (R.7)$$

$$gt_{22} = \exp(c_{12} * xT + c_{22} * xT^2 + c_{32} * xT^3), \quad (R.8)$$

$$gp_{11} = 1; gp_{22} = 1.$$

Ecuaciones que describen a los coeficientes de rapidez de reacción.

$$kt_{11} = At_{11} * gt_{11} * \exp\left(\frac{-Et_{11}}{R * T}\right), \quad (R.9)$$

$$kt_{22} = At_{22} * gt_{22} * \exp\left(\frac{-Et_{22}}{R * T}\right), \quad (R.10)$$

$$kp_{11} = Ap_{11} * \frac{gp_{11}}{3600} * \exp\left(\frac{-Ep_{11}}{R * T}\right), \quad (R.11)$$

$$kp_{22} = Ap_{22} * \frac{gp_{22}}{3600} * \exp\left(\frac{-Ep_{22}}{R * T}\right), \quad (R.12)$$

$$kt_{12} = \sqrt{kt_{11} * kt_{22}}, \quad (R.13)$$

$$kp_{12} = \sqrt{kp_{11} * kp_{22}}, \quad (R.14)$$

$$kp_{21} = kp_{12},$$

$$kd = 60 * 6.32 * 10^{16} * \exp\left(\frac{-15.43 * 10^3}{T}\right). \quad (R.15)$$

Coefficientes de reacción,

$$Q = \frac{2 * F * kd}{\sqrt{\left(\frac{kt_{11} * kp_{21} * M_1 \frac{Mw_1}{\rho}}{kp_{12} * M_2 \frac{Mw_2}{\rho}}\right)^2 + \frac{2 * kt_{12} * kp_{21} * M_1 \frac{Mw_1}{\rho}}{kp_{12} * M_2 \frac{Mw_2}{\rho}} + kt_{22}}}, \quad (R.16)$$

$$PP = \frac{kp_{21} * M_1 * \frac{Mw_1}{\rho} * Q}{kp_{12} * M_2 * \frac{Mw_2}{\rho}}. \quad (R.17)$$

Balance de materia para cada componente con respecto a la distancia en nuestro reactor tubular.

$$\frac{dI}{dz} = \left(\frac{I_0 - I * \frac{Mw_I}{\rho}}{tr} - kd * I * \frac{Mw_I}{\rho} \right) \frac{1}{v}, \quad (R.18)$$

$$\frac{dM_1}{dz} = \left(\frac{M_{1i} - M_1 * \frac{Mw_1}{\rho}}{tr} - M_1 * (kp_{11} * PP + kp_{21} * Q) \frac{Mw_1}{\rho} \right) \frac{1}{v} , \quad (R.19)$$

$$\frac{dM_2}{dz} = \left(\frac{M_{2i} - M_2 * \frac{Mw_2}{\rho}}{tr} - M_2 * (kp_{12} * PP + kp_{22} * Q) \frac{Mw_2}{\rho} \right) \frac{1}{v} . \quad (R.20)$$

El modelo presentado es un sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas, el cual si bien no tiene solución analítica también presenta complicaciones para resolverse numéricamente. En el capítulo III se describe a detalle la manera en que este sistema es resuelto.

Capítulo III: Fundamentos Matemáticos

La estructura del problema de optimización dinámica que se resolvió es la siguiente.

Problema de optimización dinámica con un sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas:

$$\varphi[y(t,z)] = \vartheta(x(t_f), t_f) + \int_{z_0}^{z_f} \int_{t_0}^{t_f} F(x(t,z), y(t,z), t) dt dz ,$$

donde $y(t,z)$ representa el vector de perfiles de control, $x(t,z)$ el vector de perfiles de estado, φ el criterio de optimización, ϑ el componente de la función objetivo evaluado en las condiciones finales y $\int_{z_0}^{z_f} \int_{t_0}^{t_f} F dt dz$ representa la componente de la función objetivo evaluada sobre la trayectoria del tiempo y el espacio.

Sujeto a

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v \frac{\partial C_i}{\partial z} = R_i ,$$

$$C.I. \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C_i = C_{i0} ,$$

$$C.F. \quad t > 0, \quad z = 0, \quad C_i = C_{if0} ,$$

donde la ecuación diferencial parcial se refiere al balance de materia y ecuaciones cinéticas, C_i es la concentración de componente i , C_{i0} es la concentración del componente i al tiempo cero y C_{if0} es el flujo en la alimentación del componente i .

Se utilizó el método de líneas para transformar este sistema de ecuaciones diferenciales parciales en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, y el sistema de optimización se redujo a:

$$\Phi[y(t)] = \vartheta(x(tf), tf) + \int_{t_0}^{t_f} F(x(t), y(t), t) dt ,$$

Sujeto a

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = R_{ij} + \frac{v}{\Delta z} (C_{ij+1} - 2C_{ij} + C_{ij-1}), \quad j = 1, 2, \dots, NZ ,$$

$$C.I. \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C_i = C_{i0} ,$$

$$C.F. \quad t > 0, \quad z = 0, \quad C_i = C_{if0} .$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias presenta rigidez, por lo cual se utilizó el método de Adams-Moulton para resolver el sistema y transformarlo finalmente en un problema de programación no lineal (NLP). Sobre este problema se aplicó el algoritmo de gradiente reducido generalizado para encontrar las condiciones óptimas.

En esta sección se describen brevemente las herramientas matemáticas requeridas en el desarrollo de este trabajo.

- Principio de optimalidad de Bellman
- Principio máximo de Pontryagin
- Algoritmo gradiente reducido generalizado
- Enfoque secuencial
- Enfoque simultáneo
- Problemas de rigidez
- Método de líneas
- Método de diferencias finitas
- Métodos de cuadratura

- Método de Adams-Moulton

Modelos de optimización:

Principio de optimalidad de Bellman

“Si hay una trayectoria óptima de A hacia C, entonces cada trayectoria parcial de B hacia C también es óptima.” En otras palabras este principio dice que si una trayectoria es óptima, cualquier segmento dentro de esta trayectoria también lo es.

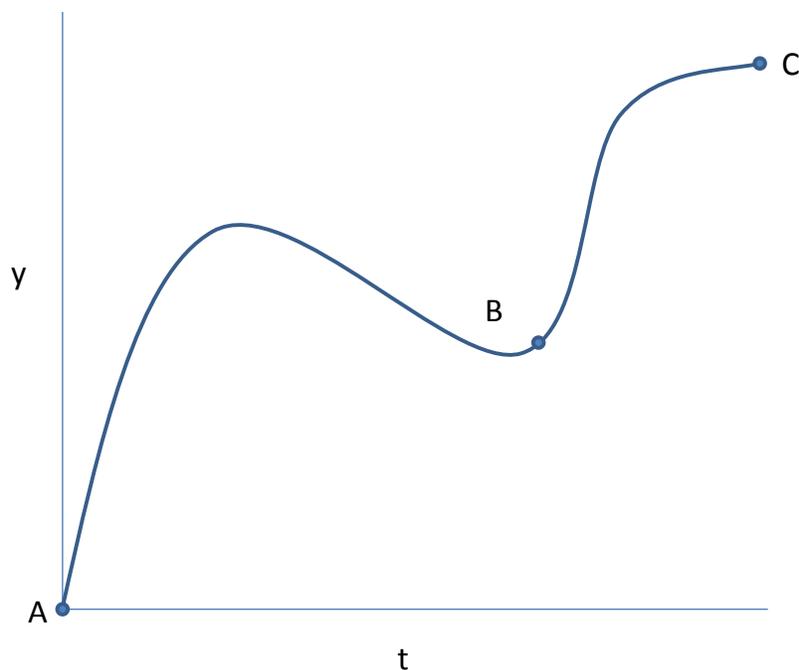


Figura 2. Representación esquemática del principio de optimalidad de Bellman. “Si hay una trayectoria óptima de A hacia C, entonces cada trayectoria parcial de B hacia C también es óptima.”

El método de optimización dinámica (principio de optimalidad de Bellman) es una herramienta poderosa para detectar condiciones suficientes y necesarias de optimalidad en problemas de control óptimo.

Al considerar el siguiente problema de optimización:

$$\varphi(u(t)) = \vartheta(x(t_f), t_f) + \int_{t_0}^{t_f} F(x(t), u(t), t) dt \quad (A.1a)$$

$$\dot{x}(t) = f(x(t), u(t), t) \quad ; \quad x(t_0) = x_0 \quad (A.1b)$$

donde:

φ representa el criterio de optimización, ϑ la componente de la función objetivo evaluada en las condiciones finales, $\int_{t_0}^{t_f} F dt$ representa la componente de la función objetivo evaluada sobre la trayectoria del tiempo, $\mathbf{x}(t)$ es el vector de perfiles para los estados y $\mathbf{u}(t)$ es el vector de perfiles de control.

Bajo la premisa de que este sistema de optimización dinámica tiene solución, planteamos la siguiente función, conocida como la función de Bellman:

$$\zeta(x(t)) = \min_{u(t)} \left[\vartheta(x(t_f), t_f) + \int_{t_0}^{t_f} F(x(t), u(t), t) dt \right]. \quad (A.2)$$

Al derivar la expresión anterior con respecto al tiempo obtenemos:

$$-\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \min_{u(t)} \left[F(x, u, t) + \frac{\partial \zeta^T}{\partial t} f(x, u, t) \right], \quad (A.3)$$

que satisface las condiciones de frontera:

$$\zeta(x_f, t_f) = \vartheta(x_f, t_f) \quad (A.4)$$

La ecuación (A.3) junto con su condición inicial (A.4) representan las condiciones necesarias para obtener el mínimo en un problema de optimización. Si sustituimos la variable de control óptima u^* en la

ecuación (A.3) obtenemos la ecuación conocida como la ecuación diferencial parcial de Hamilton-Jacobi-Bellman:

$$-\frac{\partial \zeta}{\partial t} = F(x, u^*, t) + \frac{\partial \zeta^T}{\partial t} f(x, u^*, t). \quad (A.5)$$

Para el estudio de problemas de optimización dinámica es conveniente definir la función Hamiltoniano como:

$$H\left(x, u, \frac{\partial \zeta}{\partial t}, t\right) = F(x, u^*, t) + \frac{\partial \zeta^T}{\partial t} f(x, u^*, t). \quad (A.6)$$

De tal manera que la ecuación diferencial de Bellman toma la forma:

$$-\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \min_{u(t)} \left[H\left(x, u, \frac{\partial \zeta}{\partial t}, t\right) \right]. \quad (A.7)$$

Si se logra satisfacer la ecuación de Bellman en un punto, entonces tenemos condiciones necesarias para el punto óptimo, sin embargo si se satisface la ecuación de Bellman en toda la trayectoria tendremos condiciones suficientes y necesarias para el óptimo.

Principio máximo de Pontryagin:

El principio máximo de Pontryagin es otro enfoque eficiente para encontrar las condiciones necesarias para garantizar una trayectoria óptima.

Consideremos de nuevo nuestro problema de optimización:

$$\varphi(u(t)) = \vartheta(x(tf), tf) + \int_{t_0}^{tf} F(x(t), u(t), t) dt, \quad (A.1a)$$

$$\dot{x}(t) = f(x(t), u(t), t) \quad ; \quad x(t_0) = x_0. \quad (A.1b)$$

Sustituyamos en la ecuación (A.6) $\frac{\partial \zeta}{\partial t}$ por una variable adjunta que llamaremos $\lambda(t)$, nuestra función Hamiltoniana que de la siguiente manera:

$$H\left(x, u, \frac{\partial \zeta}{\partial t}, t\right) = F(x, u^*, t) + \lambda(t)^T f(x, u^*, t), \quad (A.8)$$

de manera que:

$$-\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \min_{u(t)} [H(x, u, \lambda, t)]. \quad (A.9)$$

Al derivar ambos lados con respecto a x obtenemos:

$$-\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial t} = \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \frac{\partial H}{\partial x}, \quad (A.10a)$$

$$\dot{\lambda} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \dot{x} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial t}, \quad (A.10b)$$

donde:

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial \lambda}, \quad \dot{\lambda} = -\frac{\partial H}{\partial x}.$$

Las condiciones necesarias para el problema de optimización (A.1) son:

$$0 = \frac{\partial H}{\partial u^T}, \quad \forall t \in [t_0, t_f] \quad (\text{A.11})$$

Algoritmo gradiente reducido generalizado:

El algoritmo de gradiente reducido generalizado (GRG) se usa para encontrar la dirección de búsqueda de un óptimo, teniendo una gran versatilidad dado que se puede usar aún en presencia de restricciones de igualdad.

Estas restricciones de igualdad en caso de ser no lineales se aproximan por medio de un polinomio de Taylor de primer grado:

$$h_i(\vec{x}) \sim h_i(\vec{x}_k) + \nabla h_i(\vec{x}_k)(\vec{x} - \vec{x}_k) ,$$

Donde \vec{x}_k es el punto alrededor del cual se lleva a cabo la aproximación.

Una vez simplificadas las expresiones de restricción de igualdad se despejan las variables que nos permitan sustituir en la función objetivo, de manera que obtengamos una función objetivo sin restricciones, y apliquemos el método de descenso máximo.

Con nuestra función objetivo ahora podemos escribir el algoritmo:

1.- Inicializar la búsqueda del óptimo de nuestro sistema:

$$\text{Min } F(\vec{x}) ,$$

$$\text{s.a. } (\vec{h}) \leq \vec{b} ,$$

X_0 es nuestro punto de inicio con $k=0$, y nuestra tolerancia = t .

2.- Linealizar nuestras restricciones no lineales:

$$h_i(\vec{x}) \sim h_i(\vec{x}_k) + \nabla h_i(\vec{x}_k)(\vec{x} - \vec{x}_k) ,$$

3.- Sustituir nuestras restricciones en la función objetivo:

$$F(\vec{x}, \vec{h}(\vec{x}))$$

4.- Resolver por método de descenso máximo.

5.- Verificar si $\|x_{k+1} - x_k\| \leq t$, en caso de serlo x_{k+1} es nuestro mínimo.

6.- De lo contrario, repetir incrementando k por 1 e ir al paso 2.

Este algoritmo es muy eficiente para encontrar óptimos en sistemas con restricciones de igualdad.

Descripción de las metodologías para resolver el problema de optimización dinámica:

Existen varios métodos para resolver un problema de optimización no lineal, comprendido por un sistema de ecuaciones diferenciales y restricciones de igualdad. Entre ellos se encuentran en el enfoque secuencial, el cual resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales de manera iterativa evaluando la función objetivo. Otro enfoque es el simultáneo; resuelve el problema transformando el sistema de ecuaciones diferenciales y sus restricciones en un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales.

Enfoque secuencial:

Una rutina de optimización con enfoque secuencial consiste en usar dos ciclos iterativos para encontrar la solución óptima. El ciclo externo selecciona las variables de control buscando el óptimo, el ciclo interno resuelve las ecuaciones dinámicas del problema para cada iteración del ciclo externo. La función objetivo normalmente se determina por medio de diferencias finitas, con pequeños cambios en las variables de control, o integrando de manera simultánea el sistema de ecuaciones diferenciales. El primer método requiere menos ecuaciones en el sistema de ecuaciones diferenciales menor, a costa de realizar la integración numérica con mayor frecuencia. En nuestro caso de estudio usamos este enfoque para resolver el problema de optimización.

Enfoque simultáneo:

El enfoque simultáneo reduce nuestro sistema de ecuaciones diferenciales a un sistema de ecuaciones algebraicas, usando una técnica residual de factores de peso. Las ecuaciones algebraicas resueltas como restricciones de igualdad en un programa no lineal. Un

ejemplo de este enfoque es la programación cuadrática secuencial. En este caso el perfil de control óptimo se calcula e implementa, sin compensaciones por la incertidumbre del modelo o perturbaciones. Este enfoque requiere de más variables de decisión debido a que los valores de las variables de estado en cada punto de colocación también son incluidos como variables de decisión. Dado que el método de programación cuadrática secuencial (SQP) no presenta la limitación de tener satisfechas todas las restricciones de igualdad en cada iteración, se da una convergencia más rápida. Una ventaja es que las restricciones a las que las variables de estado están sujetas se manejan fácilmente. La formulación del enfoque secuencial para un ejemplo se presenta en el anexo, como otra alternativa para resolver nuestro problema de optimización.

Problemas de rigidez:

Los sistemas rígidos en ecuaciones diferenciales ordinarias son un caso especial de los sistemas de valores iniciales. Sin embargo, no existe una definición universalmente aceptada de la rigidez, por ello el problema de rigidez en matemáticas es definido de distintas maneras por diferentes autores. Tradicionalmente un problema lineal que presenta rigidez se define de la siguiente manera (Cartwright, 1995):

$$\operatorname{Re}(\lambda_i) < 0, \quad 1 \leq i \leq n,$$

donde

$$\max_{1 \leq i \leq n} \|\operatorname{Re}(\lambda_i)\| \gg \min_{1 \leq i \leq n} \|\operatorname{Re}(\lambda_i)\| .$$

De manera que se define R como una razón para medir la rigidez:

$$R = \frac{\max_{1 \leq i \leq n} \|\operatorname{Re}(\lambda_i)\|}{\min_{1 \leq i \leq n} \|\operatorname{Re}(\lambda_i)\|} ,$$

donde λ_i son los eigenvalores del Jacobiano del sistema. Por esta definición, un problema presenta rigidez cuando los eigenvalores difieren considerablemente en su orden de magnitud (normalmente 3 órdenes de magnitud). Esta definición de rigidez no es válida para sistemas no lineales dado que está basada en el problema lineal:

$$y' = Ay,$$

$$y(a) = \alpha, \quad a \leq x,$$

Donde A es la matriz de eigenvalores. Otra desventaja de este sistema es que si el mínimo eigenvalor es cero, el problema presentaría una razón de rigidez R infinita, sin embargo el problema puede no ser rígido en lo absoluto.

La definición verbal más aceptada de rigidez, la cual es válida tanto para sistemas lineales como no lineales es la siguiente (Lambert, 1991):

Si un método numérico es forzado a usar, en un cierto intervalo de integración, un tamaño de paso excesivamente pequeño en relación con suavidad de la solución exacta en ese intervalo, entonces se dice que el problema presenta rigidez en ese intervalo.

Discretización de ecuaciones diferenciales parciales para generar ecuaciones diferenciales ordinarias:

El método de líneas:

Sea la ecuación de segundo orden:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Por medio de la serie de Taylor se aproximan la primera y la segunda derivada ordinaria:

$$\frac{du}{dt} = \frac{u_i^{t+1} - u_i}{t_{i+1} - t_i} = \frac{u_i^{t+1} - u_i}{\tau}, \quad (2)$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{(x_i - x_{i-1})^2} = \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h^2}. \quad (3)$$

Al sustituir (2) y (3) en (1) y despejar u_i^{t+1} obtenemos:

$$u_i^{t+1} = \frac{\tau(u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1})}{h^2} + u_i, \quad (4)$$

donde τ es un intervalo de tiempo y h de longitud característica, ambas se fijan de acuerdo a las necesidades del problema. Como podemos ver con este método se discretiza tanto el tiempo como el espacio para poder aplicar un método numérico y encontrar la solución. Este método es conocido como el método de diferencias finitas explícitas.

El método de las líneas realiza una modificación al caso anterior, la ecuación (4) se implementa en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias en cada nodo i :

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{(u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}))}{h} \quad (5)$$

De esta manera el conjunto de todos los nodos representa el total del sistema a modelar, donde la solución consiste en resolver un sistema de ecuaciones diferenciales y cada nodo es resuelto como función del tiempo.

Método de cuadratura Gaussiana:

El método de cuadratura Gaussiana es un método para integración numérica.

Para aproximar $\int_a^b f(x)dx$ se considera la ecuación de cuadratura:

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \sim \sum_{i=1}^n w_i f(x_i)$$

Donde x_i son la raíces del polinomio de Legendre de grado n:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k}^2 (x+1)^{n-k} (x-1)^k$$

Los w_i son los pesos en la cuadratura de Gauss que se calculan como:

$$w_i = \int_{-1}^1 \left(\prod_{j=1, j \neq i}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \right) dx$$

Finalmente para calcular la integral inicial $\int_a^b f(x)dx$ se utiliza el cambio de variable $x = \frac{b-a}{2}t + \frac{a+b}{2}$ para obtener:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^1 f\left(\frac{b-a}{2}t + \frac{a+b}{2}\right) dx$$

Este método es muy útil para discretizar la parte de trayectoria en la función objetivo.

Método de Adams-Moulton

El método de Adams-Moulton es un método implícito de multipaso. Los métodos multipaso se usan para dar solución numérica a ecuaciones diferenciales ordinarias. Conceptualmente un método numérico se inicia desde un punto conocido y después da un paso corto hacia adelante para encontrar la solución en el punto siguiente, el proceso continúa con los pasos subsiguientes para trazar la solución. Métodos de un solo paso (tales como el método de Euler) se refieren a que solo se toman en cuenta un punto anterior y su derivado para determinar el valor actual. Métodos tales como Runge-Kutta toman algunas medidas intermedias (por ejemplo, medio paso) para obtener un método de orden superior, sin embargo al iniciar una segunda etapa descartan toda la información anterior. Los métodos multipaso intentan eficientar el proceso al conservación y hacer uso de la información de los pasos anteriores en lugar de descartarlo para resolver el caso presente.

Suponiendo que y_n es nuestro paso anterior y y_{n-1} es el paso que queremos determinar:

$$y_{n+1} = y_n + \int_{t_n}^{t_{n+1}} \frac{dy}{dt} dt = y_n + \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(y, t) dt .$$

El método de Adams está basado en la idea de aproximar el integrando con un polinomio dentro del intervalo (t_n, t_{n+1}) . Usando un polinomio de k -ésimo orden se obtiene un método de orden $k+1$.

El método de Adams-Moulton de primer orden es simplemente diferencias finitas hacia atrás. La segunda versión de este método sin embargo (obtenida usando una interpolación lineal) es la siguiente:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} (f(y_{n+1}, t_{n+1}) + f(y_n, t_n))$$

Donde h es el tamaño de paso. Este método requiere de la solución del paso $n-1$ y n para obtener el punto $n+1$. El método de Adam Moulton también es conocido como la regla trapezoidal. Este método es especialmente eficiente para tratar con sistemas que presentan inestabilidad debido a su naturaleza implícita. Por esto mismo lo usamos en nuestro modelo, el cual es altamente no lineal.

Capítulo IV: Simulación y Optimización

Modelo de simulación

Existen varias maneras de simular un problema que contiene un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas. El enfoque de solución que se dio a nuestro modelo fue de tipo secuencial usando la rutina de MATLAB ode15S, diseñada para acoplarse al problema en cuestión usando una aproximación de Runge Kutta entre primer y quinto orden, la cual tiene también la capacidad de trabajar con problemas de rigidez. En el anexo se propone el modelado con Colocación Ortogonal sobre elementos finitos con enfoque simultaneo como manera alternativa para resolver este modelo.

Modelo de simulación:

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = R_{ij} + \frac{v}{\Delta z} (C_{ij+1} - 2C_{ij} + C_{ij-1}), \quad j = 1, 2, \dots, NZ, \quad i = M1, M2, I, S$$

$$C.I. \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C_i = C_{i0} \quad ,$$

$$C.F. \quad t > 0, \quad z = 0, \quad C_i = C_{if0} \quad ,$$

donde M1 es el monómero uno, M2 el monómero dos, I el iniciador y S el solvente de la reacción.

Optimización

Para la optimización se planteó la siguiente formulación:

$$\min \Phi_{M1} + \Phi_{M2}$$

$$s. a. \quad \vec{h} = \vec{0}$$

$$\vec{g} \leq \vec{0}$$

$$Ax \leq B$$

$$Aeqx = Beq$$

$$lb \leq x \leq ub$$

dónde:

$$\Phi_{M1} = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{x_{M1}^i}{x_{M1}^d}\right)^2, \quad \Phi_{M2} = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{x_{M2}^i}{x_{M2}^d}\right)^2$$

x_{M1}^i, x_{M2}^i son las concentraciones de salida de nuestros monómeros uno y dos a cada tiempo, x_{M1}^d, x_{M2}^d son las concentraciones deseadas de salida, $\vec{h} = \vec{0}$ es la matriz que contiene las ecuaciones de balance de materia, ecuaciones cinéticas y condiciones de frontera. El algoritmo de solución con enfoque secuencial se muestra en la Figura 3.

Algoritmo de programación:

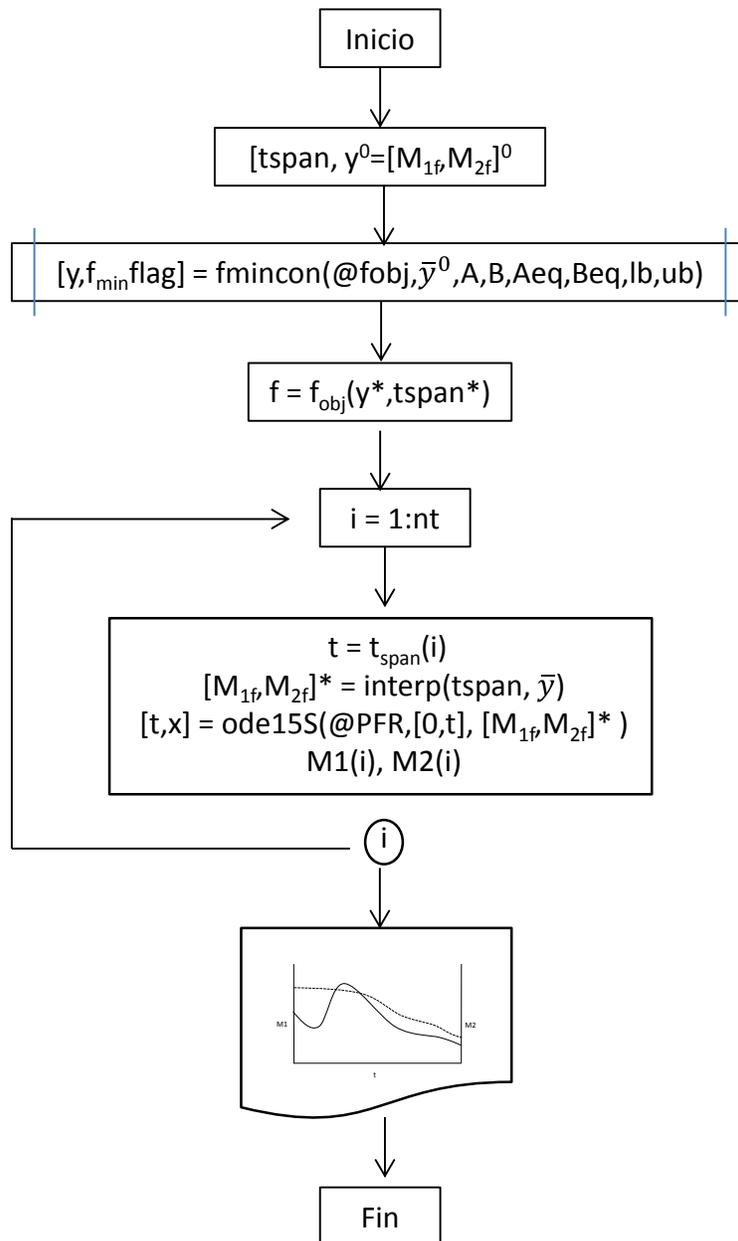


Figura 3. Algoritmo de programación con instrucciones en MATLAB.

Rutina de optimización fmincon

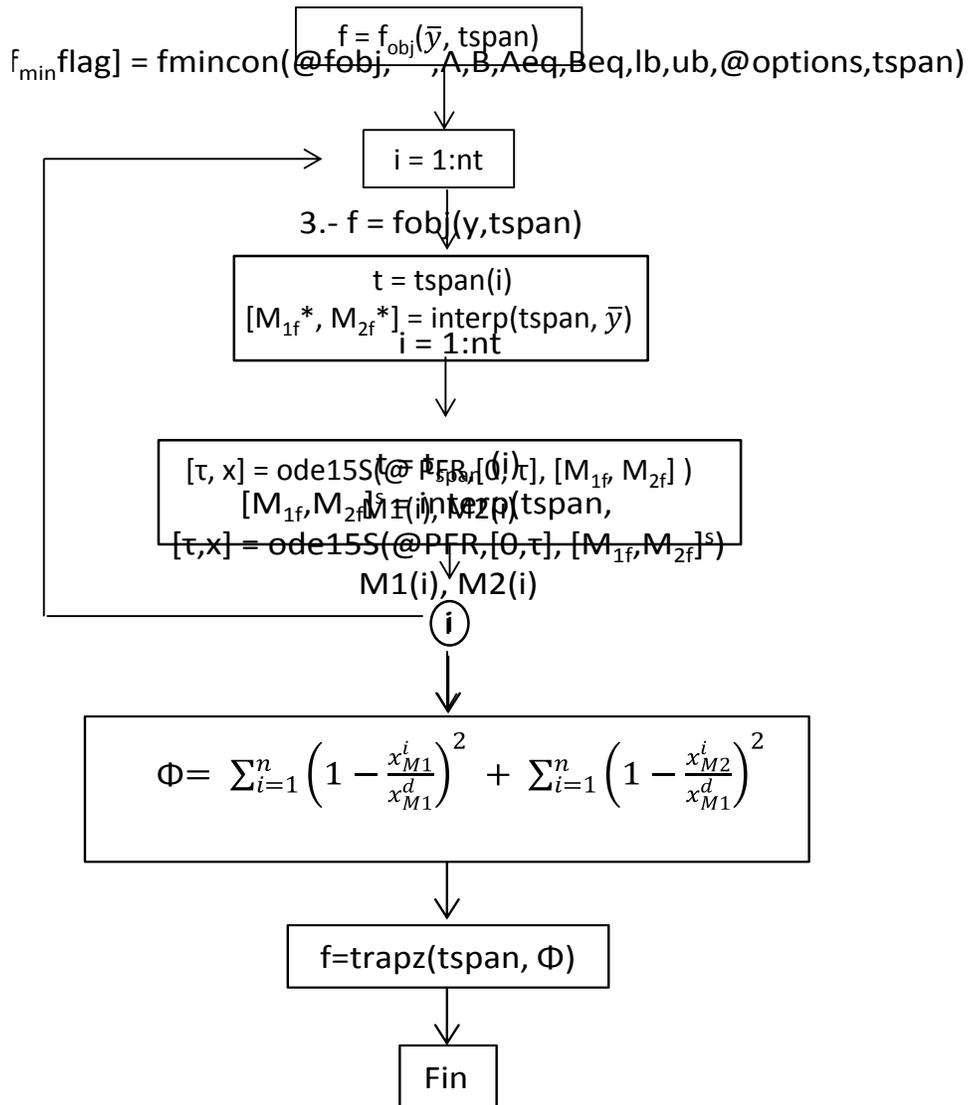


Figura 4. Rutina de optimización con instrucciones en MATLAB.

Donde *tspan* es el tiempo de transición de estados, $y^0 = [M_{1f}, M_{2f}]^0$ son los estimados iniciales de los flujos en alimentación de monómero uno y dos. x_{M1}^i, x_{M2}^i son las concentraciones de monómero a la salida a cada tiempo i y x_{M1}^d, x_{M2}^d las concentraciones de monómero deseadas

Descripción del algoritmo

Los pasos necesarios para resolver el problema de optimización de acuerdo a las Figuras 3 y 4 se describen a continuación:

Algoritmo de programación

1. Inicio del algoritmo
2. Se proponen estimados iniciales para el tiempo y flujos de alimentación de monómeros a cada tiempo.
3. Aplicamos la rutina de optimización *fmincon* para resolver el problema de optimización dados por las ecuaciones del modelo de simulación y la función objetivo.
4. Se reportan las soluciones óptimas para las variables de decisión.
5. Se evalúa y resuelve el PFR para cada punto óptimo a lo largo del tiempo.
6. Se grafican los resultados.
7. Fin del algoritmo

La rutina de optimización *fmincon* se describe como:

1. Inicio de rutina
2. Se plantea la función objetivo como dependiente del intervalo de tiempo y las variables de decisión (flujos de alimentación de los comonómeros).
3. Para cada tiempo se resuelve el PFR empleando el algoritmo de Adams-Moulton & Bashford.
4. Se plantea la función objetivo.
5. Se resuelve nuestra la función objetivo junto con el intervalo de tiempo deseado por el método trapezoidal, y se obtienen los valores de control e intervalo de tiempo para el óptimo.
6. Salimos de la rutina de optimización *fmincon*.

7. Fin de rutina

Con estos algoritmos se obtienen los resultados de la simulación y optimización del proceso.

Las condiciones a las que se llevó a cabo la simulación y optimización del modelo son las siguientes:

Constantes del sistema			
T (K°)	345.15	$\rho(\text{g/dm}^3)$	0.948
V (L)	82890	Mw1 (g/mol)	53.06
F (kg/h)	100	Mw2 (g/mol)	86.04
R (cal/mol-K)	1.987	MwS (g/mol)	207.25
A (dm ²)	500	MwDMF (g/mol)	73.09
L (dm)	167.78	MwH ₂ O (g/mol)	18.015
tr (h)	11	Mwl (g/mol)	164.2
Condiciones Iniciales			
Io (kg/h)	0.0171	M1f (kg/h)	30.56-37.56
M1i (kg/h)	37.56	M2f (kg/h)	3.4-3.8
M2i (kg/h)	3.8	S (kg/h)	100
Constantes cinéticas			
At11(1/h)	$4.7487 \cdot 10^{11}$	Ep22(1/h)	5087.47
At22(1/h)	$1.919 \cdot 10_{12}$	c11	-44.89
Ap11(1/h)	$1.8550 \cdot 10^{11}$	c21	46.68
Ap22(1/h)	$1.855 \cdot 10^{11}$	c31	-368.99
Et11(1/h)	478.95	c12	9.41
Et22(1/h)	242.3	c22	96.53
Ep11(1/h)	5009.18	c32	262.14
gp11	1	gp22	1

Capítulo V: Resultados

Resultados

En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos de la optimización dinámica en un reactor tubular para obtener las políticas óptimas con el fin de minimizar las pérdidas en la trayectoria entre dos estados de producción y el análisis de estos resultados.

Para simular el proceso de copolimerización de poliacrilonitrilo (PAN) en un reactor tubular se usó el modelo matemático propuesto por Vallecillo (S.V. Vallecillo-Gómez, 2011), el cual se modificó para representar un PFR en vez de un CSTR, posteriormente se aplicó el método de líneas para obtener un sistema de ecuaciones diferenciales. Se plantearon dos estrategias para resolver nuestro problema. Una bajo el enfoque simultáneo y la otra con enfoque secuencial. La estrategia que consistía con enfoque secuencial no tuvo éxito. Esto se debe a que el sistema de ecuaciones algebraicas simultáneas para describir el modelo no logró converger. Este algoritmo se detalla con mayor profundidad en el anexo. Bajo el enfoque secuencial fue posible resolver este sistema de ecuaciones utilizando la rutina ode15S de MATLAB, la cual propone usar el método de Gear y puede lidiar con ecuaciones que presentan rigidez.

A continuación se presentan los resultados de la simulación con diferentes valores en los flujos de alimentación:

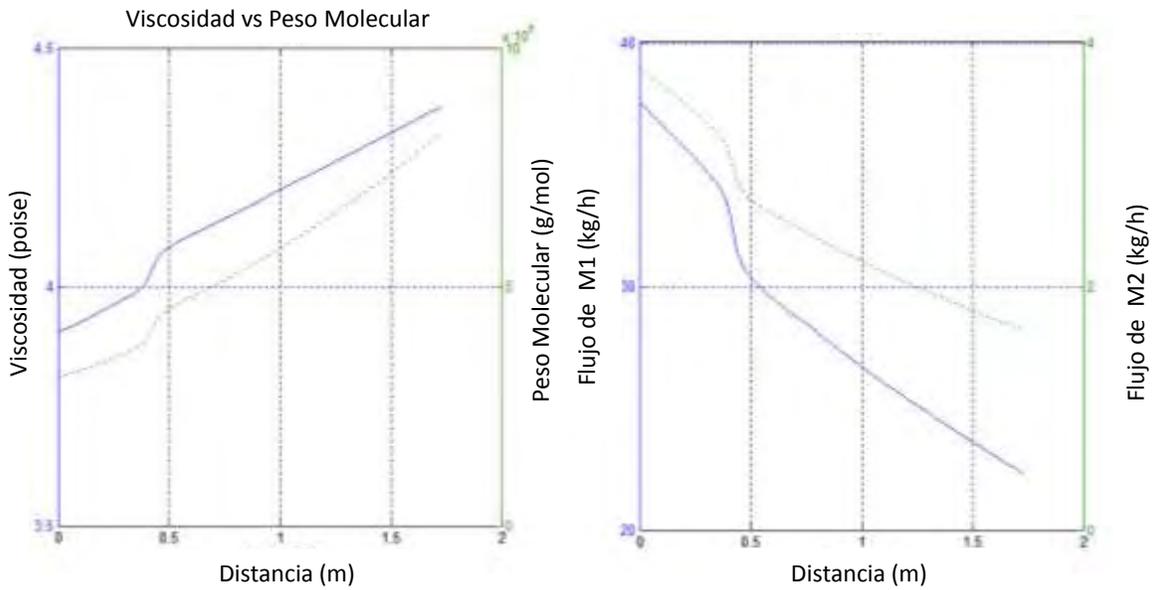


Figura 5. Esta figura muestra el perfil de concentración, viscosidad y peso molecular que presentan ambos monómeros y el polímero respectivamente. Los flujos de alimentación son 37.56 kg/h para M1 y 3.8 kg/h para M2

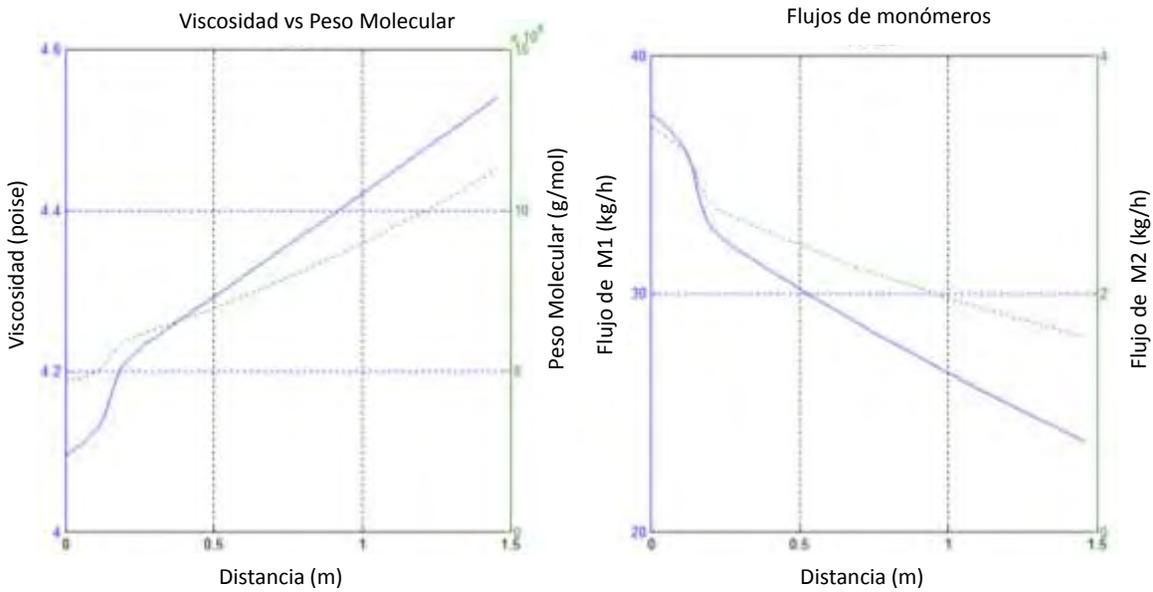


Figura 6. Esta figura muestra el perfil de concentración, viscosidad y peso molecular que presentan ambos monómeros y el polímero respectivamente. Los flujos de alimentación son 37.56 kg/h para M1 y 3.4 kg/h para M2

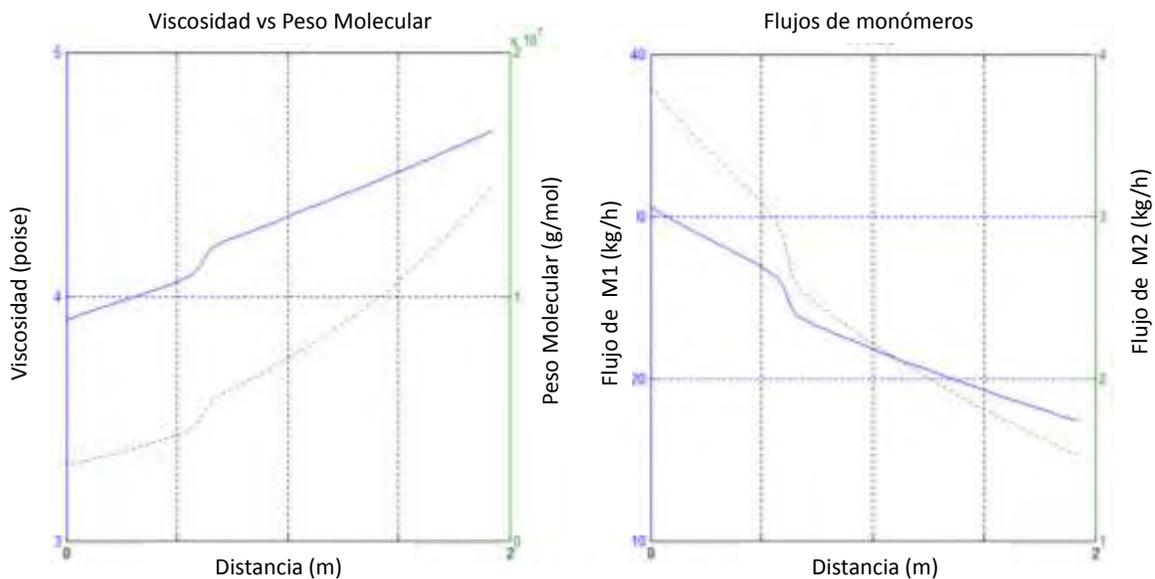


Figura 7. Esta figura muestra el perfil de concentración, viscosidad y peso molecular que presentan ambos monómeros y el polímero respectivamente. Los flujos de alimentación son 30.56 kg/h para M1 y 3.8 kg/h para M2

Una vez obtenidos los resultados de la simulación se prosiguió a la optimización dinámica. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas se optó por emplear el enfoque secuencial de solución para determinar las políticas óptimas de operación en un reactor tubular para la producción de PAN. Se muestran seis diferentes trayectorias para alcanzar las condiciones deseadas de operación, con el objetivo mejorar el entendimiento del sistema de estudio. En todas las simulaciones el objetivo fue optimizar la trayectoria de un estado de producción con un peso molecular específico, a otro estado de producción con un peso molecular distinto.

Para la visualización de los resultados se hicieron un conjunto de figuras (figuras 8-11). En todas ellas en el esquema de presentación se tiene un conjunto de gráficas para una misma propuesta de solución. El esquema para todas las soluciones es esencialmente el mismo. En la figura superior izquierda de cada conjunto en el eje de las abscisas se

encuentra la concentración de monómero uno y monómero dos, y en el eje de las abscisas se encuentra el tiempo. En todas las demás figuras el eje de las abscisas sigue siendo el correspondiente al tiempo, y el eje de las abscisas cambia por concentración del iniciador, viscosidad y peso molecular.

Análisis de Resultados

Para el primer escenario los monómeros uno y dos son manipulados libremente por el algoritmo secuencial de optimización. El objetivo es pasar de un estado de producción de bajo peso molecular a otro con un peso molecular mayor siguiendo una trayectoria óptima.

En la gráfica G-1 se observan ambos monómeros los que descienden en sus flujos de alimentación. El monómero uno desciende de manera lineal, sin embargo el comportamiento del monómero dos es más complejo. Al comparar la gráfica G-1 con la G-3 vemos una correlación entre un repentino aumento en el flujo de alimentación del monómero dos (aun cuando la tendencia global es en descenso) y un cambio repentino en el aumento de la viscosidad. Esto se debe a que las variables de control (flujos de alimentación) se manipulan de manera no lineal para obtener la trayectoria óptima.

Por otro lado, en las gráficas G-4 y G-2 vemos como el peso molecular aumenta de forma exponencial, mientras el iniciador permanece prácticamente constante.

La tendencia general de ambos monómeros a descender puede ser explicada desde el punto de vista de la reacción polimérica. El monómero uno desciende con mayor rapidez que el monómero dos. Esto se debe a que entre menor sea la diferencia en cantidad entre ambos monómeros mayor será la probabilidad de colisión, con ello

aumentando el tamaño de las cadenas de polímero y como consecuencia el incremento del peso molecular promedio en peso. Por otro lado el monómero dos también se ve forzado a disminuir en cantidad para contrarrestar el efecto gel, el cual produciría una autoaceleración con un crecimiento súbito en la viscosidad. Esto es indeseable, ya que no se generarían moléculas con la longitud esperada. Sin embargo, en la vecindad de 0.3 para el tiempo adimensional se presenta una condición crítica de operación, ya que al descender la cantidad de moléculas de monómero uno, nuevamente se tiene un incremento gradual de la viscosidad, permitiendo una movilidad favorable para que el radical polimérico alcance el peso molecular deseado.

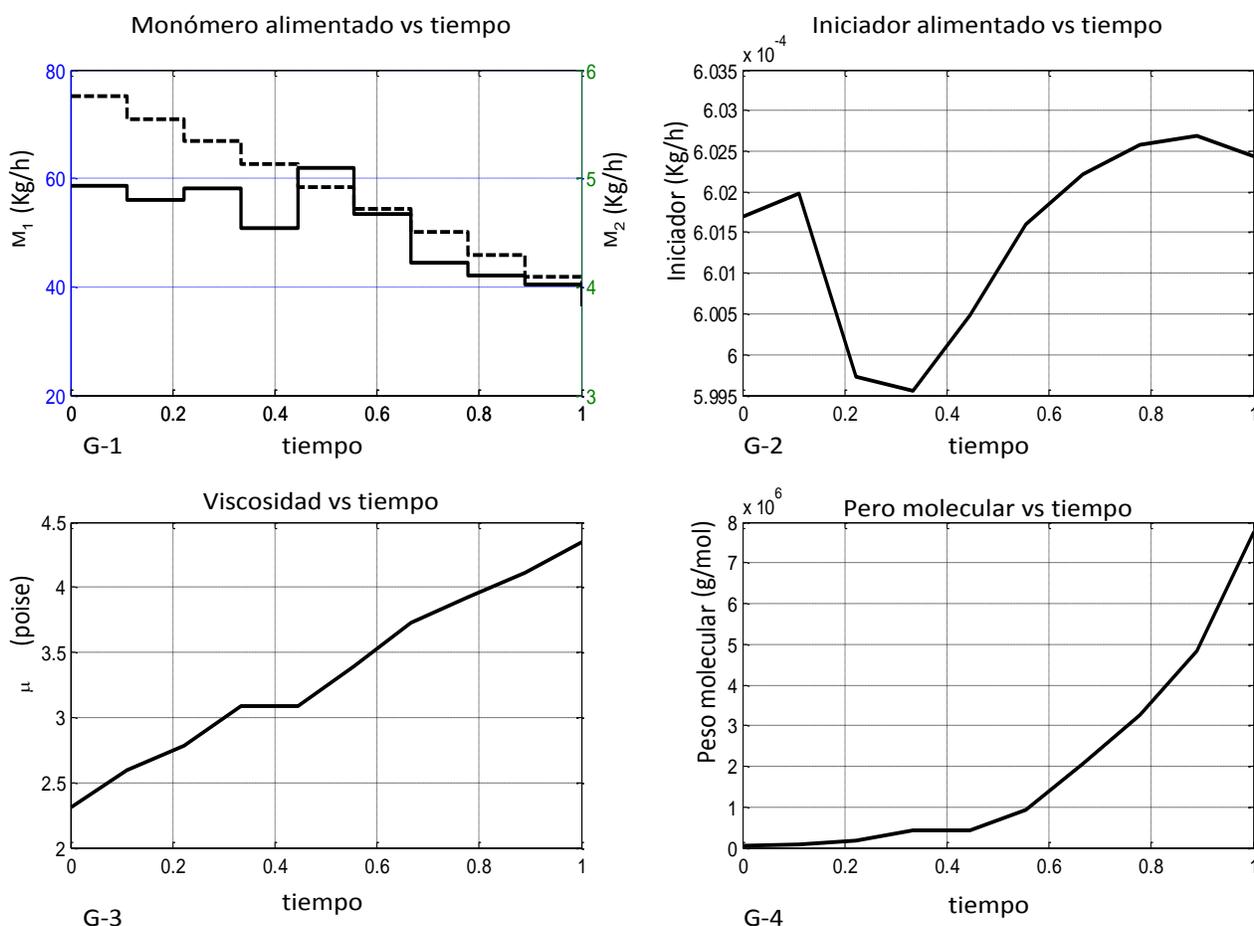


Figura 8. Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el óptimo manipulando ambos monómeros por medio de la función objetivo.

En la figura 9 se presenta la solución problema de optimización en sentido contrario. Esto es, una vez que el proceso se encuentre produciendo un polímero de alto peso molecular y viscosidad, simular el paso a un estado donde se produzca un polímero de menor peso molecular y viscosidad. Podemos observar que las trayectorias son prácticamente las mismas, pero en sentido contrario.

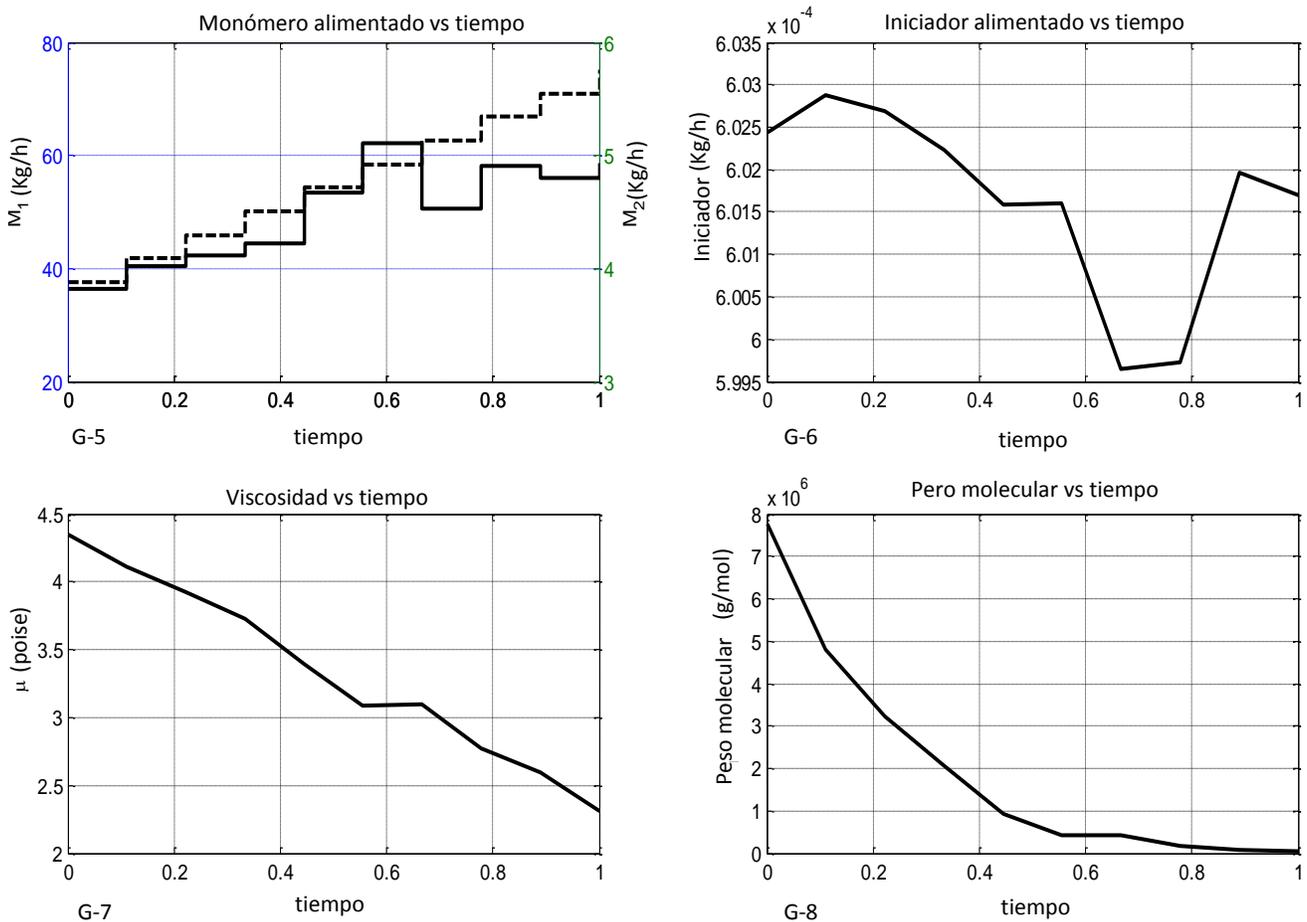


Figura 9. Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el óptimo manipulando ambos monómeros por medio de la función objetivo en sentido contrario a la Figura 8.

En la figura 10 se analizó el comportamiento de la optimización dinámica manteniendo la alimentación del monómero dos constante. En este caso se mostró un comportamiento diferente en cuanto al monómero manipulado, sin embargo no se alcanzó el valor esperado. En la gráfica G-9 observamos que el monómero uno cae repentinamente al principio de la reacción, y de ahí en adelante permanece prácticamente constante. Una vez más vemos que esto es un mecanismo para evitar la autoaceleración repentina de la reacción dado que la concentración del monómero dos es muy alta y se encuentra fija. Aun cuando las curvas de peso molecular G-12 y viscosidad G-11 son mucho más suaves que en casos anteriores, no se llegó al estado deseado. Esto se atribuye a que solamente se manipuló uno de los monómeros

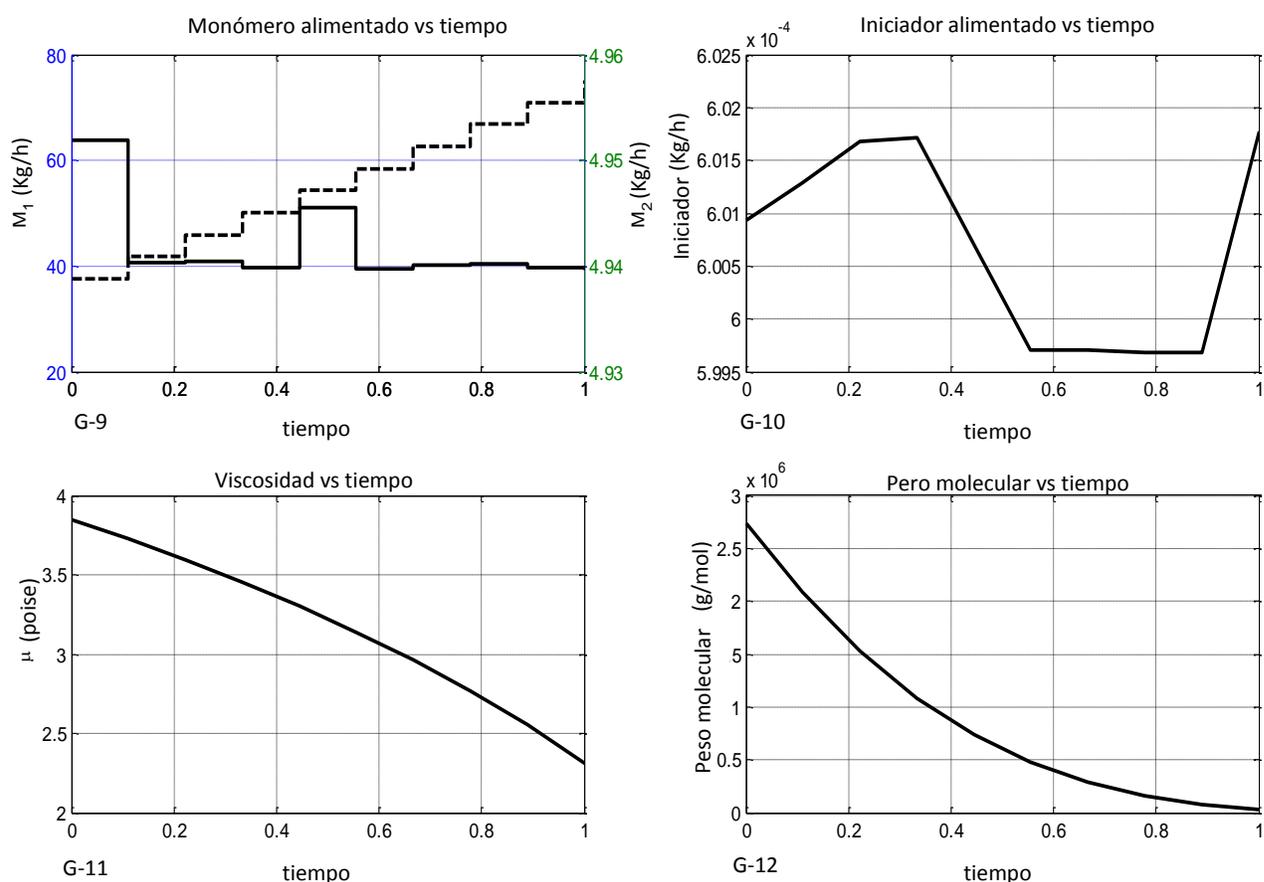


Figura 10. Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el óptimo con el monómero dos constante y manipulando el monómero uno por medio de la función objetivo .

En el siguiente escenario analizado se mantuvo la alimentación del monómero uno constante. De manera que pudiéramos comparar este comportamiento con el anterior. Cuando el monómero uno se encuentra fijo y el monómero dos se mueve libremente como variable de control para optimizar el proceso. Existe un gran aumento en la concentración del monómero dos, sin embargo dado que el monómero uno prácticamente está fijo, los cambios de peso molecular y viscosidad son muy pequeños. No se logran alcanzar valores por encima de 10^5 g/mol de peso molecular, que es mucho menos al peso molecular requerido para el segundo proceso.

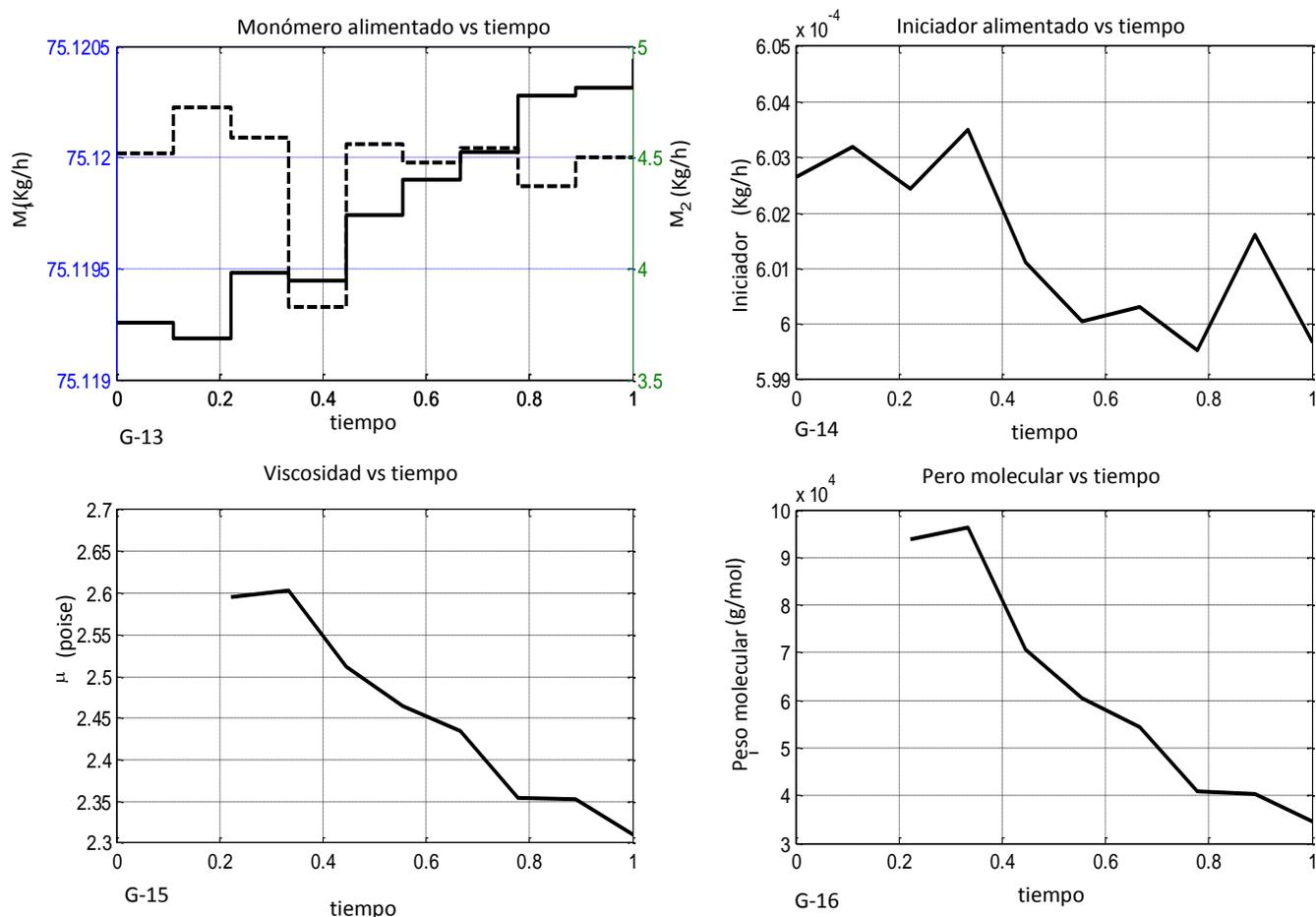


Figura 11. Conjunto de gráficas que describen la trayectoria para alcanzar el óptimo con el monómero uno constante y manipulando el monómero dos por medio de la función objetivo .

Capítulo VI: Conclusiones

La producción de PAN es un proceso elaborado, el cual involucra una gran complejidad en la cantidad de variables de decisión y políticas de operación. Esto da como resultado un modelo matemático complejo y como consecuencia un problema de optimización a resolver.

El modelo matemático que describe el proceso de producción de PAN involucra un sistema de ecuaciones diferenciales parciales que presentaba rigidez, por lo que fue necesario involucrar el método de líneas para obtener un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y resolverlo por medio del método de Adams-Moulton.

Con base en el modelo matemático se diseñó el algoritmo de optimización con enfoque secuencial, con el que se resolvió el problema usando como algoritmo de búsqueda del óptimo la técnica de gradiente reducido generalizado. Esta solución satisface el principio máximo de Pontriagyn que asegura una solución óptima para la trayectoria. Por último nuestro problema resolvió en MATLAB usando la rutina *fmincon* para determinar las políticas óptimas de la trayectoria entre dos estados de producción de PAN en un reactor tubular.

A partir de los resultados de simulación comprobamos que es posible representar correctamente el proceso de producción de PAN a partir de acrilonitrilo y acetato de vinilo. A su vez se mostró, que empleando técnicas numéricas de solución para sistemas de ecuaciones diferenciales parciales, métodos de cuadratura, y algoritmos de optimización, se logró resolver eficientemente un problema complejo de simulación y optimización dinámica. El cual constaba de un complicado conjunto de ecuaciones diferenciales parciales y un mecanismo de

reacción que presentaba efecto gel y rigidez matemática, un problema muy representativo de la realidad y con gran potencial de aplicación.

Probamos dos métodos con enfoque de solución diferente. Por un lado usamos el enfoque simultáneo empleando colocación ortogonal sobre elementos finitos así como diferencias finitas, también usamos el enfoque secuencial con el método de Adams-Moulton. Dados nuestros resultados podemos asegurar que el enfoque secuencial por medio del método de Adams-Moulton es más eficiente para resolver problemas complejos que presenten rigidez. Para el enfoque simultáneo en muchos de los casos se requiere reformular las ecuaciones para que el algoritmo alcance el óptimo más fácilmente. Sin embargo, aun reformulando las ecuaciones y con varios conjuntos de estimados iniciales no fue posible resolver el problema de optimización bajo este enfoque. Esto se debe a que el conjunto de estimados iniciales debía ser muy cercano al óptimo para alcanzar la convergencia y resolver el problema, además de la dificultad del algoritmo para lidiar con la rigidez del problema.

Al comparar los resultados de la conversión obtenida para un reactor tubular con respecto a un reactor continuo agitado, se encontró que la producción en el reactor tubular era casi el doble de la producción en el reactor continuo agitado. Esto simplemente comprobó la teoría, un reactor tubular es equivalente a un número infinito de reactores continuo agitado conectados en serie, y por tanto se obtiene mayor conversión.

A partir de nuestros resultados sabemos que es forzoso usar ambos monómeros como variables de decisión para lograr el óptimo en el problema propuesto. Si no se tiene control sobre ambos monómeros le es imposible al sistema pasar de un estado de producción de PAN a otro. Esto es debido a dos factores, el monómero dos en si no tiene suficiente

peso para lograr el cambio en el peso molecular deseado entre ambos estados y por el otro lado aun cuando el monómero uno podría bajo ciertas circunstancias hacer la transición de estados, no hay manera de controlar la autoaceleración de la reacción y evitar que salga de control sin el monómero dos, por lo cual la transición no es posible usando únicamente uno de los monómeros como variable de decisión.

Las respuestas óptimas dinámicas debido a su alta complejidad necesitan de un algoritmo de solución para determinar las políticas óptimas de operación. Difícilmente podrían ser propuestas por un operador experimentado debido a la no linealidad del modelo matemático que representa el comportamiento aproximado del sistema.

Anexo

Colocación Ortogonal sobre elementos finitos

Por completes explicaremos el modelo de colocación ortogonal sobre elementos finitos aunque al aplicarlo al sistema de ecuaciones del capítulo II no se logró optimizar el sistema.

En este apartado se describirá la formulación del método matemático de colocación ortogonal sobre elementos finitos como una alternativa para obtener el modelo de programación no lineal y más tarde resolver el problema de optimización bajo un enfoque secuencial.

El método de colocación ortogonal sobre elementos finitos consiste en discretizar el tiempo tanto en elementos finitos como puntos de colocación. Primero se discretiza el tiempo en NEF elementos finitos, y dentro de cada elemento finito se añaden NPC puntos de colocación, para nuestro problema propusimos NPC igual a tres. A su vez discretizamos el espacio (en este caso unidimensional) en NZ puntos.

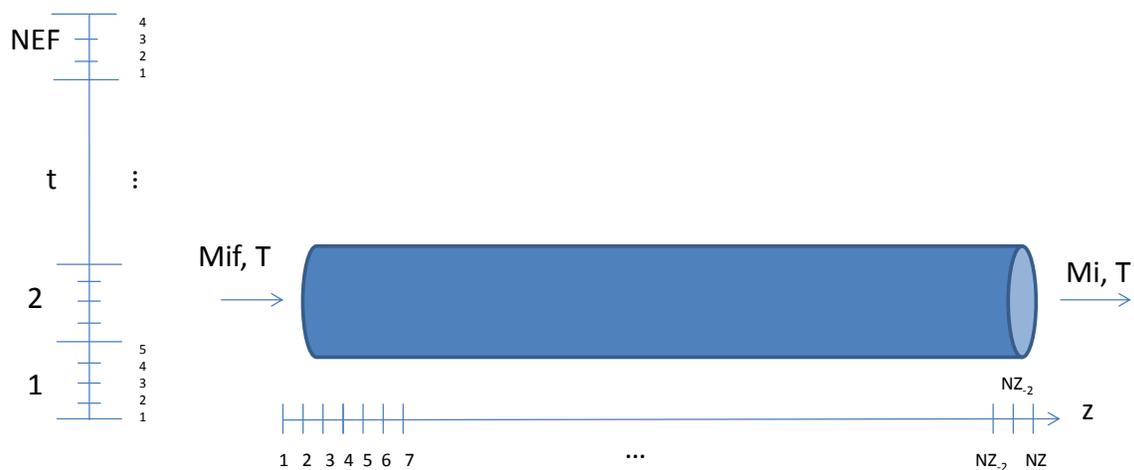


Figura 12 . Representación esquemática de la discretización del método de colocación ortogonal sobre elementos finitos.

Discretización del modelo:

Temporal:

$$EF = \text{Elementos Finitos} = \sum_{i=1}^{11} h_i$$

$$PC = \text{Puntos de colocación por elemento finito} = \sum_{j=1}^3 \tau_j$$

*Suponemos que todos los τ_j tienen la misma magnitud

Espacial

$$NZ = \text{Puntos de discretización en dirección } z = \sum_{k=1}^{20} z_k$$

Matriz de puntos de colocación:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.196815477223 & 0.394424314739 & 0.376403062700 \\ -0.065535425850 & 0.292073411665 & 0.512485826188 \\ 0.023770974348 & -0.041548752126 & 0.111111111111 \end{pmatrix}$$

Condiciones iniciales:

$$M_{1,k,0,0} = M_{10}$$

$$M_{2,k,0,0} = M_{20}$$

$$I_{k,0,0} = I_0$$

Balance de materia en cada elemento finito

Para M_1

$$M_{1k,i,j} = M_{1k,i,0} + h_i * \tau * \sum_{n=1}^3 A_{n,j} * \frac{dM_{1k,i,n}}{dx}$$

Para M₂

$$M_{2k,i,j} = M_{2k,i,0} + h_i * \tau * \sum_{n=1}^3 A_{n,j} * \frac{dM_{2k,i,n}}{dx}$$

Para I

$$I_{k,i,j} = I_{k,i,0} + h_i * \tau * \sum_{n=1}^3 A_{n,j} * \frac{dI_{k,i,n}}{dx}$$

Para S

$$S_{k,i,j} = S_{k,i,0} + h_i * \tau * \sum_{n=1}^3 A_{n,j} * \frac{dS_{k,i,n}}{dx}$$

Ecuaciones de continuidad entre elementos finitos

Para M₁

$$M_{1k,i,0} = M_{1k,i-1,0} + \tau * h_{i-1} * \sum_{n=1}^3 A_{n,3} * \frac{dM_{1k,i-1,n}}{dx}$$

Para M₂

$$M_{2k,i,0} = M_{2k,i-1,0} + \tau * h_{i-1} * \sum_{n=1}^3 A_{n,3} * \frac{dM_{2k,i-1,n}}{dx}$$

Para I

$$I_{k,i,0} = I_{k,i-1,0} + \tau * h_{i-1} * \sum_{n=1}^3 A_{n,3} * \frac{dI_{k,i-1,n}}{dx}$$

Para S

$$S_{k,i,j} = S_{k,i,0} + h_i * \tau * \sum_{n=1}^3 A_{n,j} * \frac{dS_{k,i,n}}{dx}$$

Ecuaciones cinéticas:

$$Po_{k,i,j} = M_{10} + M_{20} - \left(M_{1,k,i,j} \frac{Mw_1}{\rho} + M_{2,k,i,j} \frac{Mw_2}{\rho} \right)$$

$$x1_{k,i,j} = \frac{M_{1,k,i,j} \frac{Mw_1}{\rho}}{\left(M_{1,k,i,j} \frac{Mw_1}{\rho} + M_{2,k,i,j} \frac{Mw_2}{\rho} + S_{k,i,j} + Po_{k,i,j} \right)}$$

$$x2_{k,i,j} = \frac{M_{2,k,i,j} \frac{Mw_2}{\rho}}{\left(M_{1,k,i,j} \frac{Mw_1}{\rho} + M_{2,k,i,j} \frac{Mw_2}{\rho} + S_{k,i,j} + Po_{k,i,j} \right)}$$

$$xPo_{k,i,j} = \frac{Po_{k,i,j}}{M_{1,k,i,j} \frac{Mw_1}{\rho} + M_{2,k,i,j} \frac{Mw_2}{\rho} + S_{k,i,j} + Po_{k,i,j}}$$

$$xS_{k,i,j} = \frac{S_{k,i,j}}{M_{1,k,i,j} \frac{Mw_1}{\rho} + M_{2,k,i,j} \frac{Mw_2}{\rho} + S_{k,i,j} + Po_{k,i,j}}$$

$$xT_{k,i,j} = \frac{xPo_{k,i,j} * rhov * 1.17}{xS_{k,i,j} * rhov * 1.17 + x1_{k,i,j} * 0.81 + x2_{k,i,j} * 0.956 + xPo_{k,i,j} * rhov * 1.17}$$

$$gt11_{k,i,j} = \exp(c11 * xT_{k,i,j} + c21 * xT_{k,i,j}^2 + c31 * xT_{k,i,j}^3)$$

$$gt22_{k,i,j} = \exp(c12 * xT_{k,i,j} + c22 * xT_{k,i,j}^2 + c32 * xT_{k,i,j}^3)$$

$$kt11_{k,i,j} = At11 * \exp\left(\frac{-Et11}{R * T}\right) * gt11_{k,i,j}$$

$$kt22_{k,i,j} = At11 * \exp\left(\frac{-Et22}{R * T}\right) * gt22_{k,i,j}$$

$$kp11_{k,i,j} = Ap11 * \exp\left(\frac{-Ep11}{R * T}\right) * \frac{gp11_{k,i,j}}{3600}$$

$$kp22_{k,i,j} = Ap22 * \exp\left(\frac{-Ep22}{R * T}\right) * \frac{gp22_{k,i,j}}{3600}$$

$$kt12_{k,i,j} = \sqrt{kt11_{k,i,j} * kt22_{k,i,j}}$$

$$kp12_{k,i,j} = kp21_{k,i,j} = \sqrt{kp11_{k,i,j} * kp22_{k,i,j}}$$

$$kd = 379.2 * 10^{16} * \exp\left(\frac{-15.43 * 10^3}{T}\right)$$

$$Q_{k,i,j} = \sqrt{\frac{2 * F * kd}{\left(\frac{kp21_{k,i,j} * M_{1,k,i,j}}{kp12_{k,i,j} * M_{2,k,i,j}}\right)^2 * kt11_{k,i,j} + \frac{2 * kt12_{k,i,j} * kp21_{k,i,j} * M_{1,k,i,j}}{kp12_{k,i,j} * M_{2,k,i,j}} + kt22_{k,i,j}}}$$

$$PP_{k,i,j} = \frac{kp21_{k,i,j} * M_{1,k,i,j} * Q_{k,i,j}}{kp12_{k,i,j} * M_{2,k,i,j}}$$

$$\frac{dI_{k,i,j}}{dx} = \left(\frac{(I_{k,i,j} - I_{k-1,i,j}) * \frac{Mw_I}{\rho}}{tr} - kd * (I_{k,i,j}) * \frac{Mw_I}{\rho} \right) \frac{1}{v}$$

$$\frac{dM_{1,k,i,j}}{dx} = \left(\frac{(M_{1,k,i,j} - M_{1,k-1,i,j}) * \frac{Mw_I}{\bar{n}}}{tr} - (M_{1,k,i,j}) * (kp11_{k,i,j} * PP_{k,i,j} + kp21_{k,i,j} * Q_{k,i,j}) \frac{Mw_I}{\rho} \right) \frac{1}{v}$$

$$\frac{dM_{2,k,i,j}}{dx} = \left(\frac{(M_{2,k,i,j} - M_{2,k-1,i,j}) * \frac{Mw_2}{\rho}}{tr} - (M_{2,k,i,j}) * (kp21_{k,i,j} * PP_{k,i,j} + kp22_{k,i,j} * Q_{k,i,j}) \frac{Mw_2}{\rho} \right) \frac{1}{v}$$

$$\frac{dS_{k,i,j}}{dx} = \left(\frac{(S_{k,i,j} - S_{k-1,i,j}) * \frac{Mw_S}{\rho}}{tr} \right) \frac{1}{v}$$

Para modelar el proceso por este método se resuelven simultáneamente todas las ecuaciones en el sistema. Sin embargo se tiene la gran desventaja de que los estimados iniciales tienen que ser muy precisos para asegurar su convergencia.

Código de programación en MATLAB

Código correspondiente al modelo:

```
function odePFRSS2
clc; clear all; format compact;

%Constantes del sistema
T = 12+273.15;
V = 82.89e3;
F= 100;
f= 100;
R = 1.987;
A=5e3;
vel=V/(11*A);
tr=11;
x0=0;
x10=V/A;
rho = 0.948;
MW1 = 53.06;
MW2 = 86.04;
MWS = 207.25;
MWDMF = 73.09;
MWH2O = 18.015;
MWI = 164.2;

%Condiciones iniciales
I0=0.0171;
M1f=30.56;
M2f=3.8;
S=40-I0-M1f-M2f;

%Constantes cineticas
At11=4.7487e11;
At22=1.9198e12;
Ap11=1.9136e11;
Ap22=1.8550e11;
Et11=478.95;
Et22=242.3;
Ep11=5009.18;
Ep22=5087.47;
c11= -44.89;
c21=46.68;
c31=-368.99;
c12=9.41;
c22=96.53;
c32=262.14;

% ode15s
[x,F] = ode15s(@PFRSS1,[x0,x10],[I0,M1f,M2f]);

I=F(:,1); M1=F(:,2); M2=F(:,3);
```

```

x1=1-M1/M1f
% Peso molecular

MWF = 554.7*(M1./(S+M1+M2+I)).^(-4.109)+546.5*(M2./(S+M1+M2+I)).^(-
3.671);
Vis = 0.68143*MWF.^0.1168

figure
subplot(1,2,1)

plotyy(x,[Vis],x,MWF),title 'PFRSS',xlabel 'distancia(m)',ylabel 'Flujo
de alimentación (kg/h) ',grid
subplot(1,2,2)
plotyy(x,[F(:,2)],x,F(:,3)),title 'PFRSS',xlabel 'distancia(m)',ylabel
'Viscosidad(pois) ',grid

function dFdx=PFRSS1(x,F)
dFdx = zeros(3,1);
I=F(1); M1=F(2); M2=F(3);

%Constantes del sistema
T = 12+273.15;
V = 82.89e3;
F= 100;
f= 100;
R = 1.987;
A=5e3;
vel=V/(11*A);
tr=11;
x0=0;
x10=V/A;
rho = 0.948;
MW1 = 53.06;
MW2 = 86.04;
MWS = 207.25;
MWDMF = 73.09;
MWH2O = 18.015;
MWI = 164.2;

%Condiciones iniciales
I0=0.0171;
M1f=30.56;
M2f=3.8;
S=40-I0-M1f-M2f;

%Constantes cineticas
At11=4.7487e11;
At22=1.9198e12;
Ap11=1.9136e11;
Ap22=1.8550e11;
Et11=478.95;
Et22=242.3;
Ep11=5009.18;

```

```

Ep22=5087.47;
c11= -44.89;
c21=46.68;
c31=-368.99;
c12=9.41;
c22=96.53;
c32=262.14;

%Variables cineticas
Po = M1f+M2f - (M1*MW1/rho+M2*MW2/rho);
x1 = (M1*MW1/rho) / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW1/rho)+S+Po);
x2 = (M2*MW2/rho) / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW2/rho)+S+Po);
xPo = Po / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW2/rho)+S+Po);
xS = S / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW2/rho)+S+Po);
rhow = 0.9764;
nu1 = x1; rho1 = 0.81;
nu2 = x2; rho2 = 0.956;
nup = xPo; rhop = 1.17*rhow;
nus = xS; rhos = rhow;
%
xT = nup*rhop/(nus*rhos + nu1*rho1 + nu2*rho2 + nup*rhop);

%
gt11 = exp(c11*xT + c21*xT^2 + c31*xT^3);
gt22 = exp(c12*xT + c22*xT^2 + c32*xT^3);
gp11 = 1;
gp22 = 1;
%
kt11 = At11*exp(-Et11/(R*T))*gt11;
kt22 = At22*exp(-Et22/(R*T))*gt22;
kp11 = Ap11*exp(-Ep11/(R*T))*gp11/3600;
kp22 = Ap22*exp(-Ep22/(R*T))*gp22/3600;
%
kt12 = sqrt(kt11*kt22);
kp12 = sqrt(kp11*kp22);
kp21 = kp12;
%
kd = 60*6.32e16*exp(-15.43e3/T);
%
Q = sqrt((2*f*kd)/(kt11*((kp21*(M1*MW1/rho))/(kp12*(M2*MW2/rho)))^2 +
2*kt12*((kp21*(M1*MW1/rho))/(kp12*(M2*MW2/rho))) + kt22));
PP = (kp21*(M1*MW1/rho))*Q/(kp12*(M2*MW2/rho));

% Ecuaciones Diferenciales

dIdx = ((I0 -I*MWI/rho)/tr -kd*I*MWI/rho)/vel;
dM1dx = ((M1f-M1*MW1/rho)/tr -M1*(kp11*PP + kp21*Q)*MW1/rho)/vel;
dM2dx = ((M2f-M2*MW2/rho)/tr -M2*(kp12*PP + kp22*Q)*MW2/rho)/vel;

dFdx=[dIdx,dM1dx,dM2dx]';

function Conversion
Conversion=(M1f-M1)+(M2f-M2)
plot(conversion),title 'Conversion vs x', xlabel 'x', ylabel
'Conversion',grid

```

Código correspondiente a la optimización del modelo

```
function PFRfinal
clc;clear all; format compact;
%Condiciones iniciales de alimentacion
I0=0.0171;
M1f=37.56;
M2f=3.8;
S=40-I0-M1f-M2f;
% condiciones finales de alimentacion
I02=0.0171*1.1;
M1f2=37.56*2;
M2f2=3.8*1.3;
S2=40-I0-M1f-M2f;
% condiciones deseables a la salida
Iout2 = 6.5841e-004; M1out2 = 44.5833; M2out2 = 2.1472;
Visout2 = 2.3107; MWFout2 = 3.4709e+004;
yd = [Iout2,M1out2,M2out2,Visout2,MWFout2];
%
nd = 10;
tspan = linspace(0,1,nd);
% FMINCON
A = []; B = []; Aeq = []; Beq=[];
options = optimset('display','iter','tolfun',1e-5,'maxiter',5);
M1fdv(1:nd) = linspace(M1f,M1f2,nd); M2fdv(1:nd) =
linspace(M2f,M2f2*1.2,nd);
y0 = [M1fdv,M2fdv];
lb(1:length(y0)) = 0; ub(1:length(y0)) =80;
[y,fmin,flag,OUTPUT,stat,GRAD,HESSIAN]=...
    fmincon(@fobjPAN2,y0,A,B,Aeq,Beq,lb,ub,[],options,tspan,nd,yd);
M1fsoln= y(1:nd); M2fsoln=y(nd+1:2*nd);
%
%
for i=1:length(M1fsoln)
    M1f=M1fsoln(i);M2f=M2fsoln(i);
    %Condiciones iniciales
    I0=0.0171;%kg/h
    S=40-I0-M1f-M2f;
    [Iout,M1out,M2out,Visout,MWFout]=pfrTracking(I0,M1f,M2f,S);
    Isout(i)=Iout;
    M1sout(i)= M1out;
    M2sout(i)=M2out;
    Vissout(i)=Visout;
    MWFsout(i)=MWFout;
end
%
[tt,M1fM1f]=stairs(tspan,M1fsoln);
[tt,M2fM2f]=stairs(tspan,M2fsoln);
%
figure(1)
subplot(2,2,1), [AX,H1,H2] = plotyy(tt,M1fM1f,tt,M2fM2f),grid
    set(get(AX(1),'Ylabel'),'String','M_1','color','k')
    set(get(AX(2),'Ylabel'),'String','M_2','color','k')
    set(H1,'color','k','LineStyle','--','linewidth',2)
    set(H2,'color','k','LineStyle','-','linewidth',2)
%
```

```

subplot(2,2,2),plot(tspan,Isout,'k','linewidth',2),grid
    ylabel('initiator')
subplot(2,2,3),plot(tspan,Vissout,'k','linewidth',2),grid
    ylabel('\mu'), xlabel('time')
subplot(2,2,4),plot(tspan,MWFsout,'k','linewidth',2),grid
    ylabel('molecular weight'), xlabel('time')

% inicio del archivo fobjPAN2.m
function f = fobjPAN2(y,tspan,nd,yd)
M1fdv= y(1:nd); M2fdv=y(nd+1:2*nd);
% condiciones deseadas al final de la operacion
Iout2=yd(1);M1out2=yd(2);M2out2=yd(3);Visout2=yd(4);MWFout2=yd(5);
%
for i=1:length(tspan)
    M1f= interp1(tspan,M1fdv,tspan(i));
    M2f= interp1(tspan,M2fdv,tspan(i));
    %Condiciones iniciales
    I0=0.0171;%kg/h
    S=40-I0-M1f-M2f;
    [Iout,M1out,M2out,Visout,MWFout]=pfrTracking(I0,M1f,M2f,S);
    Isout(i)=Iout;
    M1sout(i)= M1out;
    M2sout(i)=M2out;
    Vissout(i)=Visout;
    MWFsout(i)=MWFout;
    phiI(i) = 1-Isout(i)/Iout2;
    phiM1(i) = 1-M1sout(i)/M1out2;
    phiM2(i) = 1-M2sout(i)/M2out2;
    phiVis(i) = 1-Vissout(i)/Visout2;
    phiMWF(i) = 1-MWFsout(i)/MWFout2;
    phiI2(i)= phiI(i)*phiI(i);
    phiM12(i)= phiM1(i)*phiM1(i);
    phiM22(i)= phiM2(i)*phiM2(i);
    phiVis2(i)= phiVis(i)*phiVis(i);
    phiMWF2(i)= phiMWF(i)*phiMWF(i);
end
%
phi = phiM12 + phiM22;
% fobj
f=trapz(tspan,phi);
%funcion objetivo que se optimiza

% fin del archivo fobjPAN2.m

function [Iout,M1out,M2out,Visout,MWFout]=pfrTracking(I0,M1f,M2f,S)
%clc; clear all; format compact;

%Constantes del sistema
T = 12+273.15;
V = 82.89e3;
F= 100;
f= 100;
R = 1.987;
A=5e3;
vel=V/(11*A);

```

```

tr=11;
x0=0;
x10=V/A;
rho = 0.948;
MW1 = 53.06;
MW2 = 86.04;
MWS = 207.25;
MWDMF = 73.09;
MWH2O = 18.015;
MWI = 164.2;

%Constantes cineticas
At11=4.7487e11;
At22=1.9198e12;
Ap11=1.9136e11;
Ap22=1.8550e11;
Et11=478.95;
Et22=242.3;
Ep11=5009.18;
Ep22=5087.47;
c11= -44.89;
c21=46.68;
c31=-368.99;
c12=9.41;
c22=96.53;
c32=262.14;

% ode15s
[x,F] = ode15s(@PFRSS1,[x0,0.1*x10],[I0,M1f,M2f]);

I=F(:,1); M1=F(:,2); M2=F(:,3);
x1=1-M1/M1f;
% Peso molecular

MWF = 554.7*(M1./(S+M1+M2+I)).^(-4.109)+546.5*(M2./(S+M1+M2+I)).^(-
3.671);
Vis = 0.68143*MWF.^0.1168;
%
Iout=I(end);M1out=M1(end);M2out=M2(end);Visout=Vis(end);MWFout=MWF(end);
%
'conversion',grid

function dFdx=PFRSS1(x,F)
dFdx = zeros(3,1);
I=F(1); M1=F(2); M2=F(3);

%Constantes del sistema
T = 12+273.15;
V = 82.89e3;
F= 100;
f= 100;
R = 1.987;
A=5e3;
vel=V/(11*A);
tr=11;
x0=0;

```

```

x10=V/A;
rho = 0.948;
MW1 = 53.06;
MW2 = 86.04;
MWS = 207.25;
MWDMF = 73.09;
MWH2O = 18.015;
MWI = 164.2;

%Condiciones iniciales
I0=0.0171;
M1f=37.56;
M2f=3.8;

%Constantes cineticas
At11=4.7487e11;
At22=1.9198e12;
Ap11=1.9136e11;
Ap22=1.8550e11;
Et11=478.95;
Et22=242.3;
Ep11=5009.18;
Ep22=5087.47;
c11= -44.89;
c21=46.68;
c31=-368.99;
c12=9.41;
c22=96.53;
c32=262.14;

%Variables cineticas
Po = M1f+M2f - (M1*MW1/rho+M2*MW2/rho);
x1 = (M1*MW1/rho) / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW1/rho)+S+Po);
x2 = (M2*MW2/rho) / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW2/rho)+S+Po);
xPo = Po / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW2/rho)+S+Po);
xS = S / ((M1*MW1/rho)+(M2*MW2/rho)+S+Po);
rhow = 0.9764;
nu1 = x1; rho1 = 0.81;
nu2 = x2; rho2 = 0.956;
nup = xPo; rhop = 1.17*rhow;
nus = xS; rhos = rhow;
%
xT = nup*rhop/(nus*rhos + nu1*rho1 + nu2*rho2 + nup*rhop);

%
gt11 = exp(c11*xT + c21*xT^2 + c31*xT^3);
gt22 = exp(c12*xT + c22*xT^2 + c32*xT^3);
gp11 = 1;
gp22 = 1;
%
kt11 = At11*exp(-Et11/(R*T))*gt11;
kt22 = At22*exp(-Et22/(R*T))*gt22;
kp11 = Ap11*exp(-Ep11/(R*T))*gp11/3600;

```

```

kp22 = Ap22*exp(-Ep22/(R*T))*gp22/3600;
%
kt12 = sqrt(kt11*kt22);
kp12 = sqrt(kp11*kp22);
kp21 = kp12;
%
kd = 60*6.32e16*exp(-15.43e3/T);
%
Q = sqrt((2*f*kd)/(kt11*((kp21*(M1*MW1/rho))/(kp12*(M2*MW2/rho)))^2 +
2*kt12*((kp21*(M1*MW1/rho))/(kp12*(M2*MW2/rho))) + kt22));
PP = (kp21*(M1*MW1/rho))*Q/(kp12*(M2*MW2/rho));

% Ecuaciones Diferenciales

dIdx = ((I0 -I*MWI/rho)/tr -kd*I*MWI/rho)/vel;
dM1dx= ((M1f-M1*MW1/rho)/tr -M1*(kp11*PP + kp21*Q)*MW1/rho)/vel;
dM2dx = ((M2f-M2*MW2/rho)/tr -M2*(kp12*PP + kp22*Q)*MW2/rho)/vel;

dFdx=[dIdx,dM1dx,dM2dx]';

function Conversion
Conversion=(M1f-M1)+(M2f-M2)
plot(conversion),title 'Conversion vs x', xlabel 'x', ylabel
'Conversion',grid

```

Bibliografía:

Bequette, B. W. Nonlinear Control of Chemical Processes: A Review. Ind. Eng. Chem. Res., 1391-1413 .(1991).

Flores Tlacuahuac, A., S. Terrazas Moreno, and L. T. Biegler, **“On Global Optimization of Highly Nonlinear Dynamic Systems,”** Industrial and Engineering Chemistry Research, 47, 8, pp 2643 - 2655, (2008)

Biegler, L.T. Nonlinear Programming: Concepts, Algorithms, and Applications to Chemical Processes. SIAM. 2010

Cartwright, J. Stiff Problems. Recuperado el Febrero de 2013, de A Nonlinear Stability: <http://lec.ugr.es/~julyan/papers/rkpaper/node6.html>. (1995)

GIUDICI, R. POLYMERIZATION REACTION ENGINEERING: A PERSONAL OVERVIEW OF THE STATE-OF-ART. Latin American Applied Research, 351-356. . (2000)

Friis, N. and Hamielec, A.E., "Kinetics of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate Emulsion Polymerization", J. Appl. Poly. Sci., 19, 97-113 (1975).

Jorge Nocedal Stephen J. Wright, Numerical Optimization. 2nd ed. 2006. Springer Series in Operations Research and Financial Engineering

Lambert, J. D. Numerical Methods for Ordinary Differential Systems. (1991).

RT Ross, RL Laurence Gel effect and free volume in the bulk polymerization of methyl methacrylate. - AIChE Symp. Ser, (pag. 74) 1976 - AIChE: New York

Levin, P. M. Acrilan, Orlon, X-51. ECT. (1975).

Matyjaszewsku, K. Macromolecules. (1994).

Krik-Othmer encyclopedia of chemical technology. Chap. 10. Fibers (Acrylic)

DT Trent - New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996

Petzold, L. Automatic Selection of Methods for Solving Stiff and Nonstiff Systems of Ordinary Differential Equations. SIAM J. Sci. Stat. Comput, Vol, 4 No.1. (1983).

R.J. Minari, L. G. Emulsion copolymerization of acrylonitrile and butadiene in a train of CSTRs. Intermediate addition policies for improving the product. Latin American Applied Research, 301-308. (2006).

Vallecillo-Gómez, JC, Tapia-Picazo, A, Bonilla-Petriciolet, G.G. De-Alba-Pérez-de-Gracia. Free Radicals Copolymerization Optimization, System: Acrylonitrile-Vinyl Acetate in CSTR 21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 21, S.V. 2011;849-854.

E. Süli. Numerical Solution of Ordinary Differential Equations. http://www.uta.edu/faculty/rccli/Teaching/math5339/reading/nsod_esbysuli2010.pdf. April 2013

Soane, D. K. High-Conversion Diffusion-Controlled Copolymerization Kinetics. Macromolecules, 700-710. (1988).

Tlacuahuac, A. F. MATEMATICAS AVANZADAS. (2008).

Wen Yen Chiu, G. M. A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization. Macromolecules, 348-357. (1983).

Shacham, M. B. (2007). Problem Solving in Chemical and Biochemical Engineering with POLYMATH, Excel and MATLAB. Prentice-Hall.