



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**OPTIMIZACION DINAMICA MULTIOBJETIVO DE POLI  
(METACRILATO DE METILO) POR LOTES.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**

**EDGAR OMAR VEGA GONZÁLEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. MARTÍN RIVERA TOLEDO**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019**



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**                 **Martin Rivera Toledo.**

**VOCAL:**                         **Ileana Rodríguez Castañeda.**

**SECRETARIO:**                 **Alberto Castañeda Campillo.**

**1er. SUPLENTE:**                 **Marco Turcio Cuevas.**

**2° SUPLENTE:**                 **Leonardo Daniel Soria Rodríguez.**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**DR. MARTÍN RIVERA TOLEDO**

## **SUSTENTANTE:**

**EDGAR OMAR VEGA GONZÁLEZ**

Agradecimientos.

## **AGRADECIMIENTO**

Acrónimos y símbolos.

## ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS.

- PMMA poli (metacrilato) de metilo.
- MMA metacrilato de metilo.
- FRP polimerización por radicales libres.
- RB reactor lotes.
- CCS modelo cinético Chiu, Carratt y Song.
- PDEs sistema de ecuaciones diferenciales parciales.
- [X] conversión de monómero.
- [Mw] distribución de peso molecular.
- DAEs sistema de ecuaciones diferencial-algebraico.
- NBI Estrategia de optimización Normal Boundary Intersection.
- $\theta_{fs}$  Temperatura del fluido de servicio.
- FX función objetivo maximizar conversión de monómero.
- FMw función objetivo minimizar distribución de peso molecular.
- SC NBI Solución compromiso desplegada por técnica NBI
- Qrxn Calor de reacción.
- Qcvn Calor por fenómeno Convectivo.
- Qsv Calor de servicio.
- CH<sub>3</sub> radical metil.
- PVC Poli(cloruro) de Vinilo
- PP Poli(propileno)
- A y B moléculas presentes en fenómeno de difusión en una reacción de polimerización.
- J flux de masa promedio.
- Keff constante de velocidad efectiva.
- VHW modelo cinético
- V volumen de mezcla de reacción.
- [I] concentración de iniciador.
- Kp coeficiente cinético de reacción.
- Rp velocidad en la etapa de propagación.
- [M] concentración de monómero.
- f eficiencia del iniciador
- $[\lambda_i]$  Concentración de cadenas poliméricas vivas.
- $\epsilon$  Factor de reducción del volumen de la mezcla.
- Dm densidad del monómero
- Dp densidad del polímero.
- $[\mu_i]$  Concentración de cadenas poliméricas muertas.
- EDOs sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.
- $\alpha$  Difusividad térmica del material
- hfs coeficiente de transferencia de calor.
- $\rho$  Densidad promedio de la mezcla.

## Acrónimos y símbolos.

- $C_p$  Capacidad térmica.
- $H$  Espesor de la placa
- $Q_{rxn}$  Calor de reacción producido durante la polimerización.
- $\tau$  tiempo adimensional de reacción.
- $\zeta$  Longitud adimensional.
- $\Theta$  temperatura adimensional.
- $\Theta_{fs}$  temperatura adimensional del fluido de servicio.
- $\bar{I}$  Concentración adimensional de iniciador.
- $\lambda_k$  Concentración adimensional de cadenas poliméricas vivas.
- $A_i$  constantes adimensionales de reacción.
- $Bi$  numero adimensional de Biot.
- NFE número de elementos finitos.
- NC número de puntos de colocación.
- $\Delta\tau_m$  Longitud de elemento finito.
- $A_{nk}$  matriz de colocación.

## Índice y tablas de contenido.

### INDICE

1	Introducción .....	1
2	Objetivos .....	4
3	¿Qué es el poli (metacrilato de metilo) PMMA? .....	5
3.1	Composición química. ....	5
3.2	Usos, aplicaciones y tendencias.....	6
3.3	Perspectivas de la industria. ....	9
3.4	Perspectivas de aplicación.....	10
4	Aspectos de procesamiento en reactores por lotes. ....	11
4.1	Medidas en línea. ....	12
4.2	Mecanismos de Polimerización. ....	13
4.3	Proceso de manufactura. ....	14
5	El modelo cinético. ....	15
5.1	Modelo Cinético para la Polimerización del MMA. ....	15
5.2	Modelos controlados por la difusión.....	16
5.3	Aspectos Fundamentales.....	16
6	Modelo matemático.....	23
6.1	Balance de masa para cada especie presente. ....	24
6.1.1	Iniciación.....	24
6.1.2	Propagación.....	25
6.1.3	Terminación.....	25
6.2	Balances de masa para las especies presentes en el proceso de polimerización de MMA. 27	
7	Modelo de optimización.....	30
8	Optimización dinámica multiobjetivo para la producción de PMMA en reactor por lotes.....	36
8.1	Optimización Dinámica.....	37

## Índice y tablas de contenido.

8.2	Enfoques numéricos de solución.....	39
8.3	Polinomios de colocación.....	39
8.4	Esquema de discretización.....	42
9	Método NBI (Normal Boundary Intersection).....	44
9.1	Solución Pareto.....	44
9.1.1	Punto Utopía.....	45
9.1.2	Solución Compromiso.....	45
9.2	Método NBI solución a problemas de optimización dinámica multiobjetivo.....	46
9.2.1	Método NBI.....	46
10	Resultados.....	49
10.1	Resultados de simulación con temperatura de fluidos de servicio constante.....	50
10.2	Análisis y discusión de resultados. 3 [mm] y 6 [mm].....	53
10.3	Solución problema de optimización dinámica multiobjetivo. Estrategia NBI.....	55
10.4	Conjunto Pareto, soluciones factibles, espesor de 3 mm.....	56
10.5	Conjunto Pareto, soluciones factibles, espesor de 6 mm.....	61
10.6	Q reacción.....	65
10.7	Q convección.....	65
10.8	Servicios de Calentamiento / Enfriamiento. Qsv.....	66
10.9	Perfiles calor de reacción.....	67
10.10	Perfiles Calor mecanismo Convectivo.....	68
10.11	Perfiles Calor de Servicio (Calentamiento/ enfriamiento).....	69
11	Conclusiones.....	73
12	Apéndices.....	75
12.1	GAMS.....	75
12.2	GAMS/CONOPT.....	75
12.3	Datos de diseño.....	78



## Índice y tablas de contenido.

13 Bibliografía .....	79
-----------------------	----

### **Ecuaciones.**

Ecuación 1.- Ley de Fick.....	17
Ecuación 2.-J flux de masa promedio de moléculas B migrando hacia las moléculas A. ....	18
Ecuación 3.- Concentración de B. ....	18
Ecuación 4.- Coeficiente de reacción global. ....	18
Ecuación 5.- Coeficiente cinético efectivo. Contribución cinética y por difusión. ....	18
Ecuación 6.-Constante de velocidad efectiva de propagación. ....	20
Ecuación 7.-Balance de Iniciador.....	24
Ecuación 8.-Balance de monómero.....	25
Ecuación 9.-Balance cadenas vivas y muertas. ....	26
Ecuación 10.-Balance de radicales. ....	26
Ecuación 11.-Balance de cadena polimérica viva. ....	26
Ecuación 12.-Volumen de mezcla de reacción en el reactor. ....	26
Ecuación 13.-Concentración de monómero. ....	26
Ecuación 14.-Factor de reducción de volumen de mezcla de reacción. ....	26
Ecuación 15.- Balance de masa iniciador.....	27
Ecuación 16.-Balance masa conversión de monómero. ....	27
Ecuación 17.-Balance de masa para el momento vivo 0. ....	27
Ecuación 18.-Balance de masa para el momento vivo 1. ....	27
Ecuación 19.-Balance de masa para el momento vivo 2. ....	27
Ecuación 20.-Balance de masa para el momento muerto 0. ....	27
Ecuación 21.-Balance de masa para el momento muerto 1. ....	27
Ecuación 22.-Balance de masa para el momento muerto 2. ....	27
Ecuación 23.-Sistema dinámico proceso de polimerización de MMA. ....	28
Ecuación 24 Variables adimensionales. a), b), c), d), e), f).....	31
Ecuación 25 Razón de cambio del tiempo adimensional respecto del tiempo.....	31
Ecuación 26 Razón de cambio del momento vivo k-esimo adimensional respecto del tiempo.....	32
Ecuación 27 Representación del momento vivo k-esimo, en forma exponencial. ....	32
Ecuación 28 Razón de cambio adimensional, del momento vivo k-esimo respecto del tiempo adimensional.....	32
Ecuación 29 Balance de masa adimensional iniciador.....	32
Ecuación 30 Balance de masa adimensional , conversión de monómero. ....	32
Ecuación 31 Balance de masa adimensional del momento vivo 0 ....	33
Ecuación 32 Balance de energía adimensional. Unidireccional coordenada Z. ....	33
Ecuación 33 Condiciones iniciales y de frontera adimensionales.....	33
Ecuación 34 Función objetivo. a) fMw b) fX. ....	34
Ecuación 35 Restricciones impuestas sobre función objetivo . Forma adimensional.....	35
Ecuación 36.-Esquema de discretización, variables de estado. ....	40
Ecuación 37.-Esquema de discretización, variables de control. ....	40
Ecuación 38.-Discretización variables de estado.....	41

## Índice y tablas de contenido.

Ecuación 39.-Continuidad variables de estado.....	41
Ecuación 40.-Lado derecho modelo matemático. ....	41
Ecuación 41.-Condiciones de frontera, balance de energía adimensional .....	41
Ecuación 42.- Discretización componentes de función objetivo $f_{Mw}$ y $f_X$ . Cuadratura de Radau....	41
Ecuación 43.-Formulación localizar Punto Utopía. ....	45
Ecuación 44.-Norma -Distancia entre dos puntos. ....	45
Ecuación 45.-Enfoque de normalización. Determinación de la solución compromiso. ....	46
Ecuación 46.-Formulación Estrategia NBI, Problema de optimación dinámica multiobjetivo. ....	47
Ecuación 47.-Relación calculo calor por mecanismo convectivo.....	65
Ecuación 48.-Relación calculo calor servicio calentamiento/enfriamiento. ....	66
Ecuación 49.- Formulación General NLP. ....	76

## Ilustraciones.

Ilustración 1 Polimerización de MMA (liquido), producción PMMA (solido).....	5
Ilustración 2 Estructuras de Ácido Acrílico, MMA y PMMA.....	6
Ilustración 3 Transiciones térmicas a) polímero amorfo. ....	12
Ilustración 4 Monómeros insaturados estireno, etileno y metil-metacrilato .Cadena de polimerización.....	14
Ilustración 5 Control por difusión: A) propagación, B) terminación C) iniciación. ....	19
Ilustración 6 Balance de energía unidireccional, coordenada Z. ....	28
Ilustración 7 Discretización del dominio espacial. ....	40
Ilustración 8 Esquema de discretización, dominio $[0, L]$ .....	42

## Tablas.

Tabla 1.-Problema de optimización dinámica multi-objetivo, polimerización de MMA en un reactor lotes. ....	36
Tabla 2.-Discretización variables de estado y continuidad para los perfiles.....	42
Tabla 3.-Relaciones para cálculo de calor de reacción. ....	65
Tabla 4.-Parámetros para el cálculo de calor por mecanismo convectivo.....	66
Tabla 5.-Relaciones y parámetros necesarios para el cálculo de Calor de servicio $Q_{sv}$ .....	66
Tabla 6 Datos de diseño. ....	78

# Capítulo 1

## 1 Introducción

El desarrollo de este trabajo engloba temas relacionados en el estudio de un proceso de producción de placas de poli(metacrilato de metilo) –PMMA– producto de la polimerización de metacrilato de metilo MMA vía una cinética por radicales libres FRP en un reactor por lotes RB este proceso es abordado desde la perspectiva de la optimización dinámica multi-objetivo y los objetivos son de naturaleza contrapuesta.

El tercer capítulo aborda aspectos referidos al PMMA su composición química, tendencias en la industria y aplicaciones.

El cuarto capítulo menciona aspectos propios a los reactores en procesos por lotes, relacionados con los polímeros.

El quinto capítulo se compone de una pequeña semblanza al proceso de manufactura de PMMA y una descripción del modelo cinético (CCS) implementado en este trabajo, se establecen aspectos útiles en el desarrollo de modelos controlados por fenómenos difusionales. En la parte final se mencionan características mínimas con las que debe contar un esquema de reacción y modelo matemático para considerarse eficiente, útil y aplicable para un RB así como para su simulación y control.

El sexto capítulo desarrolla el modelo matemático implementando balances de masa para las principales especies presentes en una polimerización FRP, se considera al iniciador, monómero y a los macro radicales vivos y muertos. Los balances toman lugar en las etapas de: iniciación, propagación y terminación, quedando fuera del análisis aquellas reacciones involucradas en la transferencia de productos puesto que no afectan la conversión de monómero en la reacción global.

Tanto los balances másicos como el energético se acoplan a la cinética de polimerización vía relaciones manipulables matemática, obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales parciales PDEs con sus respectivas condiciones iniciales y de frontera establecidas.

En el séptimo capítulo se transforma el modelo matemático a su forma adimensional y se desarrolla el modelo de optimización, cuyos objetivos son contrapuestos e identificados por las variables adimensionales conversión de monómero y distribución de peso molecular  $[X]$  y  $[M_w]$  respectivamente.

En el octavo capítulo se establece el problema de optimización dinámica multi-objetivo, se describe del proceso de discretización del conjunto de dominio espacial con el objeto de eliminar la dependencia sobre esta variable y transformar el PDEs en un sistema de ecuaciones diferenciales algebraicas DAEs.

Se mencionan las estrategias numéricas para hacer frente a problema de optimización dinámica, describiendo los enfoques directos e indirectos y estrategias numéricas para la discretización de las variables presentes en el problema sobre una abstracción del reactor de placas de PMMA.

El contenido del capítulo noveno resume definiciones y conceptos básicos para el desarrollo de soluciones mediante la estrategia NBI.

El capítulo decimo muestra los resultados del proceso de simulación manteniendo la temperatura del fluido de servicio  $\theta_{fs}$  en condiciones isotérmicas. Se muestran los perfiles de las variables de estado para el espesor de 3 mm a condiciones isotérmicas del fluido de servicio y se justifica trabajar con una placa de este espesor a 60 °C así como un análisis de sensibilidad con la temperatura de fluido de servicio como variable de control.

Se despliega el conjunto de soluciones óptimas que conforman el frente Pareto y los perfiles optimizados para  $\theta_{fs}$ , conversión de monómero y distribución de peso molecular. Se comparan los perfiles de temperatura desempeñados bajo tres formulaciones FX, FMw y SC NBI. Las primeras priorizan un objetivo individualmente, mientras que SC NBI es la solución que se compromete a cumplir ambos objetivos simultáneamente tanto como sea posible para la llamada solución eficiente.

Para el final de este capítulo se muestran los desarrollos y procedimientos para el cálculo de  $Q_{rxn}$  (calor de Reacción),  $Q_{cvn}$  (calor convección) y  $Q_{sv}$  (calor de servicio) para ambos espesores y se muestran los perfiles para cada contribución energética en el proceso de obtención de placas PMMA en un reactor por lotes.

### 2 Objetivos.

- Formular el problema de optimización dinámica multi-objetivo involucrando las variables de estado conversión de monómero "X" y distribución de peso molecular "Mw".

Haciendo uso del enfoque numérico denominado simultáneo.

- Dar solución al problema de optimización dinámica multi-objetivo tomando lugar en el proceso de polimerización de MMA en un proceso por lotes.
- Determinar los perfiles de temperatura descritos por el fluido de servicio (variable de control), como función del tiempo, de tal manera que impulse la temperatura de la mezcla de reacción y al mismo tiempo se alcancen los objetivos de maximizar la conversión de monómero y minimizar las variaciones para la distribución del peso molecular tanto como sea posible hacia un valor deseado correspondiente a su valor de calidad.

## Capítulo 3

### 3 ¿Qué es el poli (metacrilato de metilo) PMMA?

Este material pertenece a la familia del acrílico, su manufactura ofrece interesantes cualidades y flexibilidad derivando en una amplia variedad de usos a un bajo costo.

El PMMA deriva de procesos en la industria petroquímica siendo resultado de la transformación de su monómero base en estado líquido e incoloro, metacrilato de metilo MMA que al someterlo a un patrón de calentamiento produce mediante una reacción exotérmica de polimerización un material plástico sólido con características únicas y que toma la forma del molde donde sea vertido.



Ilustración 1 Polimerización de MMA (líquido), producción PMMA (sólido). (Rohm & Haas, 2016)

#### 3.1 Composición química.

Estructuralmente se encuentra constituido por su unidad monómerica el MMA, cuyas moléculas están constituidas por dos enlaces covalentes involucrando átomos de carbono, uno enlazando a dos hidrógenos y el otro enlazado un radical metil  $-CH_3$  a un grupo funcional derivado del ácido acrílico.

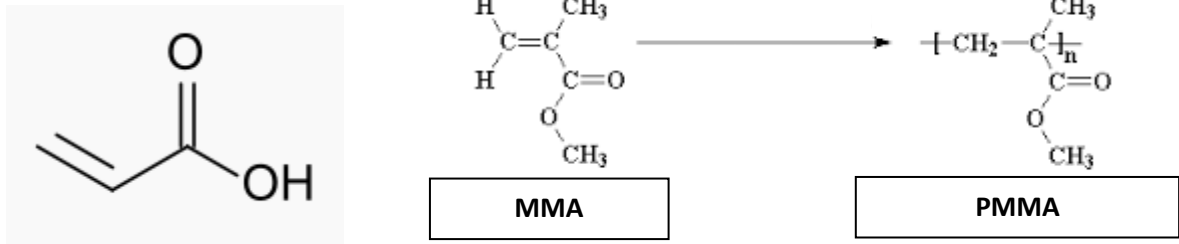


Ilustración 2 Estructuras de Ácido Acrílico, MMA y PMMA.(Mariano, 2016), (Wikipedia, 2016)

PMMA es un material plástico transparente, ligero con alta resistencia a impactos, a la intemperie y sustancias químicas, superior a otros materiales para uso en el campo de la óptica de gran estabilidad estructural con apariencia clara y cristalina.

En décadas pasadas se encontró un nicho para este material convirtiéndose en uno de los más novedosos y fascinantes materiales plásticos dotado de estética única desarrollado por la industria química priorizando su brillante transparencia, calidad, resistencia a impactos y con naturaleza multiformado, en la actualidad es materia prima de elementos de alta resistencia que proporciona estética y comodidad en nuestro entorno, se siguen líneas de investigación con fines médicos utilizando una mezcla de monómero y polímero en polvo como agente de anclaje en medicina para prótesis óseas o dentales (Charnley, 1960) y se desarrollan estudios como parte de los materiales ligeros para la industria automotriz resaltando su claridad, cristalinidad, transparencia, brillo, estabilidad física y química (Cole, Polymethyl methacrylate (PMMA) Market Global Trends & Forecasts to 2021, 2016)

### 3.2 Usos, aplicaciones y tendencias.

Un diferenciador entre polímeros tradicionales y los polímeros considerados de alto desempeño, es su facilidad de procesamiento y



condiciones menos rigurosas en la obtención de propiedades específicas el PMMA forma parte de esta última clasificación teniendo un amplio espectro y segmentos de aplicaciones.

En el contexto de aplicación a nivel industrial para el PMMA el segmento para uso final es dominado por la manufactura de placas en distintos espesores, seguido de las formas obtenidas por extrusión (Hutchinson, 2008). En 2016, la demanda global de PMMA se situó en 1,680.000.0 toneladas con ingresos mayores a 5,754.7 millones USD. La expectativa de crecimiento y demanda de estos productos es positiva con pronósticos favorables para los próximos 5 años. (Lane, Polymethyl methacrylate trends. Worldwide, 2016) Donde las tendencias y pronósticos se basan en novedosas aplicaciones para este material en artículos electrónicos como pantallas en las pantallas LED, Smart phones, etc. esto obedece a la combinación de sus propiedades ópticas y mecánicas.

Norte América es el tercer mercado a nivel mundial es liderado por el rubro del sector automotriz. Sudamérica favoreció este mercado y ejemplo de ello es la demanda de este material en Brasil, gracias a los pasados eventos mundiales, la Copa Mundial FIFA en 2014 y los Juegos Olímpicos en 2016. (Lane, Engineering Plastics A Global Market Overview, 2016)

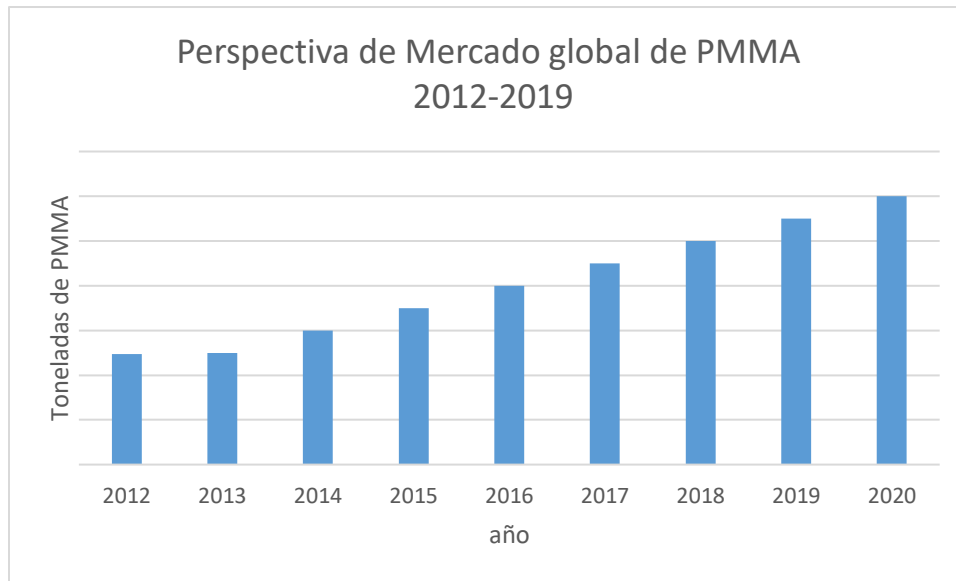


Grafico 1.-Mercado global de PMMA, perspectiva 2012-2019. (Lane, Polymethyl methacrylate trends. Worldwide, 2016)

La industria del transporte representa el mayor volumen de consumo de PMMA atendiendo a la demanda de vehículos de bajo peso con menores emisiones y mayor eficiencia de combustible este hecho impulsara el consumo de PMMA ya que la eficiencia del combustible es uno de los factores más importantes antes de comprar un vehículo así la reducción de peso ayuda a lograr mayor eficiencia de combustible y menos emisiones contaminantes. (Lane, Engineering Plastics A Global Market Overview, 2016) (Lane, Research and Market, 2015) El gobierno de los Estados Unidos ha aprobado una legislación que exige a los fabricantes mejorar la eficiencia de combustible alcanzando hasta 23.17 [km/L] para el año 2025.

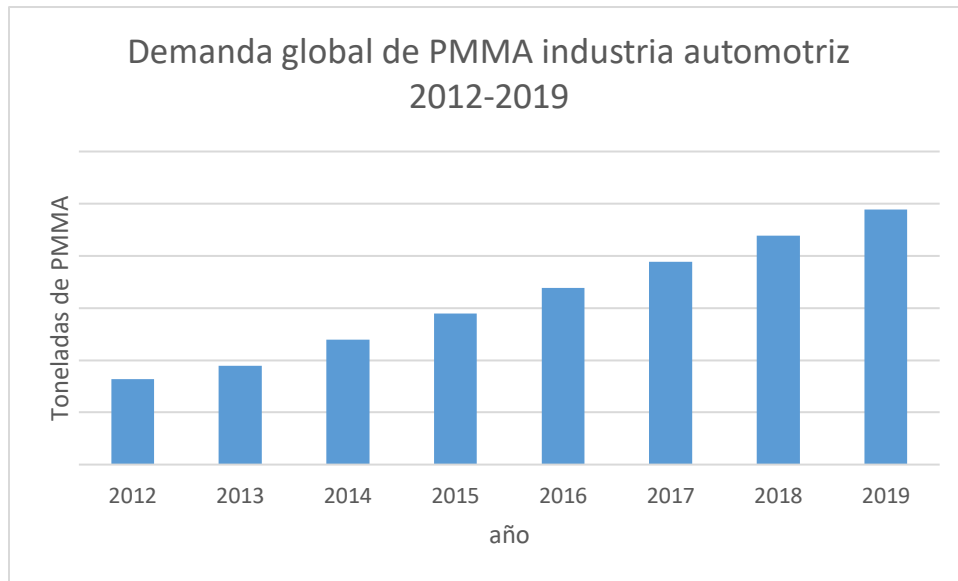


Grafico 2.- Demanda global de PMMA industria automotriz 2012-2019. (Lane, Engineering Plastics A Global Market Overview, 2016)

### 3.3 Perspectivas de la industria.

PMMA espera un crecimiento de su mercado siendo parte de dispositivos médicos presentándose como una alternativa a otros polímeros de uso similar tales como PVC y PP debido a riesgos de salud y bio-incompatibilidad de los últimos.

La creciente preocupación con respecto a la presencia de agentes nocivos plastificantes en el PVC ha sido un factor importante para la creciente importancia de PMMA en dispositivos médicos (Methyl Methacrylate (MMA) Industry Outlook to 2016 Market Size, 2014).

### 3.4 Perspectivas de aplicación.

Los segmentos de señalamientos y pantallas surgieron como el segmento de aplicaciones más grande y representaron más del 37% del mercado en el año 2014. La industria electrónica emergerá como el segmento dominante para aplicaciones de PMMA en 2020 (Cole, Global Polymethyl Methacrylate (PMMA) Market Size, Market Share, Application, 2015) (Lane, Research and Market, 2015) (Sullivan, 2014)

El uso de polímeros en medicina es aplicable en los siguientes campos:

Implantes y dispositivos que se utilizan dentro del cuerpo o en conjunción con él, prótesis cardiovasculares, extremidades, lentes oculares, implantes ortopédicos, accesorios quirúrgicos, microbiológica, patológica y material de laboratorio clínico comúnmente empleados en cirugía (Lane, Engineering Plastics A Global Market Overview, 2016).

### 4 Aspectos de procesamiento en reactores por lotes.

La evaluación de protocolos de operación en plantas de proceso requiere estrategias sólidas de ingeniería para obtener un desempeño satisfactorio del proceso de producción en términos de seguridad operacional, calidad en el producto y productividad. El control y monitoreo de reactores químicos juega un rol primordial para dicho fin, especialmente cuando se considera las operaciones en RB, de dinámica transitoria y altamente no lineal elementos en el desarrollo de esta actividad involucran:

**Modelado:** el modelado matemático proporciona los requerimientos cuantitativos necesarios para capturar la dinámica del sistema, los modelos matemáticos de un RB incluyen balances de conservación de masa y energía, cinética química, intercambio de calor y dinámica de fluidos, estas relaciones son utilizadas para ejecutar simulaciones, análisis de sensibilidad, identificación, control y diagnóstico (Caccavale., 2011).

**Control:** La temperatura dentro del reactor debe ser cuidadosamente controlada en orden de seguir un perfil deseado y determinado en función de la calidad del producto y seguridad en la operación, es aquí que podemos hacer uso de técnicas de optimización a través de la toma de medidas en línea y fuera de ella.

## 4.1 Medidas en línea.

En orden de asegurar la calidad del producto y seguridad en la operación el monitoreo de RB debe incluir al menos la medición de la temperatura, presión y alguna variable relacionada con la composición (K.H.L. Chau, 1999). La toma de medidas en línea se puede definir por valores obtenidos mediante instrumentos estrictamente conectados al reactor, en este contexto es la temperatura la variable de estado que con mayor frecuencia es monitoreada y controlada en RB ya que permite relacionar la temperatura de la mezcla de reacción con el fluido de intercambio de térmico y determinar así los flujos necesarios de este servicio. (Fabrizio Caccavale, 2011)

A través del conocimiento de las transiciones térmicas de materiales poliméricos se determinan las condiciones adecuadas de procesamiento y fabricación, se caracterizan sus propiedades físicas y mecánicas, así como la determinación de los límites apropiados de uso. (Carroll, 2013)

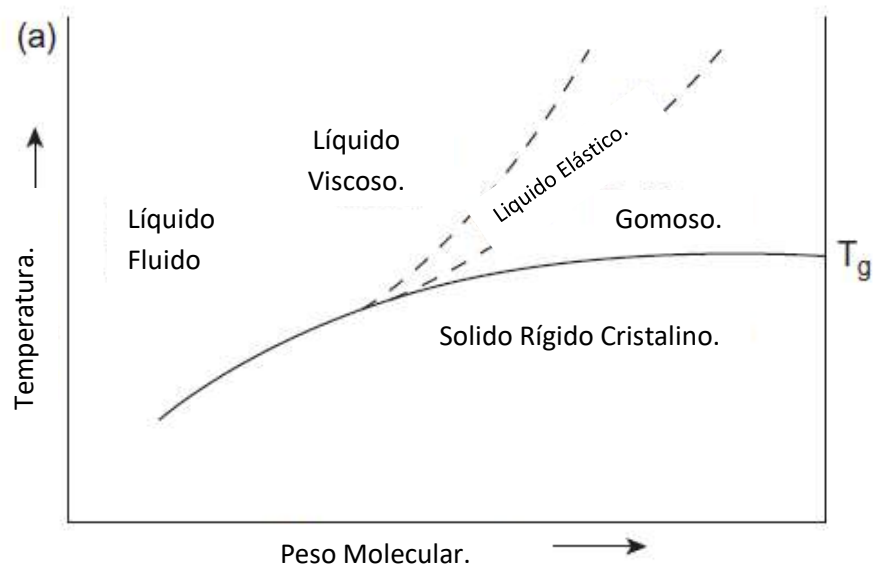


Ilustración 3 Transiciones térmicas a) polímero amorfo.(Carroll, 2013)

## 4.2 Mecanismos de Polimerización.

Podemos clasificar los materiales poliméricos obtenidos mediante: condensación o adición, dependiendo del tipo de reacción que envuelve su formación.

Los polímeros obtenidos por condensación son formados por una serie de reacciones caracterizadas por la interacción entre dos monómeros que pueden reaccionar formando una molécula de gran longitud. En este tipo de mecanismos las reacciones elementales ocurren entre grupos químicamente reactivos o grupos funcionales, en este tipo de procesos se libera una pequeña molécula generalmente  $H_2O$  o  $NH_3$ . (Hutchinson, 2008)

Los polímeros vía adición son producidos en reacciones donde los monómeros son agregados uno seguido de otro generando un rápido crecimiento en cadena y como en todas las reacciones en cadena tres pasos fundamentales están presentes:

- iniciación.
- propagación
- terminación.

Los monómeros que generalmente son empleados en una polimerización por adición son monómeros insaturados con enlaces dobles carbono-carbono ( $C=C$ ).

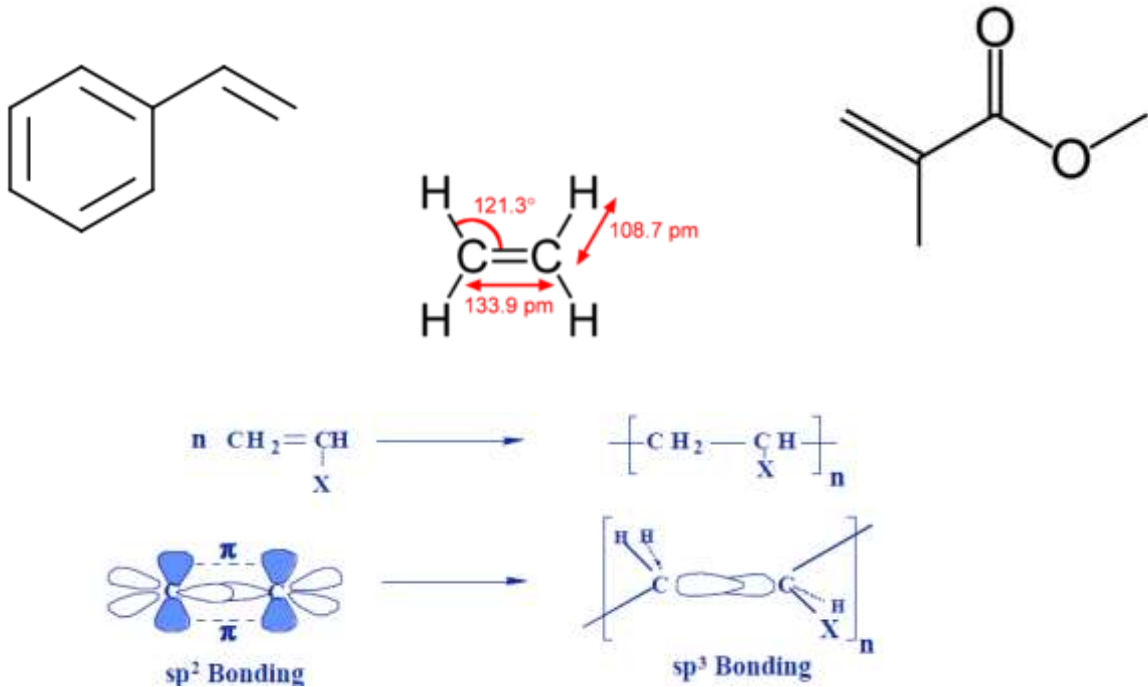


Ilustración 4 Monómeros insaturados estireno, etileno y metil-metacrilato .Cadena de polimerización. (Wikipedia, 2016)

### 4.3 Proceso de manufactura.

El proceso de polimerización para transformar MMA en PMMA fue reportado por los químicos alemanes Fittig y Paul en el año de 1877, Otto Rohm y Rolland Hill de Rohm & Hass Co. comercializaron el uso de PMMA en el año de 1931 pero no fue hasta 1936 cuando el proceso se implementó industrialmente en la producción de (polímeros acrílicos) placas de acrílico. (Hutchinson, 2008)



### 5 El modelo cinético.

Para analizar un proceso de polimerización se debe tener un claro entendimiento de los objetivos y tener presentes las restricciones y requisitos impuestos en el diseño y operación.

La polimerización vía radicales libre FRP es el proceso más utilizado en la producción de polímeros sintéticos. (Hutchinson, 2008)

Este procedimiento es el de mayor relevancia comercial en la preparación de polímeros de alto peso molecular y gran variedad de monómeros pueden ser polimerizados por esta vía.

Es importante alcanzar un entendimiento de como el mecanismo básico de FRP controla la velocidad de polimerización y la longitud promedio de la cadena del polímero, en una homo-polimerización como la sucedida en la obtención de PMMA donde sus propiedades mecánicas son controladas por la longitud de cadena promedio y su distribución tridimensional alcanzada.

#### 5.1 Modelo Cinético para la Polimerización del MMA.

El estudio de estos mecanismos obedece a la creciente demanda y desarrollo de nuevos materiales, donde su procesamiento requiere la comprensión de modelos cinéticos que involucran efectos controlados por la difusión presente en los mecanismos de reacción.

La cinética química y fenómenos físicos relacionados con la difusión de diversas especies reactivas juegan un papel relevante en las reacciones de polimerización: incrementos de viscosidad, efectos de auto aceleración y decrementos en las velocidades de terminación de cadena, son función de limitaciones difusionales. Los efectos difusivos se presentan con gran intensidad en tanto que la fase polimérica se aproxime a su temperatura de transición vítrea.

## 5.2 Modelos controlados por la difusión.

Se han propuesto diferentes teorías para modelar las reacciones controladas por la difusión en sistemas polimerizados vía radicales libres.

Esta categoría de modelos se fundamenta en la teoría de colisión en reacciones químicas que toman lugar en medio acuoso, utilizada por North (North, 1964) esta teoría es la base para los modelos desarrollados por Soong (W. Y. Chiu, 1983) y utilizados en la mayoría de artículos relacionados con polimerización vía radicales libres.

El modelo data en los ochentas y ha encontrado una gran cantidad de aplicaciones en el modelado de varios sistemas de polimerización bajo diferentes configuraciones de reactores y técnicas de procesamiento. (Kiparissides, Computer Optimal Control of Batch Polymerization Reactors, 1987)

## 5.3 Aspectos Fundamentales.

Las siguientes son características, consideraciones y suposiciones establecidas para la implementación del modelo. (Achilias, 2007)

## Capítulo 5

### Modelo cinético.

El modelo considera los efectos difusionales como parte integral de la reacción afectando los pasos de iniciación propagación y terminación.

(O'Neil, 1988)

- Elimina el uso de puntos críticos de quiebre (encontrados en los primeros modelos) y cuenta con gran poder de predicción.
- Se encuentran presentes dos especies químicas A y B, considera la concentración de B rededor de una partícula A la cual es el centro de dos esferas concéntricas.
- El radio interior  $r_{AB}$  caracteriza la mínima separación dentro de la cual todo movimiento difusivo se completa y las moléculas A-B pueden reaccionar.
- A una distancia  $r_B$  la concentración de las moléculas [B] se aproxima a la mayor concentración posible sin cambios en su seno  $C_B^b$
- J es el flux de masa promedio de moléculas B migrando hacia las moléculas A, resultado de la solución de la primera ley de Fick en estado estacionario y en coordenadas esféricas dadas las condiciones de frontera dirige a:

$$4\pi r^2 D_{AB} \left( \frac{dC_B}{dr} \right) = J$$

$$C_B = C_B^m, r = r_{AB}$$

$$C_B = C_B^b, r = r_B$$

Ecuación 1.- Ley de Fick.

- $D_{AB}$  es el coeficiente de difusión en base a la molécula reactiva, conformado por la contribución de dos semi-coeficientes es decir  $D_{AB}=D_A + D_B$ ,  $c_B^m$  es [B] en  $r_{AB}$  y  $c_B^b$  la concentración en el seno de B a una distancia  $r_B$ .
- La ecuación 2 se obtiene suponiendo que  $D_{AB}$  es independiente de  $r$  y que representa un coeficiente de difusión efectivo,  $r_{AB}$  es el radio efectivo de reacción.

En estado estacionario J es igual al consumo de moléculas B

$$J=k_0 C_B^m \frac{1}{N_A}$$

Ecuación 2.-J flux de masa promedio de moléculas B migrando hacia las moléculas A.

Introduciendo la solución de ecuación 1 en ecuación 2 y asumiendo que  $r_B \gg r_{AB}$  obtenemos:

$$C_B^m = \frac{C_B^b}{1 + k_0 / 4\pi N_A r_{AB} D_{AB}}$$

Ecuación 3.- Concentración de B.

$K_{eff}$  refiere al valor del coeficiente de reacción observado (expresado en el seno de B), podemos expresar la velocidad global de reacción como:

$$k_{eff} C_B^b = k_0 C_B^m$$

Ecuación 4.- Coeficiente de reacción global.

Combinando la ecuación 3 y la ecuación 4 obtenemos el coeficiente efectivo de velocidad.

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{4\pi N_A r_{AB} D_{AB}}$$

Ecuación 5.- Coeficiente cinético efectivo. Contribución cinética y por difusión.

Capítulo 5  
Modelo cinético.

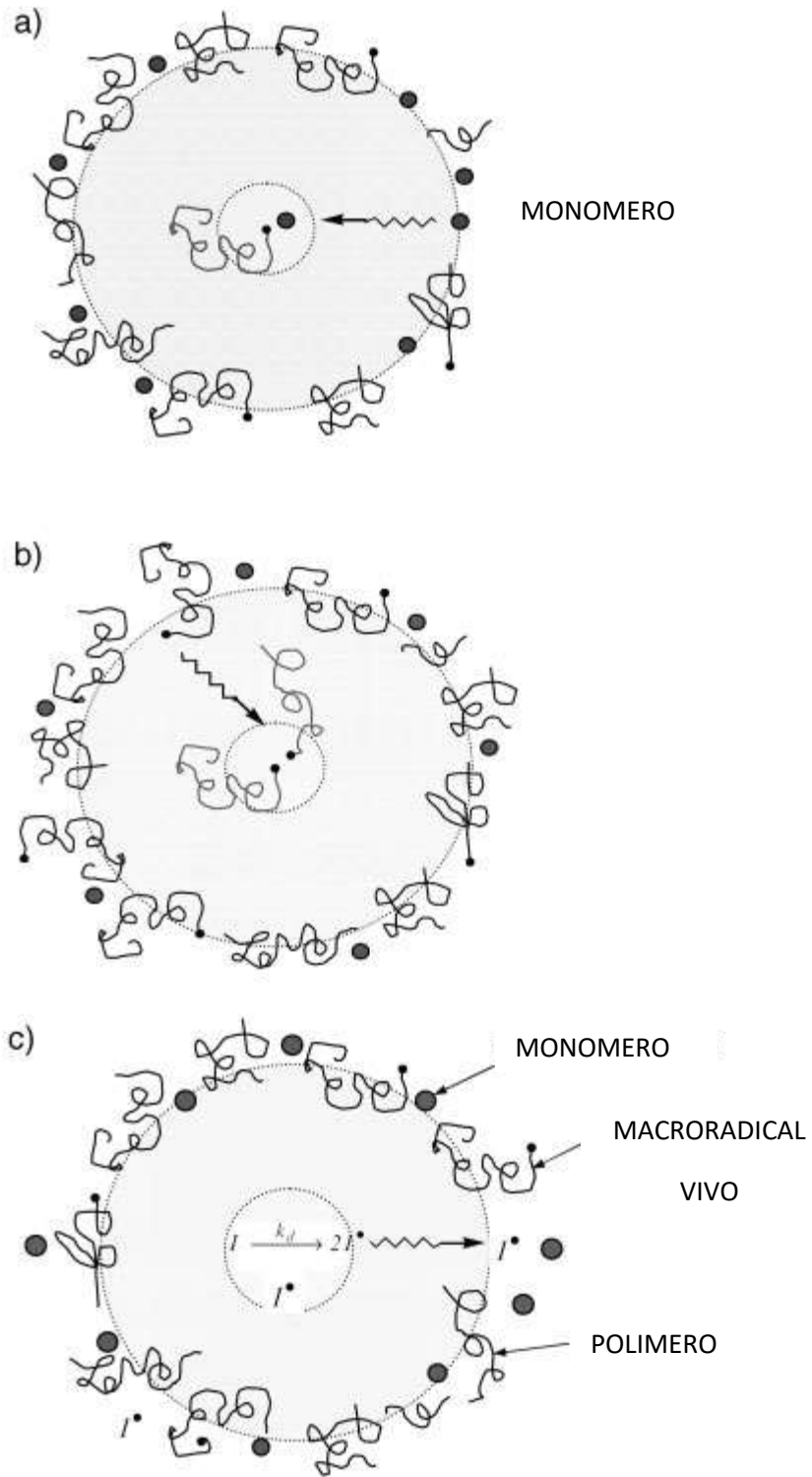


Ilustración 5 Control por difusión: A) propagación, B) terminación C) iniciación.

Esta expresión describe el acoplamiento de dos fenómenos de naturaleza química y física respectivamente, desarrollados paralelamente una contribución cinética  $k_0$  y otra difusional  $4\pi N_A r_{AB} D_{AB}$ , la ecuación 5 constituye la piedra angular de cualquier modelo que considere el control difusional.

Acorde a esta teoría si en la ilustración 7a la molécula B que se difunde es un monómero entonces  $k_{eff}$  representa la constante de velocidad efectiva de propagación

$$\frac{1}{k_{p,eff}} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{4\pi N_A r_{AB} D_{AB}}$$

Ecuación 6.-Constante de velocidad efectiva de propagación.

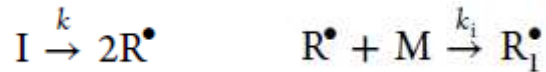
Dependiendo del tipo de molécula que presente difusión por ejemplo: polímero, macro radical vivo o monómero, es posible determinar los coeficientes cinéticos para las etapas de terminación, propagación o iniciación respectivamente.

Un mecanismo de polimerización vía radicales libres puede ser descrito por el siguiente esquema de reacciones. (Achillas, 2007)

---

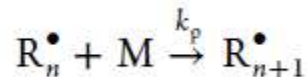
a) Iniciación

---



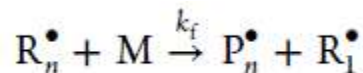
b) Propagación

---



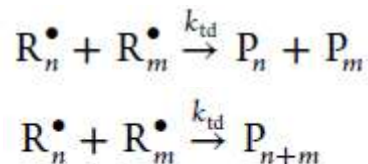
c) Cadena de Transferencia a monómero

---



d) Terminación por desproporción/combinación

---



Los  $k_i$  parámetros presentes en a), b), c) y d) describen cuantitativamente el efecto de los fenómenos por difusión estas limitaciones presentan diferentes manifestaciones con nombres característicos.

El impacto de la difusión en la etapa de terminación se etiqueta como efecto "Trommsdorff" o efecto gel, mientras que los efectos sobre las reacciones de propagación y de iniciación se conocen como el efecto vítreo y efecto jaula respectivamente. (O'Neil, 1988)

El mecanismo de reacción adoptado en este trabajo consta de una cinética idealizada vía radicales libres la cual considera las etapas de iniciación,

Capítulo 5  
Modelo cinético.

propagación y terminación, no considera las transferencias finales de producto.

El alcance de este modelo es suficiente para capturar la dinámica de las variables conversión y temperatura de reacción ya que presenta excelente congruencia al reproducir datos experimentales (Flores Tlacuahuac, 2006)

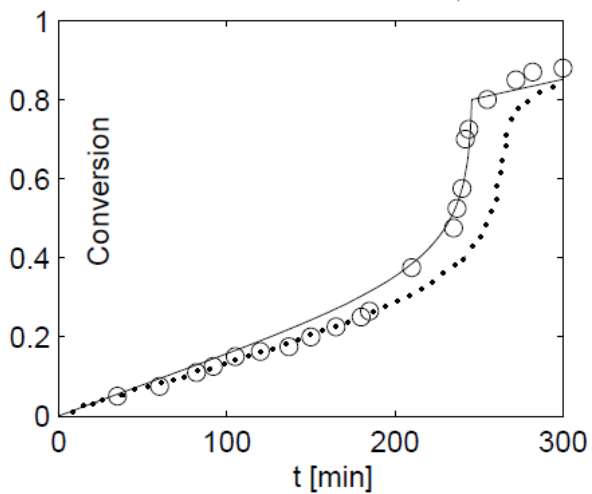


Grafico 3

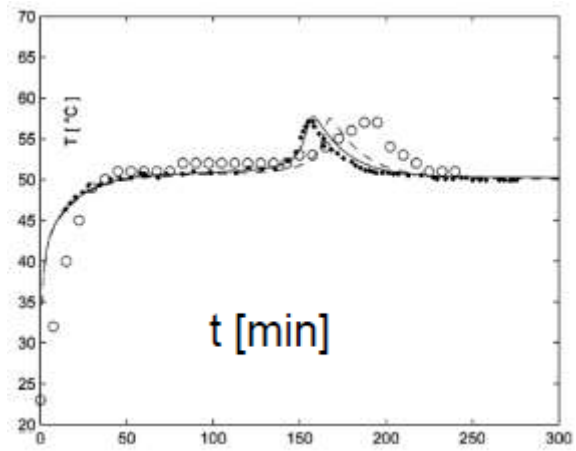


Grafico 4

Grafico 3. X Vs Tiempo, (...) modelo CCS, (-) VHW, (o) experimental.

Grafico 4.-Temperatura de reacción Vs Tiempo. (.....) Cinética utilizada, (-) Parámetros constantes, (---) Parámetros dependientes de temperatura, (o) experimentales. Condiciones isotérmicas.



### 6 Modelo matemático.

En la polimerización vía radicales libres los efectos de control por efectos de difusión afectan las tres etapas de reacciones que integran el mecanismo. Para describir la evolución de la variable peso molecular y propiedades estructurales de la cadena polimérica se derivan ecuaciones de balance de masa para todas las especies presentes en el reactor.

Esto constituye un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales, las cuales capturan la dinámica del sistema y constituyen las restricciones impuestas a la función objetivo en el modelo de optimización posteriormente desarrollado.

La cinética proporcionada en el capítulo anterior al ser acoplada con el modelo del reactor y condiciones de operación, controla la composición y determinan las características del producto de polimerización.

Los mayores problemas a nivel industrial en los reactores de polimerización se relacionan con el calor generado por las reacciones con alta exotermia y el gran incremento en la viscosidad del medio de reacción. La generación de calor acompañada a la baja difusividad térmica de la mezcla conduce a una súbita aceleración de la reacción, dificultando el control de las propiedades finales mecánicas del producto (Wen Yen Chiu, 1983).

Un incremento en la temperatura generalmente disminuye el grado de polimerización, las variaciones térmicas acarrearán una gran distribución de peso molecular que genera un deterioro en las propiedades mecánicas del polímero (Wen Yen Chiu, 1983). La importancia del control de los efectos térmicos y los fenómenos relacionados con un mal control de esta variable

son factores relevantes en el proceso y son función de la temperatura, aunado a ello elementos de seguridad y factores relacionados con la calidad del producto se convierten en componentes considerados en el desarrollo de este trabajo.

## 6.1 Balance de masa para cada especie presente.

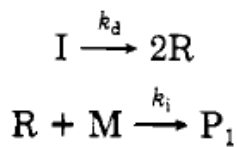
### 6.1.1 Iniciación.

La descomposición del iniciador produce dos radicales libres a la temperatura de la mezcla de reacción. Dos radicales primarios son formados y la constante de velocidad específica a una determinada temperatura es determinada por  $K_d$ .

La reacción continua si un radical  $R^*$  se agrega a un monómero activo y una manera de cuantificar la cantidad de radicales presentes es la eficiencia del iniciador determinada como  $f$ , esta es la fracción de todos los radicales generados y capturados por los monómeros, la eficiencia siempre es  $f \leq 1$ .

En un reactor por lotes no existen las entradas ni las salidas de materia, por lo que podemos despreciar los términos  $q_{in}$  y  $q_{out}$

**Balance iniciador.**



$$\frac{d(V[I])}{dt} = (q_{in}[I_{in}] - q_{out}[I_{out}]) - VRd$$

$$Rd = Kd[I]$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(IV)}{dt} = -kdI$$

Ecuación 7.-Balance de Iniciador.

### 6.1.2 Propagación.

En esta etapa los productos son formados y el centro activo de las moléculas cambia más no el número de ellas (polimerización sin ramificaciones). (Hutchinson, 2008)

Después del paso de iniciación, sucesivas adiciones de macro-radicales vivos a monómeros toman lugar, cada reacción implica la adición de un monómero al extremo de un monómero activo (radical) y cada una tiene la misma constante de velocidad de reacción  $K_p$ ,  $K_p$  es independiente del tamaño de los macro-radicales involucrados. El consumo de monómero en la etapa de iniciación es despreciable comparado con la etapa de propagación, así la velocidad de polimerización (consumo de monómero) puede ser igualada a la velocidad de propagación  $R_{pol} = R_p$  la velocidad de generación de calor es proporcional a la velocidad de esta reacción exotérmica. (Hutchinson, 2008)

Balance de monómero	$\frac{d(V[M])}{dt} = (q_{in}[M_{in}] - q_{out}[M_{out}]) - V r_{pol}$
$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$	$R_p = K_p[M][P_{tot}]$
$R + M \xrightarrow{k_i} P_1$	$\frac{1}{V} \frac{d(MV)}{dt} = -k_p[M][P_n]$
	$[P_{tot}] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n]$

Ecuación 8.-Balance de monómero.

### 6.1.3 Terminación.

Las adiciones de monómeros terminan por la interacción entre dos radicales formando un enlace entre electrones apareados su correspondiente constante de velocidad es  $K_{tc}$ . Constante de terminación por combinación

Capítulo 6

Modelo matemático.

Alternativamente dos radicales pueden formar dos nuevas moléculas en una reacción de desproporción. La terminación puede ocurrir por eventos de combinación o desproporción

<b>Balance cadenas vivas y muertas.</b>	$\frac{1}{V} \frac{d(PnV)}{dt} = kp[M](P(n-1) - Pn) - ktPnP$
$P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc}} M_{n+m}$	$\frac{1}{V} \frac{d(MnV)}{dt} = ktdPnP + \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P(n-m)$
$P_n + P_m \xrightarrow{k_{td}} M_n + M_m$	$\lambda k \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^k Pn$
	$\mu k \equiv \sum_{n=1}^{\infty} n^k Mn$

Ecuación 9.-Balance cadenas vivas y muertas.

$$\frac{1}{V} \frac{d(RV)}{dt} = 2fk_d[I] - kiR * [M]$$

Ecuación 10.-Balance de radicales.

$$\frac{d(V[\lambda_i])}{dt} = (q_{in}[\lambda_i] - q_{out}[\lambda_i]) + VR\lambda_i$$

Ecuación 11.-Balance de cadena polimérica viva.

Tanto el volumen de la mezcla de reacción como la concentración del monómero a lo largo del tiempo de reacción son función de la conversión del monómero por lo tanto, se establecen estas relaciones las que permiten conectar los balances de cada especie con el valor de estas variables en todo instante de la reacción:

$$V = V_0(1 + \epsilon X)$$

Ecuación 12.-Volumen de mezcla de reacción en el reactor.

$$M = M_0 \frac{1 - X}{1 + \epsilon X}$$

Ecuación 13.-Concentración de monómero.

$$\epsilon \equiv \frac{dm - dp}{dp}$$

Ecuación 14.-Factor de reducción de volumen de mezcla de reacción.

## Capítulo 6

### Modelo matemático.

La concentración de monómero se monitorea con la evolución de la conversión de monómero.

## 6.2 Balances de masa para las especies presentes en el proceso de polimerización de MMA.

$$\frac{\partial I}{\partial t} = -k_d - \frac{\varepsilon I}{1 + \varepsilon X} \lambda_0 (k_p + k_f)(1 - X)$$

Ecuación 15.- Balance de masa iniciador.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \lambda_0 (k_p + k_f)(1 - X)$$

Ecuación 16.-Balance masa conversión de monómero.

$$\frac{\partial \lambda_0}{\partial t} = -\frac{\varepsilon \lambda_0^2}{1 + \varepsilon X} (k_p + k_f)(1 - X) + 2fk_d I - k_t \lambda_0^2$$

Ecuación 17.-Balance de masa para el momento vivo 0.

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial t} = -\frac{\varepsilon \lambda_1 \lambda_0}{1 + \varepsilon X} (k_p + k_f)(1 - X) + 2fk_d I - k_t \lambda_0 \lambda_1 + (k_p + k_f) \lambda_0 M_0 \frac{1 - X}{1 + \varepsilon X}$$

Ecuación 18.-Balance de masa para el momento vivo 1.

$$\frac{\partial \lambda_2}{\partial t} = \frac{\varepsilon \lambda_2 \lambda_0}{1 + \varepsilon X} (k_p - k_f)(1 - X) + 2fk_d I - k_t \lambda_0 \lambda_2 + (k_p + k_f) \lambda_0 M_0 \frac{1 - X}{1 + \varepsilon X} (2\lambda_1 + \lambda_0)$$

Ecuación 19.-Balance de masa para el momento vivo 2.

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial t} = -\frac{\varepsilon \mu_0 \lambda_0}{1 + \varepsilon X} (k_p + k_f)(1 - X) + k_{td} \lambda_0^2 + \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_0^2$$

Ecuación 20.-Balance de masa para el momento muerto 0.

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} = -\frac{\varepsilon \mu_1 \lambda_0}{1 + \varepsilon X} (k_p + k_f)(1 - X) + k_{td} \lambda_0 \lambda_1 + k_{tc} \lambda_0 \lambda_1$$

Ecuación 21.-Balance de masa para el momento muerto 1.

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial t} = -\frac{\varepsilon \mu_2 \lambda_0}{1 + \varepsilon X} (k_p + k_f)(1 - X) + k_{td} \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} (\lambda_2 \lambda_0 + \lambda_1^2)$$

Ecuación 22.-Balance de masa para el momento muerto 2.

Resta desarrollar el balance de energía para poder dar seguimiento a la temperatura de reacción, este balance es unidireccional sobre el eje z y se desarrolla considerando un elemento de volumen en el que se cuantifica la cantidad de energía a través de sus límites.

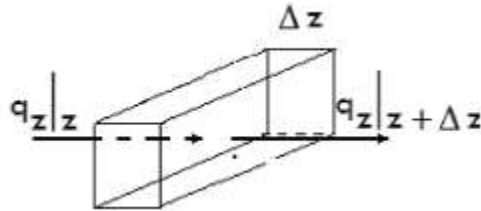


Ilustración 6 Balance de energía unidireccional, coordenada Z. (Flores Tlacuahuac, 2006).

La relación utilizada que describe la evolución de la temperatura es una ecuación diferencial parcial donde las variables independientes son la posición y el tiempo.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{h_{fs}}{\rho C_p H} (T - T_{fs}) + \frac{Q_{rxn}}{\rho C_p}$$

Ecuación 23.-Balance de energía, unidireccional coordenada Z.

Hasta este momento el resultado de acoplar la cinética y el modelo del reactor deriva en un sistema de ecuaciones diferenciales parciales el cual describe la evolución de las variables involucradas en este proceso.

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = f(Z, u, t)$$

$$Z = (z_1, z_2, z_3, \dots, z_n)^T = (I, X, \lambda_k, \mu_k, T)^T, k = 0, 1, 2.$$

$$t = 0, \forall z \in [0, L], T = T_0, I = I_0, X = X_0, \lambda_k = \lambda_{k0}, \mu_k = \mu_{k0}, k = 0, 1, 2$$

$$BC1: t > 0, z = 0, -k \frac{\partial T}{\partial L} = h_{fs}(T - T_{fs})$$

$$BC2: t > 0, z = L, \frac{\partial T}{\partial L} = 0$$

Ecuación 23.-Sistema dinámico proceso de polimerización de MMA.

Para dar tratamiento al sistema descrito por 23 son requeridas las condiciones complementarias iniciales para la variable temporal y de frontera para la variable espacial, el problema se especifica y se le puede dar solución.

No se debe perder de vista que el sistema 23 es un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que formaran parte de las restricciones impuestas a la función objetivo que se desarrollada posteriormente.

Una simplificación en la obtención de soluciones es la discretización del dominio espacial haciendo uso del método de líneas. Con la discretización del dominio temporal se elimina la dependencia de la variable espacial y se transforma el sistema de ecuaciones diferenciales parciales en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias EDO's que presenta menor dificultad al momento obtener los perfiles de cada variable.

### 7 Modelo de optimización.

El desarrollo de este capítulo considera al modelo que captura la dinámica del sistema como rígido, una característica relacionada con los límites de estabilidad de la solución del modelo dependiendo del método numérico de utilizado, este fenómeno surge al modelar sistemas que involucran distintos fenómenos de carácter físico y químico, cada fenómeno así asociado cuenta con un tiempo característico cuantificado por su constante tiempo, con diferentes valores y ordenes de magnitud una respecto de otra (Ernst Hairer, 1999) esto nos permite identificar fenómenos considerados instantáneos y despreciar a la derivada respecto al tiempo de la relación matemática que describe este fenómeno e introducir sistemas de ecuaciones diferenciales algebraicos. El modelo implementado en este trabajo conjuga fenómenos físicos y químicos dependientes del tiempo, podemos hablar de la transferencia de energía (calor) en el sistema y al exterior de él, por otro lado las reacciones que dan lugar a la polimerización.

Para mitigar las posibles complicaciones en la resolución del conjunto de restricciones del modelo de optimización (ecuación 23), se prefiere trabajar con variables adimensionales.

Estas cantidades son representaciones concisas de relaciones físicas e incluyen dimensiones geométricas y propiedades tanto del fluido y del cuerpo entre los cuales se desarrolle el intercambio energético.

Trabajar con variables adimensionales implica referir los valores dimensionales a cantidades denominadas características (longitud,



## Capítulo 7

Modelo de optimización.

temperatura, velocidad etc.) la solución a un determinado problema físico es independiente del sistema de unidades con el que se trabaje, la ventaja inmediata y más tangible es la reducción entre las diferencias de valores y orden de magnitud de las diferentes variables.

Para determinar el conjunto de variables adimensionales utilizadas en este trabajo se seleccionan como variables características a:

- L longitud de la placa.
- $Z_0$  valor inicial de cada variable.
- $\tau$  tiempo adimensional (número de Fourier).

$$\tau = \frac{\alpha t}{H^2}, \zeta = \frac{Li}{L}, \theta = \frac{T}{T_0}, \theta_{fs} = \frac{T_{fs}}{T_0}, \bar{I} = \frac{I}{I_0}, \bar{\lambda}_k = \ln(\lambda_k), k = 0,1,2$$

Ecuación 24 Variables adimensionales. a), b), c), d), e), f).

Este conjunto de variables es utilizado en el desarrollo del modelo adimensional de optimización.

Como ejemplo se desarrolla la relación adimensional para la dinámica de la variable momento vivo 0, la cual será de gran apoyo para el análisis de resultados.

Para esto hacemos uso del tiempo adimensional y del momento adimensional.

Derivado ambas, respecto al tiempo tenemos.

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{\alpha}{H^2}$$

Ecuación 25 Razón de cambio del tiempo adimensional respecto del tiempo.

Capítulo 7  
Modelo de optimización.

$$\frac{d\bar{\lambda}_k}{dt} = \frac{d\lambda_k}{dt} \frac{1}{\lambda_k}$$

Ecuación 26 Razón de cambio del momento vivo k-esimo adimensional respecto del tiempo.

$$e^{\bar{\lambda}_k} = \lambda_k$$

Ecuación 27 Representación del momento vivo k-esimo, en forma exponencial.

Al dividir la razón de cambio del momento vivo k-esimo respecto del tiempo sobre la razón de cambio del tiempo adimensional respecto del tiempo, obtenemos la razón de cambio del momento vivo k-esimo respecto del tiempo adimensional.

$$\frac{\frac{d\bar{\lambda}_k}{dt}}{\frac{d\tau}{dt}} = \frac{d\bar{\lambda}_k}{d\tau} = \frac{\frac{d\lambda_k}{dt} \frac{1}{\lambda_k}}{\frac{\alpha}{H^2}} = \frac{d\lambda_k}{dt} \frac{H^2}{\alpha \lambda_k}$$

Ecuación 28 Razón de cambio adimensional, del momento vivo k-esimo respecto del tiempo adimensional.

Cuando k=0, queda establecida la relación adimensional que describe la evolución del momento vivo 0.

$$\frac{d\bar{\lambda}_0}{d\tau} = -\frac{\varepsilon e^{\bar{\lambda}_0}}{1 + \varepsilon X} (k_p + k_f)(1 - X) + 2f\bar{k}_d \bar{I} e^{-\bar{\lambda}_0} - \bar{k}_t e^{\bar{\lambda}_0}$$

Dando tratamiento similar se derivan las relaciones restantes en su forma adimensional empleadas en la formulación del modelo de optimización dinámica multiobjetivo.

$$\frac{\partial \bar{I}}{\partial \tau} = -A_1 \bar{k}_d - A_1 \frac{\varepsilon \bar{I}}{1 + \varepsilon X} e^{\bar{\lambda}_0} (\bar{k}_p + \bar{k}_f)(1 - X)$$

Ecuación 29 Balance de masa adimensional iniciador.

$$\frac{\partial X}{\partial \tau} = A_1 (\bar{k}_p + \bar{k}_f)(1 - X) e^{\bar{\lambda}_0}$$

Ecuación 30 Balance de masa adimensional, conversión de monómero.

$$\frac{\partial \bar{\lambda}_0}{\partial \tau} = -\frac{\varepsilon e^{\bar{\lambda}_0}}{1 + \varepsilon X} (k_p + k_f)(1 - X) + 2f\bar{k}_d\bar{I}e^{-\bar{\lambda}_0} - \bar{k}_t e^{\bar{\lambda}_0}$$

Ecuación 31 Balance de masa adimensional del momento vivo 0

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \zeta^2} - Bi(\theta - \theta_{fs}) + A_2 Qrxn$$

Ecuación 32 Balance de energía adimensional. Unidireccional coordenada Z.

De la misma forma en que se estableció el problema dimensional, es necesario determinar las condiciones complementarias iniciales y de frontera para el problema establecido en forma adimensional.

$$\tau = 0, \forall \xi \in [0,1], \theta = \theta_0, \bar{I} = 1, X = X_0, \bar{\lambda}_k = \ln \lambda_{k0}, \bar{\mu}_k = \mu_{k0}, k = 0,1,2$$

$$BC1: \tau > 0, \xi = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = Bi(\theta_{fs} - \theta)$$

$$Bi = \frac{hH}{k} \text{ Numero de Biot.}$$

$$BC2: \tau > 0, \xi = 1, \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = 0$$

Ecuación 33 Condiciones iniciales y de frontera adimensionales.

Minimizar la polidispersidad o el número de MDW produce polímeros con propiedades mecánicas interesantes las cuales incrementan su desempeño al disminuir MDW o manteniéndolo en un rango de variación estrecho.

El control sobre MDW conduce a un polímero con propiedades mecánicas mejoradas, experimentalmente se ha encontrado que la homogeneidad de las propiedades son promovidas mediante la selección de patrones de calentamiento adecuados por otro lado otros objetivos específicos como

## Capítulo 7

Modelo de optimización.

la conversión del monómero normalmente empeora cuando minimizamos MWD.

Debido a que la polimerización de MMA se desarrolla como un proceso en lotes, la mayoría de las propiedades del polímero formado depende fuertemente del tiempo de proceso, minimizar este tiempo incrementa la productividad lote a lote (Martín Rivera Toledo A. F., 2013).

Todos estos factores relacionados con la calidad del polímero y la productividad en su procesamiento son considerados en el desarrollo de una función objetivo esencial para cuantificar y poder optimizar este proceso.

La temperatura de fluido de servicio  $\Theta_{fs}$  queda establecida como variable de control que estabiliza el comportamiento del resto de variables identificadas como variables de estado.

La optimización no indica los factores susceptibles de mejora, sin embargo si proporciona los perfiles óptimos para alcanzar objetivos establecidos.

La función objetivo está compuesta por:

$$\frac{\min}{\theta_{fs}, Z} fM_w = \int_0^{\tau} \left[ \left(1 - \frac{\theta}{\theta_d}\right)^2 + \left(1 - \frac{\theta_{fs}}{\theta_{fs}^d}\right)^2 + \left(1 - \frac{M_w}{M_w^d}\right)^2 \right] d\tau$$

$$\frac{\min}{\theta_{fs}, Z} fX = \int_0^{\tau} \left[ \left(1 - \frac{\theta}{\theta_d}\right)^2 + \left(1 - \frac{\theta_{fs}}{\theta_{fs}^d}\right)^2 + \left(1 - \frac{X}{X^d}\right)^2 \right] d\tau$$

Ecuación 34 Función objetivo. a) fMw b) fX.

Las restricciones impuestas a estos objetivos son el modelo dinámico de la polimerización y sus condiciones de frontera e iniciales.

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = f(Z, u)$$

$$Z = (z_1, z_2, z_3, \dots, z_n)^T = (\bar{I}, X, \bar{\lambda}_k, \bar{\mu}_k, \theta)^T, k = 0, 1, 2.$$

$$\tau = 0, \forall \xi_i \in [0, 1], \theta = \theta_0, \bar{I} = 1, X = X_0, \bar{\lambda}_k = \ln \lambda_{k0}, \bar{\mu}_k = \mu_{k0}, k = 0, 1, 2$$

$$BC1: \tau > 0, \xi = 0, \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = Bi(\theta_{fs} - \theta)$$

$$Bi = \frac{hH}{k} \text{ Numero de Biot.}$$

$$BC2: \tau > 0, \xi = 1, \frac{\partial \theta}{\partial \zeta} = 0$$

Ecuación 35 Restricciones impuestas sobre función objetivo. Forma adimensional.

Se define cada variable en la función objetivo como:

$\theta_d, \theta_{fs}^d, M_W^d$  y  $X^d$ , valores constantes y deseados de temperatura del monómero, temperatura de fluido de servicio, distribución de peso molecular y conversión respectivamente.

## 8 Optimización dinámica multiobjetivo para la producción de PMMA en reactor por lotes.

Los procesos de polimerización son descritos por relaciones de carácter altamente no lineal y modelos altamente complejos, necesarios para capturar la dinámica del sistema con intención de controlar, manipular, entender y optimizar dichos procesos.

Se establece el problema de optimización de la manera siguiente:

$\min_{u,Z} \Phi(Z(\tau))$	
$\Phi = \int_0^{\tau} \theta(Z(\tau), u(\tau), p) d\tau$	a) Función Objetivo.
$\frac{dZ}{d\tau} = f(Z(\tau), u(\tau), p)$	b) Modelo dinámico de polimerización.
$h(Z(\tau), u(\tau), p) = 0$	c) Restricciones de Igualdad.
$g(Z(\tau), u(\tau), p) \leq 0$	d) Restricciones de desigualdad.
$Z^{LB} \leq Z(\tau) \leq Z^{UB}$	e) Límites variables de estado.
$u^{LB} \leq u(\tau) \leq u^{UB}$	f) Límites variables de control.
$p^{LB} \leq p \leq p^{UB}$	g) Límites parámetros independientes.

Tabla 1.-Problema de optimización dinámica multi-objetivo, polimerización de MMA en un reactor lotes.

## 8.1 Optimización Dinámica.

Cuando abordamos este tipo de análisis tenemos que referirnos a sistemas dinámicos y con algunos grados de libertad.

Estos problemas son dimensionalmente infinitos, por lo que para la obtención de una solución numérica se involucra la discretización del modelo de optimización establecido.

Las formas de aproximar y determinar los valores óptimos de las variables seleccionadas se pueden obtener por tres enfoques:

- Calculo Variacional.
- Programación Dinámica.
- Control óptimo.

Las estrategias numéricas basadas en la programación dinámica son computacionalmente tratables solo para problemas de pequeña escala.

Por otro lado el control óptimo ha permitido optimizar problemas en diferentes campos de la ingeniería y ganado bastante popularidad por permitir establecer restricciones en las variables y en las funciones no suaves.

El fundamento de la teoría de control óptimo recae en el principio del máximo de Pontryagin, las técnicas numéricas fundamentadas en este enfoque se clasifican respecto al cuando y como discretizar el conjunto de ecuaciones que captura la dinámica del sistema.

El momento en el cual se discretiza el sistema, arroja dos categorías de métodos, los métodos directos e indirectos, ambas categorías discretizan las ecuaciones diferenciales utilizando familias de métodos ya sea de disparo múltiple o simple y técnicas de colocación.

Estas técnicas utilizan varios esquemas para la selección de los puntos de colocación  $\tau_k$ , con generalidad se seleccionan refiriendo a propiedades de estabilidad y orden de convergencia. Los mayormente utilizados son puntos de Gauss, Radau y Lobatto.

En este trabajo se seleccionan los puntos de colocación de Radau ya que estos permiten establecer un punto de colocación al final de cada elemento y el resto ser seleccionados de tal manera que la exactitud numérica obtenida de esta estrategia es la mayor posible.

Las estrategias de optimización dinámica para sistemas de gran escala han evolucionado en paralelo al paso del tiempo y de la mano a la desarrollo de las herramientas computacionales, la idea fundamental tras la discretización de la dinámica del sistema desarrollada en este trabajo hace uso de las diferencias finitas y transforma un problema dimensionalmente infinito a uno de dimensión finita NLP, este esquema de discretización se basa en los métodos de colocación que son casos especiales de los métodos implícitos Runge Kutta, comúnmente utilizados en la solución numérica de sistemas DAE y sistemas ODE rígidos.



## 8.2 Enfoques numéricos de solución.

Distintos son los enfoques numéricos para aproximar a la solución de un problema de optimización dinámica, ya se hizo mención a las tres categorías con las que se puede abordar un problema de este tipo. Dentro de la teoría de control óptimo se identifica una subcategoría de estrategias numéricas que clasifica a los métodos como indirectos cuando el primer paso en la solución es establecer las condiciones de optimalidad y luego discretizar el sistema de ecuaciones que representa la dinámica del sistema, los métodos directos son aquellos que primero discretizan el sistema de ecuaciones y posteriormente desarrollan la optimización.

En este trabajo se hace uso de los métodos de colocación que discretizan simultáneamente todas las ecuaciones del sistema sobre el horizonte completo de tiempo haciendo uso de métodos implícitos RK, gracias a la discretización las condiciones de optimalidad el problema se reducen a un problema algebraico.

Estos métodos son locales si el horizonte de tiempo se divide en pequeños intervalos y se hace uso de polinomios de bajo orden para aproximar las trayectorias dentro de cada intervalo o globales si se utiliza un polinomio de alto orden a lo largo del horizonte completo de tiempo. (Biegler, 2010)

## 8.3 Polinomios de colocación.

Cuando el horizonte de tiempo se divide en NFE elementos,  $h_i$  denota la longitud del elemento NFE<sub>*i*</sub> normalizada, de tal manera que la suma de todas las longitudes de cada elemento es 1.

Capítulo 8

Optimización dinámica multiobjetivo, producción de PMMA en reactor por lotes.

La normalización facilita la resolución del problema manteniendo la longitud de cada elemento constante.

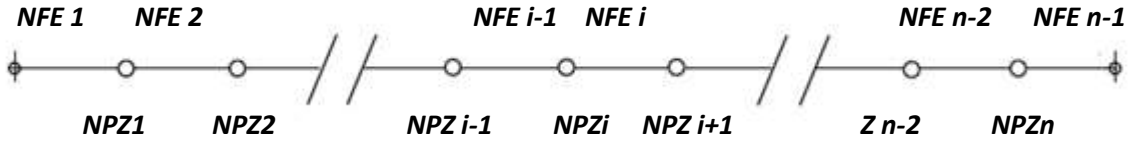


Ilustración 7 Discretización del dominio espacial.

La normalización permite establecer condiciones homogéneas para la discretización a través de cada elemento.

Dentro cada elemento  $NFE_i$  las variables del sistema dependientes del tiempo son aproximadas en el tiempo local  $\tau$ .

Las aproximaciones se desarrollan con polinomios de interpolación para cada elemento, los polinomios de colocación son formados por la selección de NPZ puntos de colocación, estos pueden ser los mismos para todos y cada uno de los elementos NFE, en este trabajo se utilizaron los polinomios de interpolación de LaGrange para representar a los polinomios de colocación utilizando los puntos de colocación como puntos de interpolación. La aproximación de los perfiles de las variables de estado y de control son aproximados con estos polinomios en cada elemento denominado en adelante elemento finito, estos son determinados de la siguiente manera:

$$Z_{k+1}(t) = \sum_{Nc=1}^{Nc} Z_{Nc} l_{Nc}(t), l_{Nc}(t) = \prod_{\substack{J=0 \\ j \neq Nc}}^{Nc} \frac{t - t_j}{t_{Nc} - t_j}$$

Ecuación 36.-Esquema de discretización, variables de estado.

$$U_k(t) = \sum_{Nc=0}^{Nc} U_{Nc} l_{Nc}(t), l_{Nc}(t) = \prod_{\substack{J=1 \\ j \neq Nc}}^{Nc} \frac{t - t_j}{t_{Nc} - t_j}$$

Ecuación 37.-Esquema de discretización, variables de control.

Capítulo 8

Optimización dinámica multiobjetivo, producción de PMMA en reactor por lotes.

Podemos determinar el valor de las variables de estado a través del siguiente esquema

$$Z_{mki} = Z_{mi}^0 + \Delta\tau_m \tau_{tr} \sum_{n=1}^{Nc} A_{nk} Z_{mni}^{\cdot}$$

Ecuación 38.-Discretización variables de estado.

$$Z_{mi}^0 = Z_{(m-1)i}^0 + \Delta\tau_{m-1} \tau_{tr} \sum_{n=1}^{Nc} A_{nNc} Z_{m-1ni}^{\cdot}$$

Ecuación 39.-Continuidad variables de estado.

$$Z_{mni}^{\cdot} = LDMM$$

Ecuación 40.-Lado derecho modelo matemático.

Los enfoques simultáneos discretizan todas las variables involucradas, por lo que las condiciones iniciales se someten a este proceso para el balance de energía:

$$\frac{-\theta_{mk1} + 4\theta_{mk2} - \theta_{mk3}}{2\Delta\xi} + Bi(\theta_{mk1} - \theta_{fsmk}) = 0$$

$$4\theta_{mkNz} - 3\theta_{mkNz-1} + \theta_{mkNz-2} = 0$$

$$m = 1, 2, \dots, Ne, \quad k = 1, 2, \dots, Nc$$

Ecuación 41.-Condiciones de frontera, balance de energía adimensional

Haciendo uso del enfoque simultáneo se da solución al problema planteado en la tabla 1, el primer paso es mitigar la complejidad de la función objetivo con la fórmula de cuadratura de Radau.

$$\min_{u,Z} \sum_{m=1}^{Ne} \Delta\tau_m \sum_{k=1}^{Nc} \sum_{i=1}^{Nz} \left[ \left(1 - \frac{\theta_{mki}}{\theta^d}\right)^2 + \left(1 - \frac{\theta f_{smki}}{\theta f_{s^d}}\right)^2 + \left(1 - \frac{Mw_{mki}}{Mw^d}\right)^2 \right]$$

$$\min_{u,Z} \sum_{m=1}^{Ne} \Delta\tau_m \sum_{k=1}^{Nc} \sum_{i=1}^{Nz} \left[ \left(1 - \frac{\theta_{mki}}{\theta^d}\right)^2 + \left(1 - \frac{\theta f_{smki}}{\theta f_{s^d}}\right)^2 + \left(1 - \frac{X_{mki}}{X^d}\right)^2 \right]$$

Ecuación 42.- Discretización componentes de función objetivo fMw y fX. Cuadratura de Radau.



## Capítulo 8

Optimización dinámica multiobjetivo, producción de PMMA en reactor por lotes.

El valor de cada una de las variables en cada punto de discretización es aproximado mediante un conjunto base de monomios, las aproximaciones se muestran en la parte izquierda de la tabla 2

Los valores con el superíndice 0 son los valores de cada variable al inicio de cada elemento,  $A_{nk}$  es la matriz de colocación, aquellos valores con un punto como superíndice representan la primera derivada de cada variable.

Las variables de estado deben ser continuas al pasar de un elemento finito al siguiente, el resto de las variables pueden presentar discontinuidad de un elemento finito a otro. Para forzar la continuidad de los perfiles de las variables su valor al inicio de cada elemento se aproximan y se representan con las relaciones mostradas en el lado derecho de la tabla 2.

El valor de la primera derivada de cada variables es determinado por la relación descrita en el modelo matemático adimensional para cada variable involucrada y su valor numérico es determinado implícitamente como parte del programa que da solución al problema de optimización dinámica implementado en GAMS

### 9 Método NBI (Normal Boundary Intersection).

La optimización busca el mejor desempeño de un sistema, cumpliendo las restricciones impuestas sobre él.

La figura 5B representa el conjunto de soluciones no dominadas para este problema de optimización multiobjetivo, la no dominancia refiere a la no existencia dentro del conjunto soluciones de otra respuesta mejor o igual para ambos objetivos, la curva que incluye a el punto utopía y que une el conjunto de puntos Pareto se define como frente Pareto.

En la optimización multiobjetivo no existe una única solución que satisfaga simultáneamente los objetivos impuestos, en el mejor de los casos lo que se obtienen es un conjunto de soluciones factibles.

Para considerar un resultado numérico como solución, este debe satisfacer las condiciones de factibilidad y de no dominancia.

La solución factible cumple todas las restricciones impuestas.

#### 9.1 Solución Pareto.

La solución factible ( $z^*$ ) para un problema multiobjetivo es considerada un óptimo Pareto si y solo si no existe alguna otra ( $z$ ) tal que  $f_r \leq f_r(z^*) \forall r \in R^n$  y  $f_r(z) < f_r(z^*)$  para al menos un índice  $r \in R^n$ , un conjunto de soluciones, constituyen el denominado conjunto Pareto y representa el límite de una curva de desempeño dentro del espacio objetivo. Dado un conjunto de soluciones óptimas Pareto un objetivo no puede decrecer o mejorar sin afectar a otro. (Indraneel Das, 1996)

En la selección de una perteneciente al conjunto de ellas puede desarrollarse descartando soluciones dominadas, esta clase de algoritmos

## Capítulo 9

### Método de solución.

determinísticos requieren la normalización del conjunto de soluciones, una referencia para este fin hace uso del llamado punto utopía el cual es determinado por el conjunto de los mejores valores solución posibles, obtenidos por el desempeño de optimizaciones con objetivos simples e individuales, en este caso se obtienen dos puntos cada uno contiene una pareja de valores donde uno es el mejor de un objetivo y el peor del otro. Por lo tanto el punto utopía es definido como el punto con los mejores valores de las funciones objetivo individualmente.

#### 9.1.1 Punto Utopía.

Punto dado por la solución  $z_i^u$ , cuenta con las coordenadas  $fr(z_i^u)$  en el espacio objetivo, estas coordenadas son proporcionadas por la solución:

$$\text{Mínimo } fr(z)$$

$$\text{Sujeto a: } h(z) = 0, g(z) \leq 0, z \in R^n$$

Ecuación 43.-Formulación localizar Punto Utopía.

El punto utopía es un punto inalcanzable por la naturaleza conflictuada de los objetivos, sin embargo se utiliza como un punto de referencia para determinar la llamada solución compromiso.

#### 9.1.2 Solución Compromiso.

La solución compromiso es un punto  $z^s$  con objetivo  $f(z^s)$ , determinado por la mínima distancia entre dos puntos en términos de cercanía medida por la norma entre puntos (distancia Euclidiana).

$$\min_z \left\{ \sum_{r \in R} [fr(z) - fr(z_i^u)]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 44.-Norma -Distancia entre dos puntos.

Los valores numéricos de los objetivos pueden presentar distintos órdenes de magnitud, consecuentemente se puede trabajar con los objetivos escalados (adimensionalmente).

$$f_i^{dl}(z) = (f_i(z) - f_i^{min}) / (f_i^{max} - f_i^{min})$$

Ecuación 45.-Enfoque de normalización. Determinación de la solución compromiso.

## 9.2 Método NBI solución a problemas de optimización dinámica multiobjetivo.

La optimización multiobjetivo envuelve la optimización simultánea de más de una función objetivo, los resultados pueden ser descritos en términos de conjuntos Pareto.

Desde un punto de vista práctico, los problemas de interés industrial cuentan con un conjunto de soluciones lo relevante es determinar y resaltar una de ellas la cual cumpla toda y cada una de las restricciones impuestas sobre el problema

### 9.2.1 Método NBI.

Este método proporciona el medio para obtener una buena y única distribución de puntos óptimos Pareto, determinada por el vector de preferencia proporcionado por el usuario. El método trabaja resolviendo un conjunto de problemas NLP de estructura:



$$\min_{Z,u} \Phi (NBI)$$

Sujeto a:

$$\frac{dZ}{d\tau} = f(Z, u), \text{ condiciones iniciales, } \tau = \tau_0, Z = Z_0.$$

$$h(Z(\tau), u(\tau), p) = 0$$

$$g(Z(\tau), u(\tau), p) \leq 0$$

$$Z^{LB} \leq Z(\tau) \leq Z^{UB}$$

$$u^{LB} \leq u(\tau) \leq u^{UB}$$

$$\Lambda w + \Phi v = \Phi(Z, u) - \varphi^{up}$$

Ecuación 46.-Formulación Estrategia NBI, Problema de optimación dinámica multiobjetivo.

La idea detrás de esta estrategia tiene un fuerte componente geométrico donde: el punto de intersección entre una normal con origen en algún punto de la capa de puntos mínimos convexa (CHIM) y los límites del espacio objetivo es probablemente un punto óptimo Pareto.

El punto de intersección más cercano al origen es un punto mínimo Pareto.

- $\Lambda$  matriz cuadrada, la  $i$ -ésima columna se compone del vector  $\Phi(z_i^*, u) - \Phi^{up}$ .
- $\Phi(z_i^*, u)$  es el vector de funciones objetivo evaluado en el mínimo de la  $i$ -ésima función objetivo.
- Los elementos de la diagonal de  $\Lambda$  son ceros.
- $W$  vector de escalares tal que  $\sum_{i=1}^n w_i = 1, w \geq 0$
- $V = -\Lambda e \in R^k$  es un vector columna compuesto de unos.

Los componentes de  $\Lambda$  son positivos, el signo negativo cambia la dirección y da independencia a las soluciones por cada  $W_i$  seleccionado. La solución

## Capítulo 9

Método de solución.

del problema NBI produce una única distribución de puntos óptimos Pareto formando el conjunto Pareto.

La solución de este trabajo se obtiene implementando la estrategia NBI en el ambiente de programación GAMS, vía el algoritmo CONOPT 3 x86/MS Windows Copyright (C) ARKI Consulting and Development A/S Bagsvaerdvej 246 A DK-2880 Bagsvaerd, Denmark.

En un equipo AMD Athlon™ 64X2 Dual Core Processor 4800+ 2.50 GHz, 1.87 GB RAM.

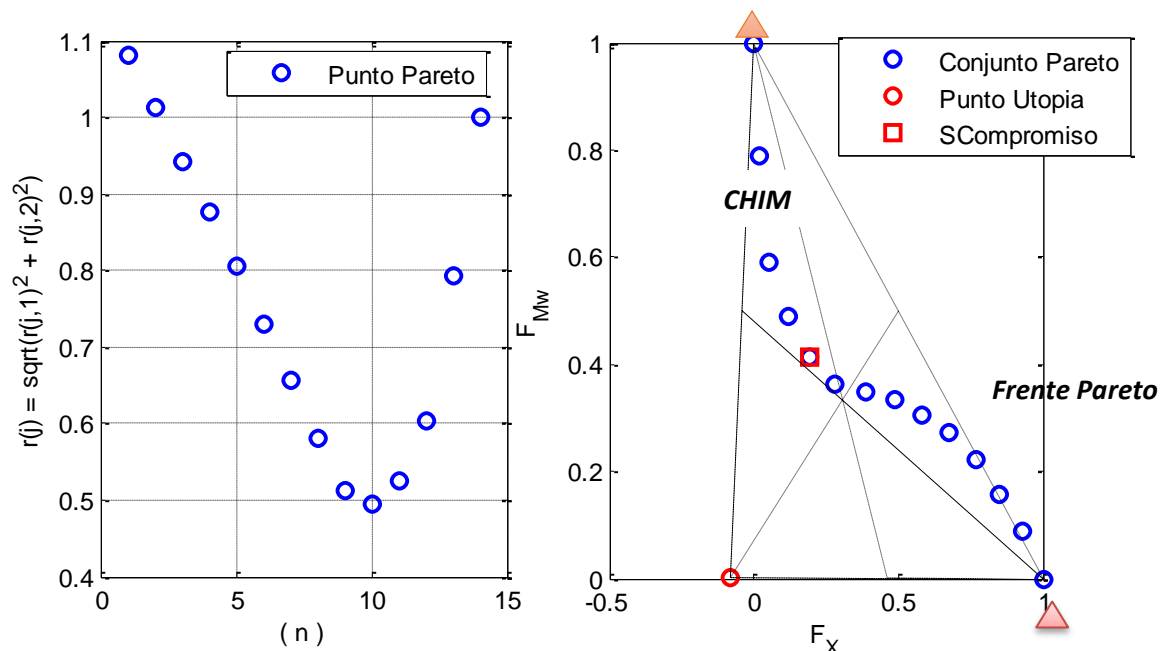


Grafico 5.-A) Norma referida a Punto Utopía. B) Punto utopía, Frente Pareto y CHIM. Los extremos de la línea CHIM contienen el mejor y el peor valor numérico de los objetivos.

### 10 Resultados.

El presente capítulo muestra en su primera parte los resultados del proceso de simulación, manteniendo la temperatura del fluido de servicio en condiciones isotérmicas. La segunda parte despliega los conjuntos de soluciones óptimas que conforman la Frontera de Pareto y las políticas óptimas de operación dinámica para cumplir con los valores de conversión de monómero y distribución de peso molecular deseados. Los perfiles de conversión muestran su evolución en dos posiciones sobre el reactor de placas, al inicio L0 y al final L1. El mayor contraste se observa al comparar los perfiles óptimos respecto a aquellos desplegados bajo una denominada política simple de operación asociada a la condición isotérmica para el fluido de servicio, el último par de gráficos despliegan la evolución de la variable de estado Mw también en dos posiciones sobre el reactor de placas L0 y L1, la evolución de las tres formulaciones es comparada con aquella descrita por una operación en condiciones isotérmicas del fluido de servicio. En orden de aparición, las primeras refieren al espesor de 3 mm, el mismo conjunto de graficas es mostrado para el espesor de 6 mm.

Finalmente en la tercera parte se muestran los desarrollos y procedimientos para el cálculo de los calores de reacción, convección y de servicio.

## 10.1 Resultados de simulación con temperatura de fluidos de servicio constante.

Los siguientes son los perfiles para la placa de 3 mm manteniendo a 60 °C la temperatura del fluido de servicio. Los perfiles refiera a tres posiciones a lo largo del reactor, inicio, medio y al final de él,  $L=0$ ,  $L=1/2$  y  $L=1$  respectivamente.

Para  $L=0$ , no existe un pico de temperatura pronunciado esto derivado del contacto con el fluido de servicio que permite disipar el calor de reacción, mediante un mecanismo de convección forzada, sin embargo la temperatura de este punto es el mayor antes y después del pico de temperatura comparado con las posiciones  $L=1/2$  y  $L=1$ , este comportamiento se debe en primer lugar a que la posición  $L=0$ , está en contacto directo con la corriente fuente de suministro de energía, a medida que la distancia a este punto incrementa, la posibilidad de transferir energía disminuye, de esta manera para la posición más alejada  $L=1$  presenta la menor temperatura.

Por otro lado los incrementos de temperatura son más notorios para  $L=1/2$  y  $L=1$ , comparados con  $L=0$ , esto derivado del incremento de la distancia lo que dificulta la transferencia de energía, una medida de la dificultad de transferir energía son los picos de incremento de temperatura. Donde para la posición más alejada, el pico de temperatura es el mayor siendo la posición  $L=1/2$  un valor intermedio más no un valor medio y si un valor entre extremos.

La dependencia del resto de variables con la temperatura se manifiesta en un comportamiento caracterizado por cambios súbitos, presentados en el instante donde los picos, en los perfiles de temperatura con el tiempo.

## Capítulo 10

### Resultados.

El desfase en los perfiles de conversión se debe a la evolución más rápida para la posición  $L=0$ , comparada con  $L=1$ , en este punto se hace notar esta diferencia y también se hace notar que en el instante donde los picos de temperatura,  $L=1$  presenta una tasa de cambio mayor respecto a  $L=0$ .

El tiempo de polimerización se toma hasta el punto donde los perfiles son constantes para el resto de las variables, no solo para la temperatura, a pesar que los perfiles de temperatura se presentan constantes alrededor de 300 min la evolución de las variables restantes continua hasta alrededor de 700 min.

La temperatura de operación del fluido de servicio se impuso a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el espesor de 3 mm, mientras que para 6 mm es de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

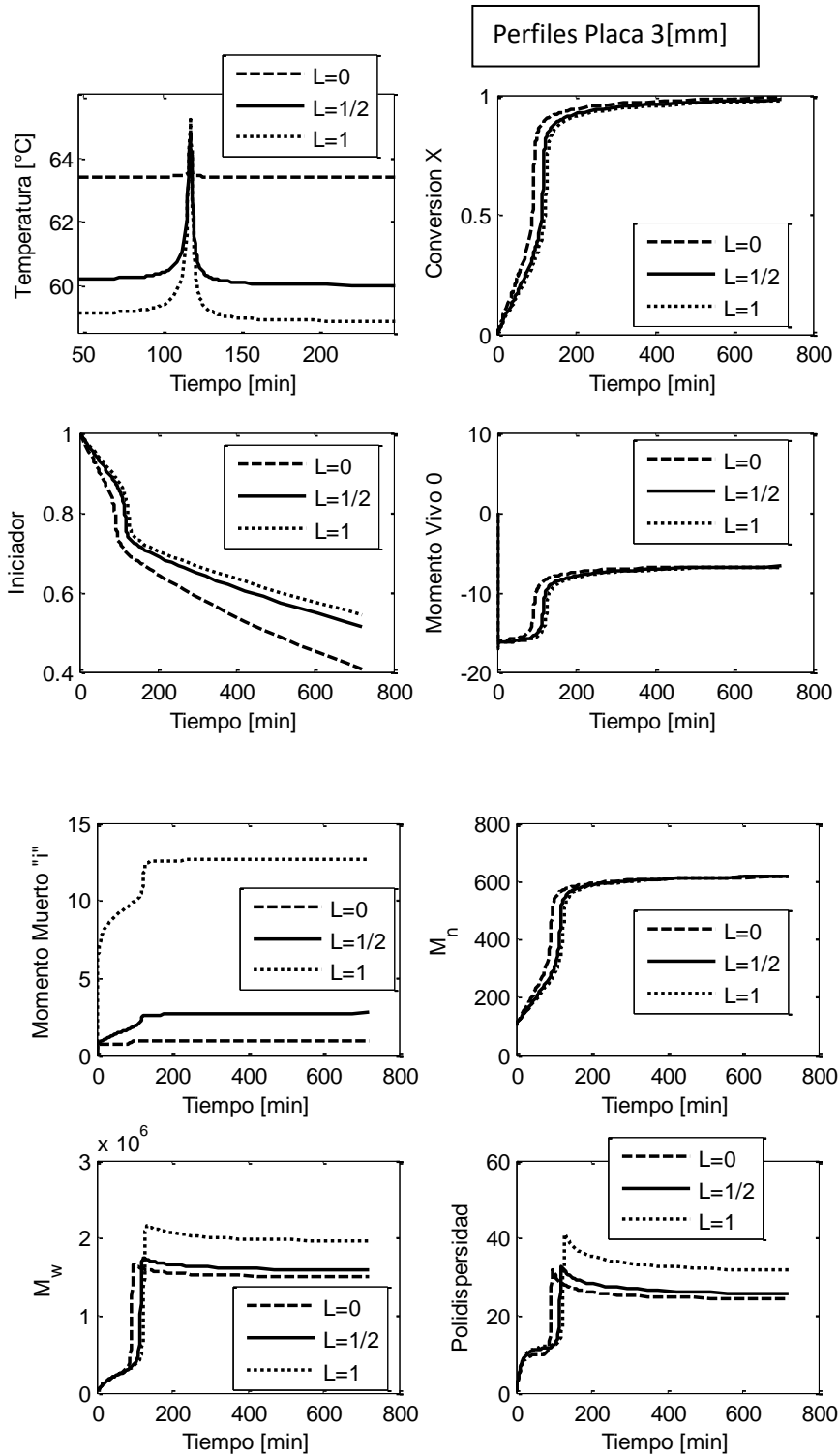


Grafico 6.-Perfiles variables de estado, proceso de simulación, condiciones isotérmicas, fluido de servicio a 60°C placa 3 [mm].

## 10.2 Análisis y discusión de resultados. 3 [mm] y 6 [mm].

Los perfiles de variables de estado describen la evolución en el tiempo, con una política simple (PS) de flujo de fluido de servicio (FS), la evolución refiera a la placa de 3 mm y 6 mm identificadas como el conjunto placa 3 mm y placa 6 mm, respectivamente la política simple se desarrolla a 60 °C para 3mm, y 50 °C para 6 mm.

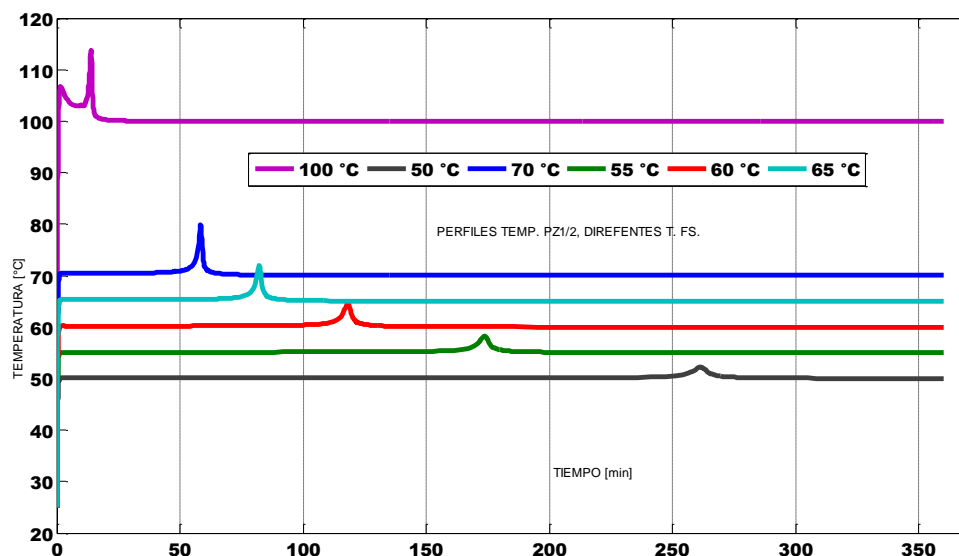


Gráfico 7.-Sensibilidad para temperatura de fluido de servicio.

Es notorio que un aumento de temperatura disminuye el tiempo de procesamiento, sin embargo el trabajar con altas temperaturas deriva en comportamientos con cambios súbitos para otras variables dependientes de la temperatura (X conversión), además de comportamientos distintos en las posiciones del reactor de placas ejemplo la polidispersión.

Por lo tanto se debe mediar entre una temperatura adecuada de operación considerando la evolución de estos perfiles. Se puede observar en el conjunto de graficas 9 y 10 la dinámica de las variables con el mayor

Capítulo 10

Resultados.

efecto ( $X$ , y polidispersidad), para los extremos 50 °C y 100 °C. Se puede observar que el aumento de temperatura disminuye los valores de polidispersión, nuevamente se debe tener un consenso sobre los efectos al resto de las variables, por un lado se mejora este valor tendiendo a la baja, sin embargo la conversión sufre un súbito cambio con características cuestionables sobre su control.

Debido a este análisis se trabaja con una temperatura de 60°C para la placa de 3 mm, este hecho no viola las recomendaciones encontradas en la literatura, que refieren desarrollar el proceso en una temperatura rondando los 50 °C.

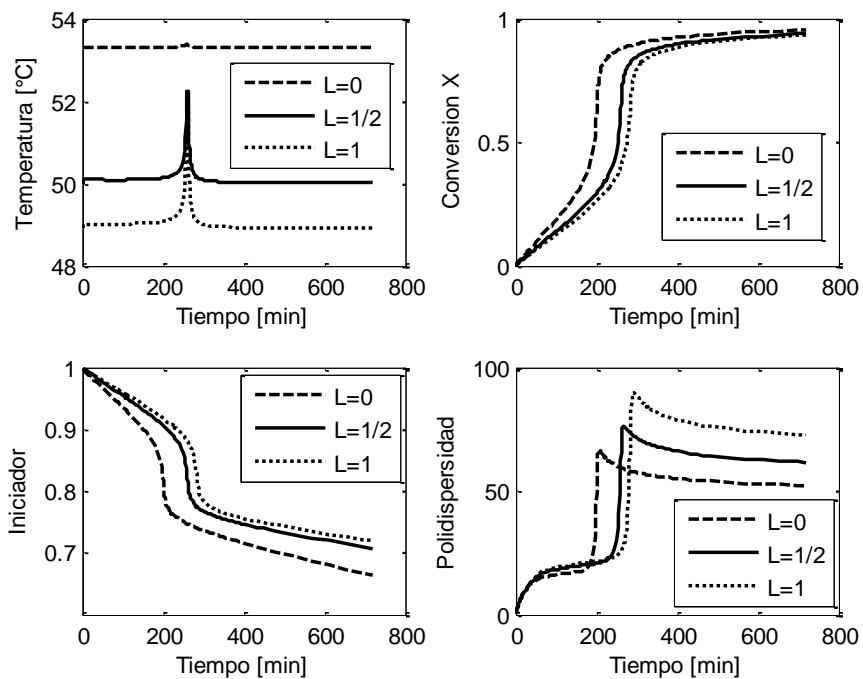


Grafico 8.-Perfiles 50 °C, análisis de sensibilidad.





### 10.4 Conjunto Pareto, soluciones factibles, espesor de 3 mm.

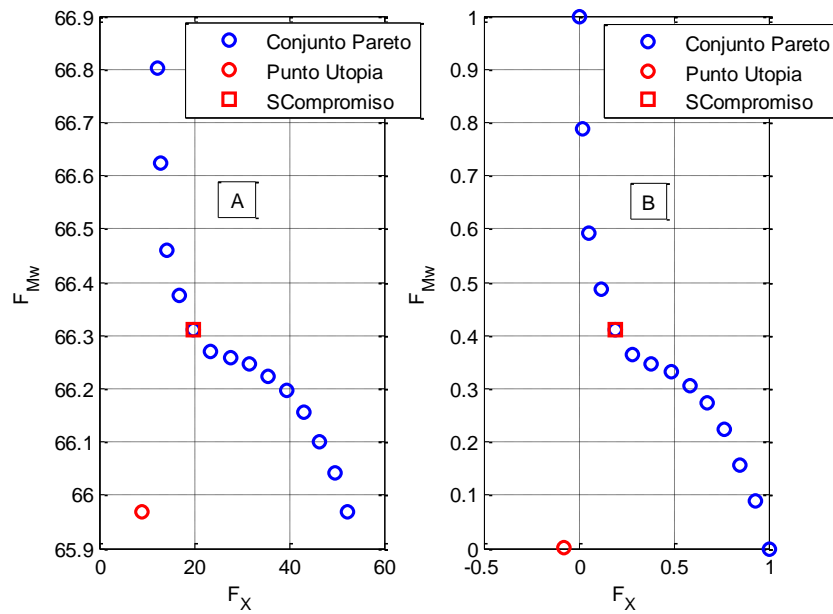


Grafico 10.-Frente Pareto espesor 3 [mm] A) sin normalizar, B) Normalizado.

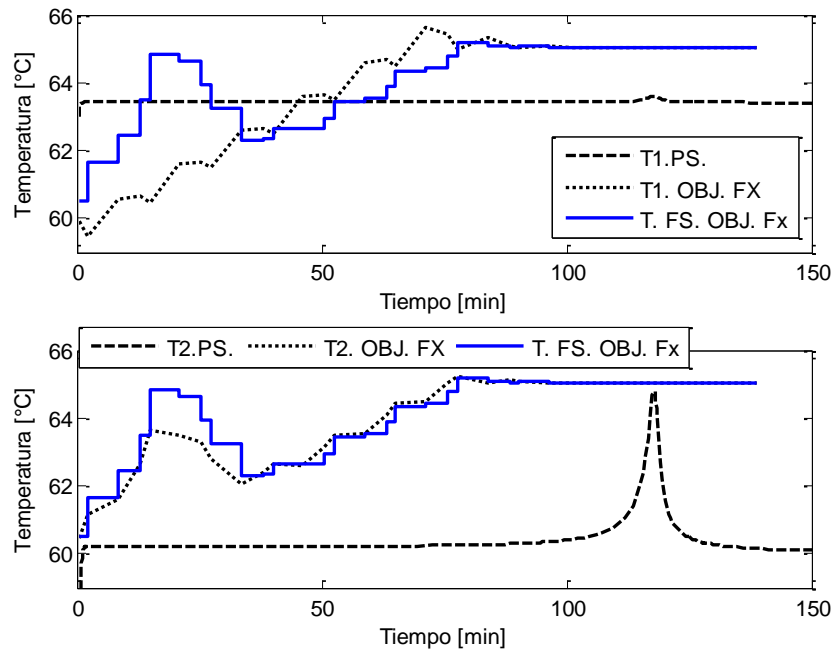


Grafico 11.-Perfil temperatura de reacción y T.FS. OBJ FX. En dos posiciones a lo largo del reactor de placas L=0, L=1. (1,2).

Capítulo 10  
Resultados.

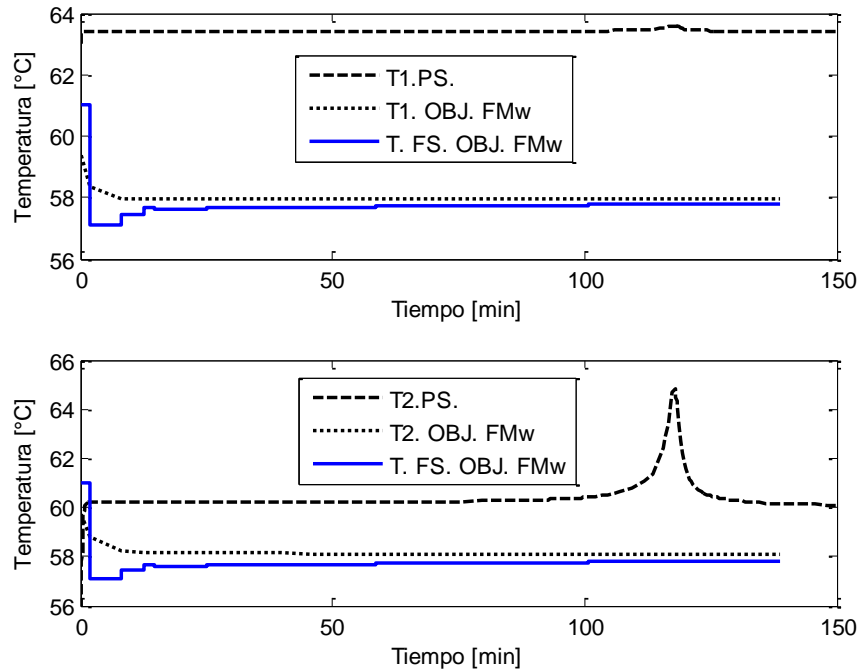


Grafico 12.-Perfil temperatura de reacción y T.FS. OBJ FMw. En dos posiciones a lo largo del reactor de placas L=0, L=1. (1,2).

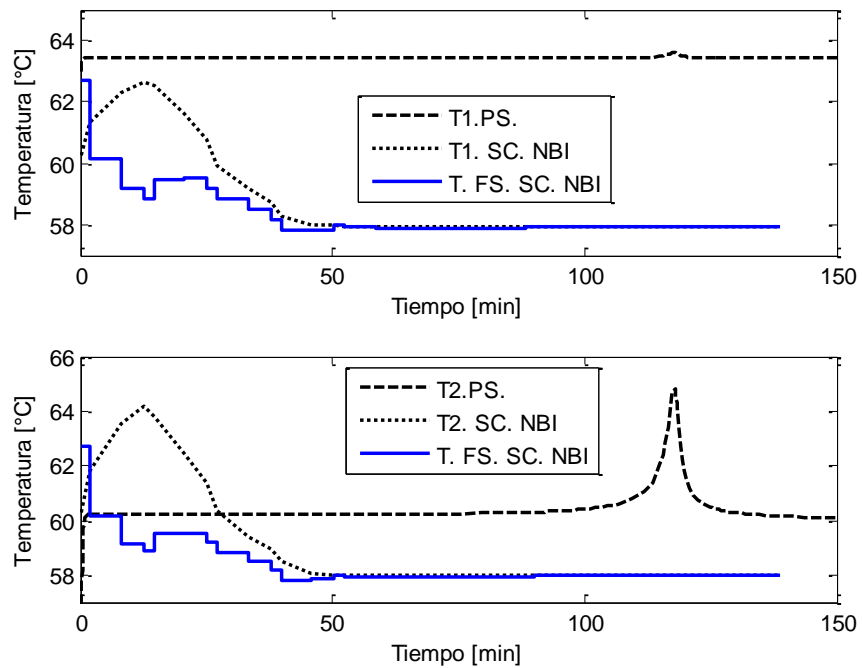


Grafico 13.-Perfil temperatura de reacción y T.FS. S.C. NBI. En dos posiciones a lo largo del reactor de placas L=0, L=1. (1,2).

Capítulo 10  
Resultados.

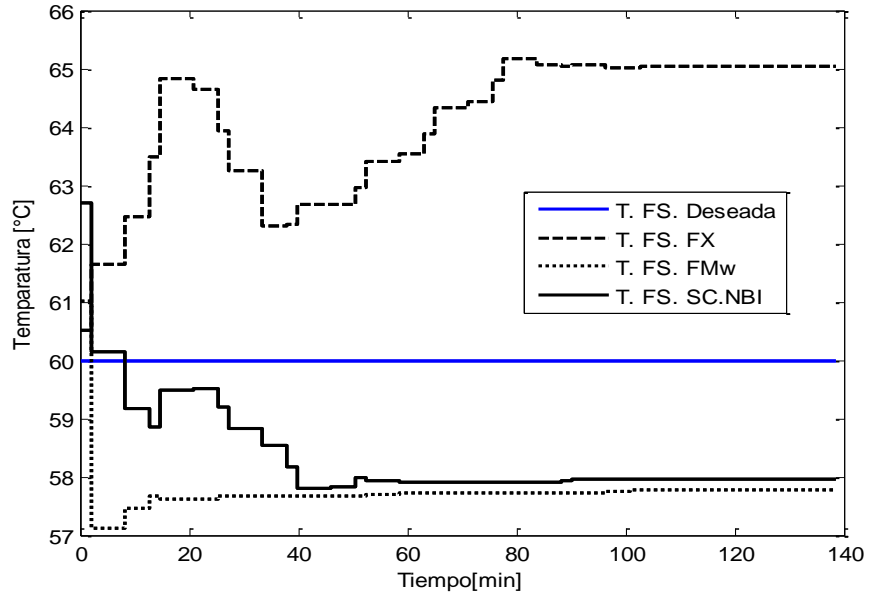


Grafico 14.-Comparación perfiles de T. FS. Vs T. FS. Deseada. Para OBJ. FX, OBJ FMw y SC. NBI. 3 [mm]

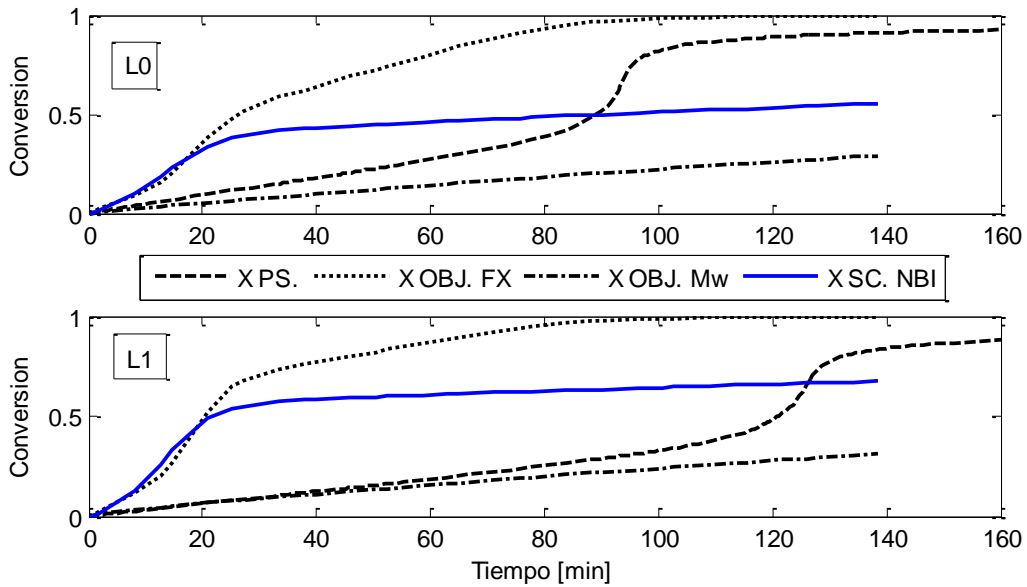


Grafico 15.-Comparación perfiles X PS. Vs OBJ. FX, OBJ FMw y SC. NBI en dos posiciones (L=0, L=1) 3 [mm].

Capítulo 10  
Resultados.

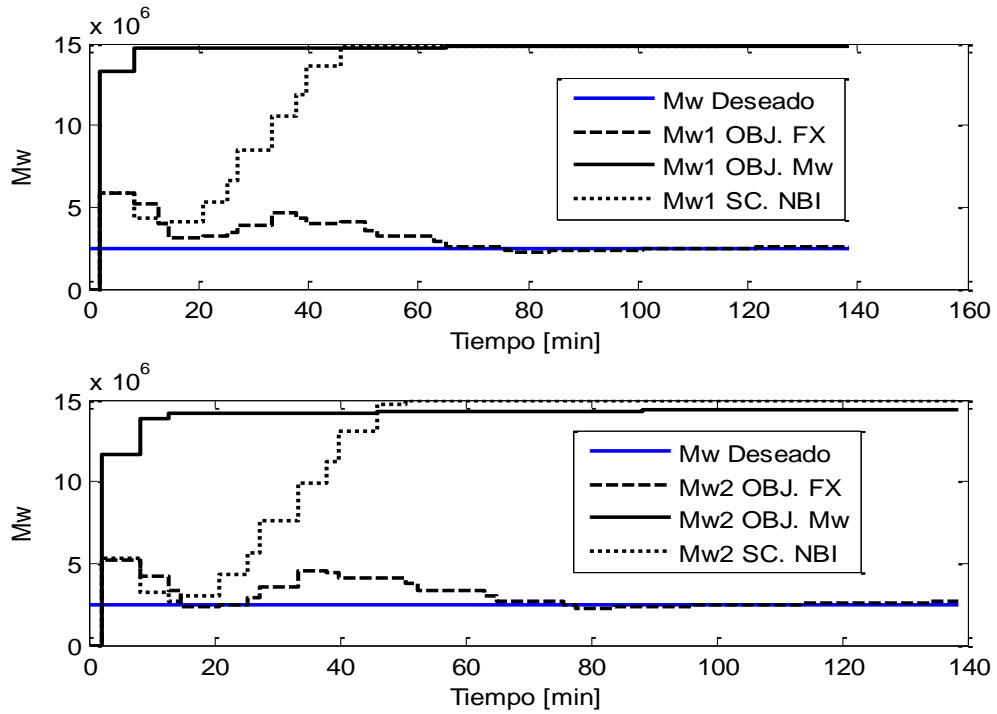


Grafico 16.-Comparación perfiles Mw. Para dos posiciones L=0, y L=1. (1,2) 3 [mm].

Perfiles variables de estado, proceso de simulación, condiciones isotérmicas, fluido de servicio a 50°C placa 6 [mm]

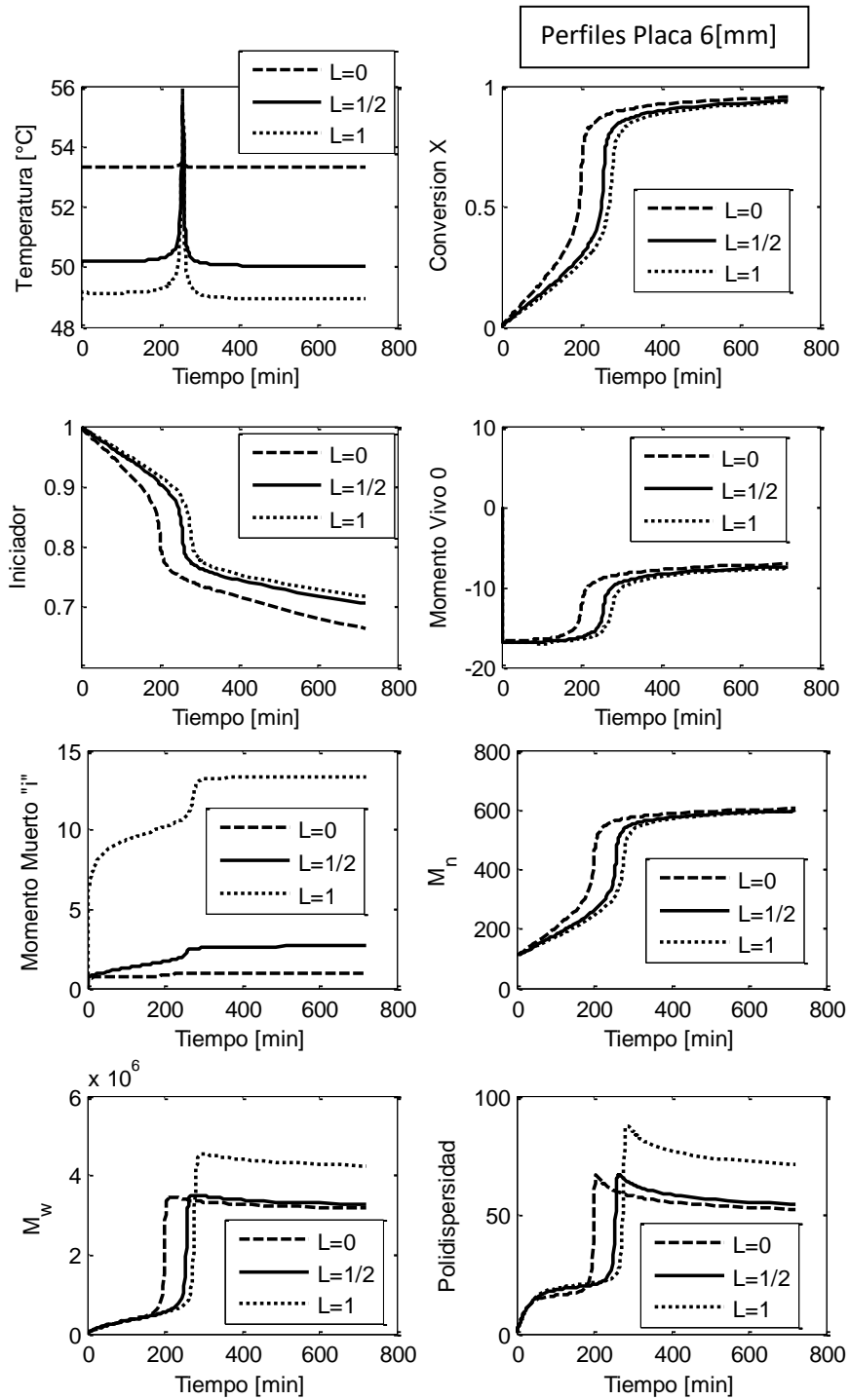


Grafico 17.-Perfiles variables de estado, proceso de simulación, condiciones isotérmicas, fluido de servicio a 50°C placa 6 [mm].

### 10.5 Conjunto Pareto, soluciones factibles, espesor de 6 mm.

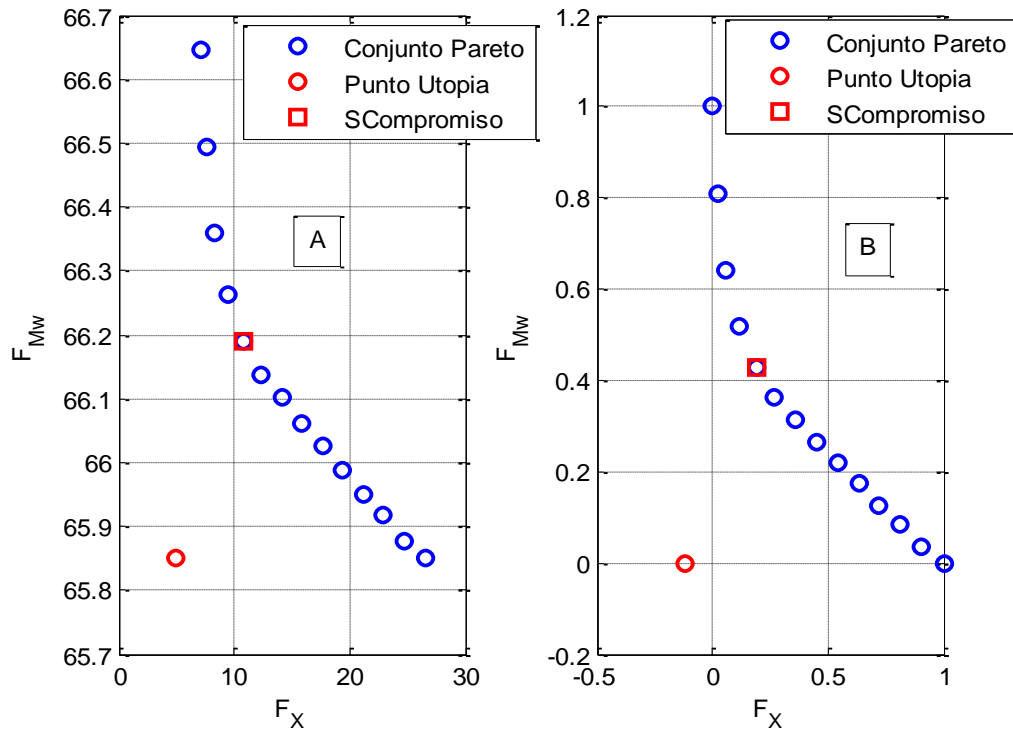


Grafico 18.-Frente Pareto espesor 3 [mm] A) sin normalizar, B) Normalizado.

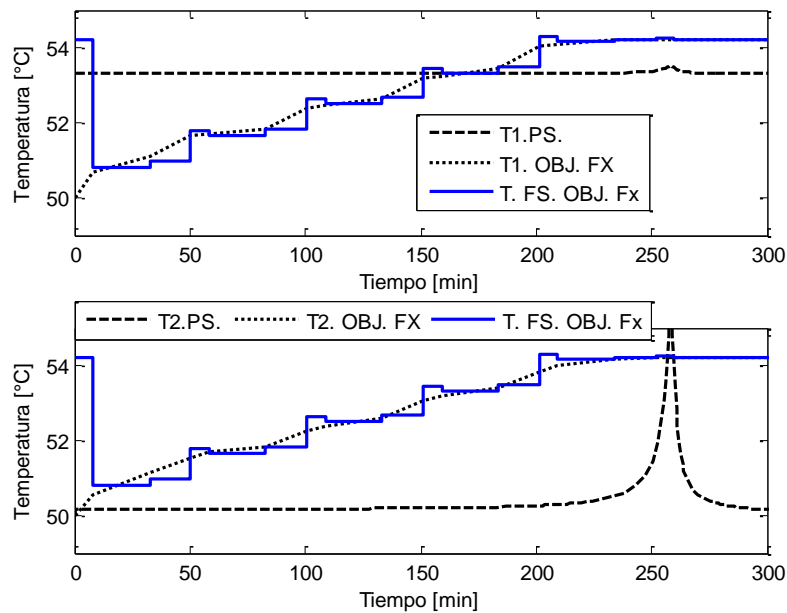


Grafico 19.-Perfiles Temperatura de reacción y T.FS. OBJ FX. En dos posiciones a lo largo del reactor de placas  $L=0$ ,  $L=1$ . (1,2).

Capítulo 10  
Resultados.

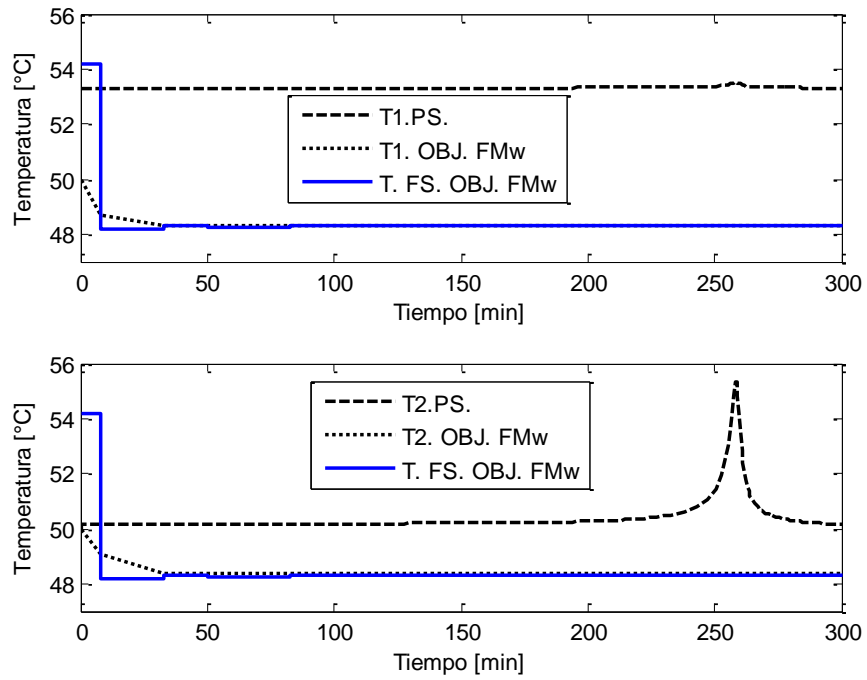


Grafico 20.-Perfiles Temperatura de reacción y T.FS. OBJ FMw. En dos posiciones a lo largo del reactor de placas L=0, L=1. (1,2).

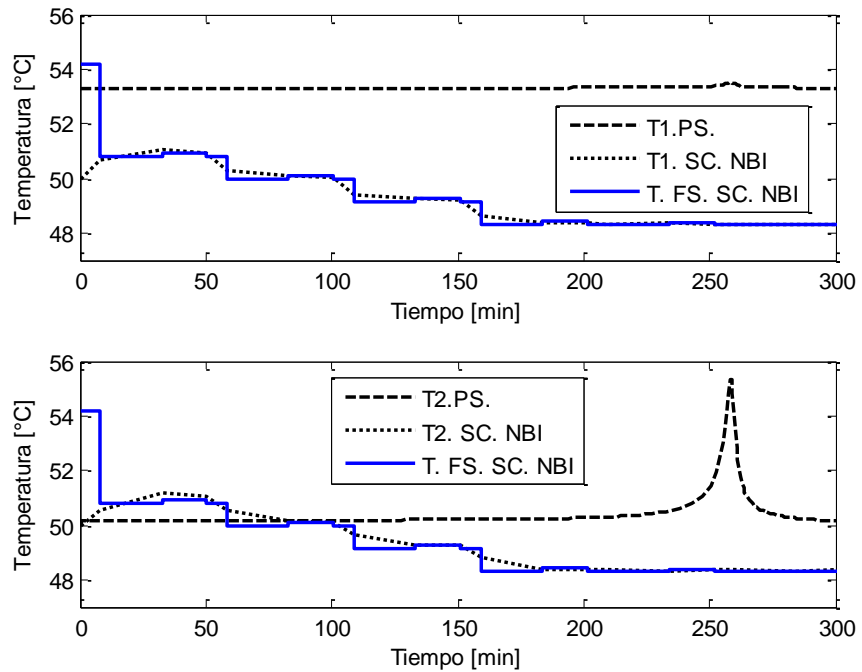


Grafico 21.-Perfiles Temperatura de reacción y T.FS. SC. NBI. En dos posiciones a lo largo del reactor de placas L=0, L=1. (1,2).



Capítulo 10  
Resultados.

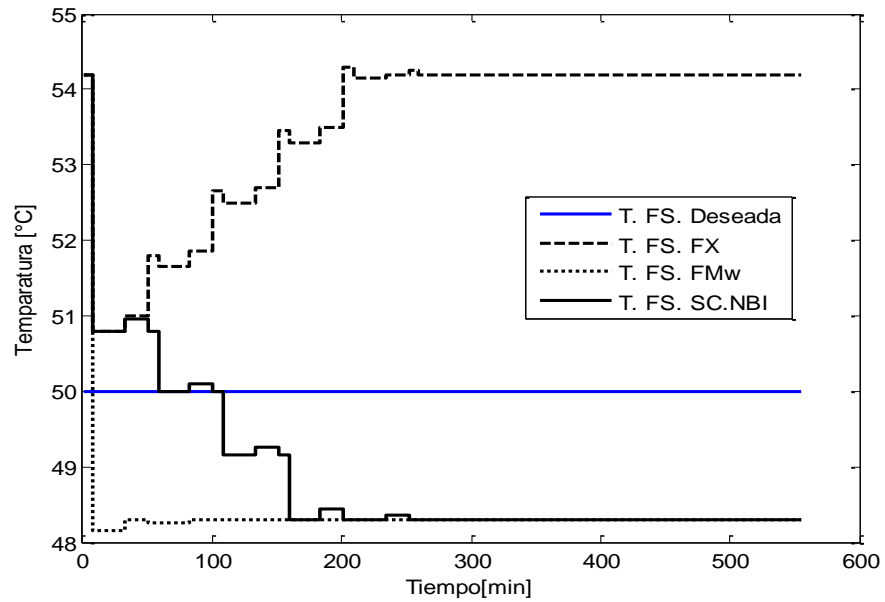


Gráfico 22.-Comparación perfiles de T. FS. Vs T. FS. Deseada. Para OBJ. FX, OBJ FMw y SC. NBI.

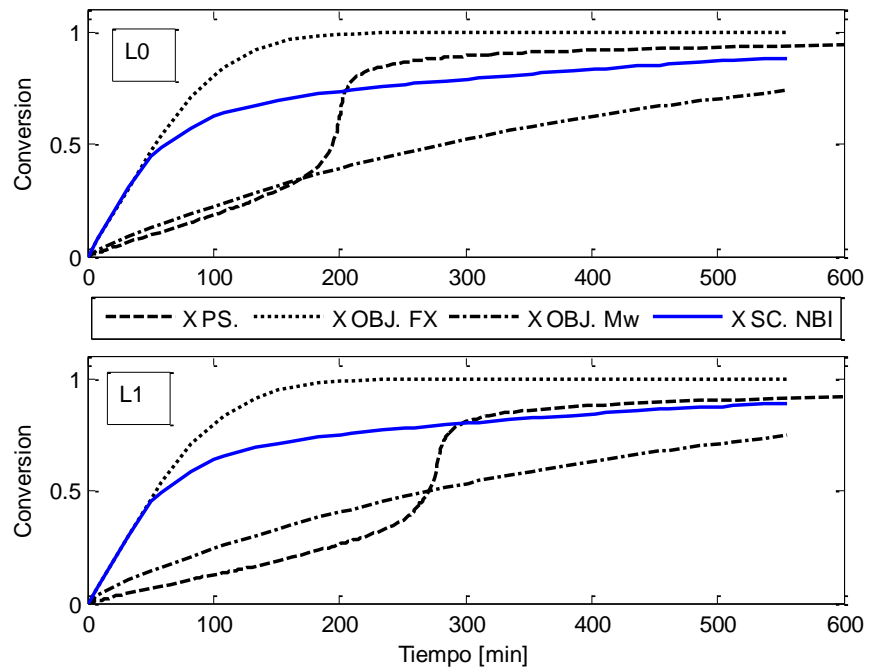


Gráfico 23.-Comparación perfiles X PS. Vs OBJ. FX, OBJ FMw y SC. NBI en dos posiciones (L=0, L=1).

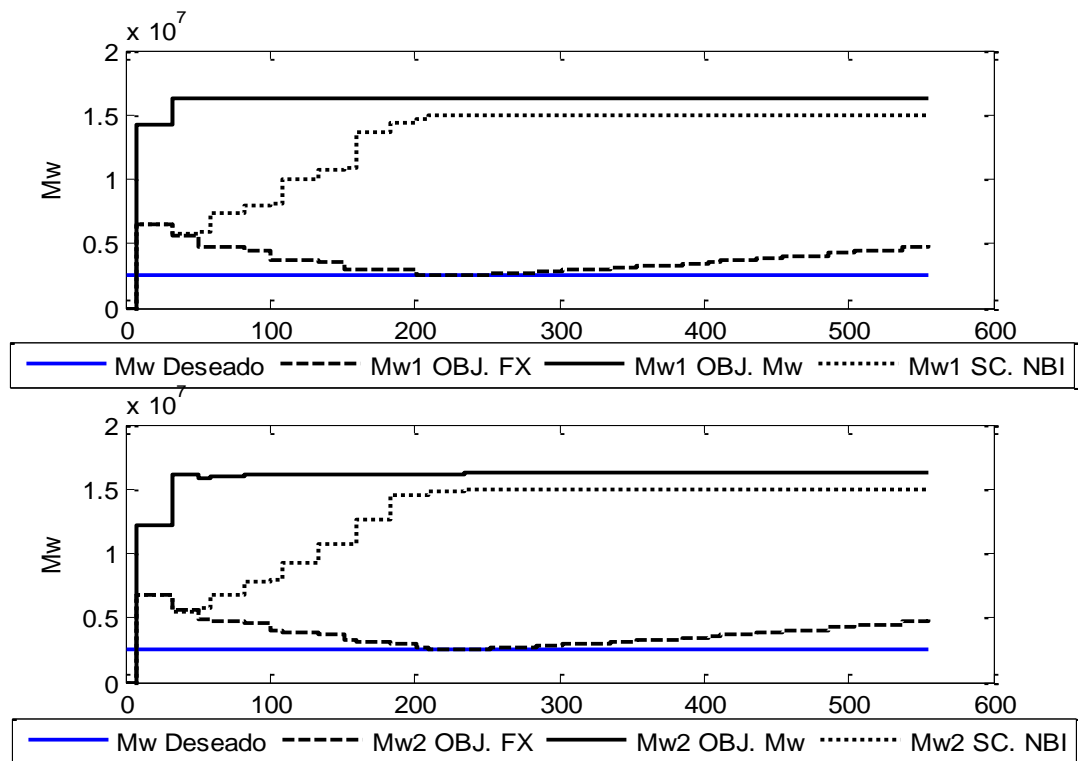


Grafico 24.-Comparación perfiles Mw. Para dos posiciones L=0, y L=1. (1,2) 6 [mm].

Ambos conjuntos Pareto, se obtienen al graficar las soluciones del problema de optimización mutiobjetivo, se debe tomar en cuenta que todos los puntos dan solución al problema.

Se añade un criterio de selección entre las varias soluciones, la menor distancia referida al punto utopía, se identifica como la solución compromiso, la norma (producto interno) determina la distancia entre estos dos puntos en un espacio de dimensión 2.

Cada punto que compone este conjunto es la solución a un subproblema de optimización determinado por la estrategia NBI (Normal Boundary Intersection).

La solución compromiso garantiza el mejor desempeño de ambos objetivos simultáneamente.

### 10.6 Q reacción.

En la etapa de propagación del desarrollo del modelo matemático se estableció que: "la velocidad de polimerización (consumo de monómero) puede ser igualada a la velocidad de propagación.  $R_{pol} = R_p$ , la velocidad de generación de calor es proporcional a la velocidad de esta reacción exotérmica."

Relación para cálculo.	Dimensiones.
$Q_{rxn} = (-\Delta H_{rxn})(-r_p)$	kW/m <sup>3</sup>
$r_p = k_p[M][P_{tot}]$	Mol/min.dm <sup>3</sup>
$k_p^0 = 2.95e7 \exp\left[\frac{-4353}{1.987T}\right]$	L/min. Mol
$dm = 0.973 - 1.164e - 3(T)$	g/cm <sup>3</sup>
$dp = 1.2$	g/cm <sup>3</sup>
$M = M_0 \frac{1 - X}{1 + \epsilon X}$	Mol/dm <sup>3</sup>
$\epsilon \equiv \frac{dm - dp}{dp}$	Adimensional

Tabla 3.-Relaciones para cálculo de calor de reacción.

La temperatura se toma en [K],  $P_{tot}$  es relacionada con la distribución de momentos y los momentos 0, 1,2 tienen dimensiones de [mol/dm<sup>3</sup>].

### 10.7 Q convección.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{h_{fs}}{\rho C_p H} (T - T_{fs}) + \frac{Q_{rxn}}{\rho C_p}$$

$$Q_{cv} = \frac{h_{fs} C_p \rho}{\rho C_p H} (T - T_{fs})$$

$$Q_{cv}[=] \frac{W}{m^2 K} \frac{1}{m} (K) = \frac{W}{m^3}$$

Ecuación 47.-Relación cálculo calor por mecanismo convectivo.

<b>Hfs</b>	<b>28.4</b>	<b>W/m2K</b>
<b>H</b>	0.0015,0.003	M

Tabla 4.-Parámetros para el cálculo de calor por mecanismo convectivo.

### 10.8 Servicios de Calentamiento / Enfriamiento. Qsv.

$$Q_{sv} = \rho C_p (T - T_{fs})$$

$$Q_{sv}[=] \frac{g}{dm^3} \frac{J}{gK} (K) = \frac{J}{dm^3}$$

Ecuación 48.-Relación calculo calor servicio calentamiento/enfriamiento.

$Q = \rho C_p (\Delta T)$	<b>J/dm3</b>
<b><math>\rho = 1.2e3</math></b>	g/dm3
<b><math>C_p = 1.674</math></b>	J/g K

Tabla 5.-Relaciones y parámetros necesarios para el cálculo de Calor de servicio Qsv.

### 10.9 Perfiles calor de reacción.

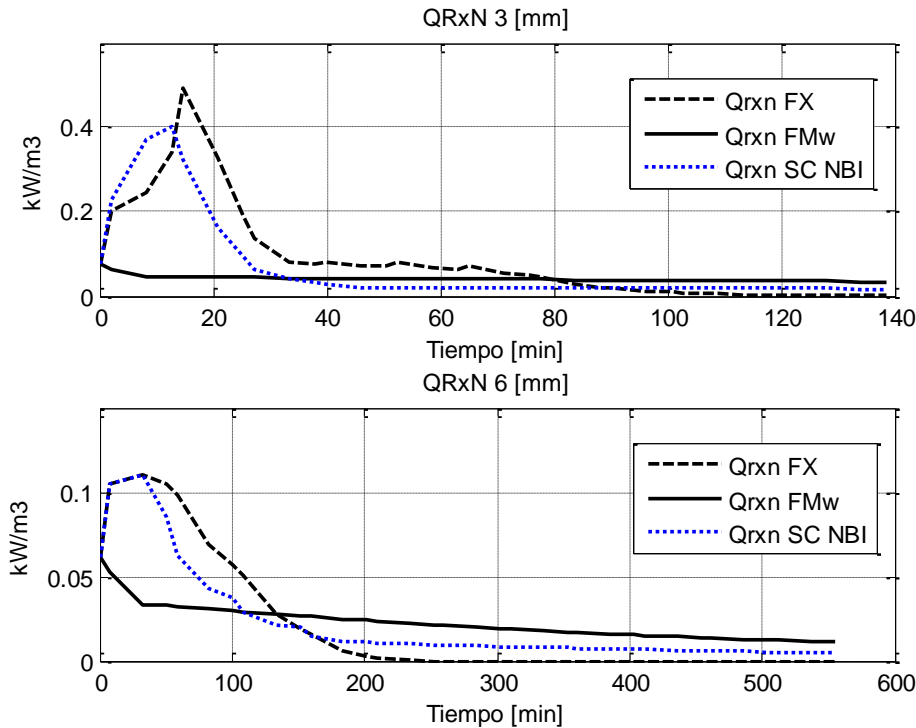


Grafico 25.-Calor de reacción. 3[mm] (arriba), 6[mm] (abajo)

Se deja claro que las políticas para el fluido de servicio de la placa de 3[mm] se encuentra  $10[^\circ\text{C}]$  por arriba de la temperatura para la placa de 6[mm], el calor de reacción no muestra alguna dependencia directa sobre el tamaño de la muestra y si una directa sobre la temperatura de reacción presente.

Por un lado el tamaño de la muestra facilita la transferencia de energía entre el fluido de servicio y la mezcla de reacción, manifestándose en una temperatura de reacción mayor.

Los calores para la placa de espesor 6 [mm] son menores, primero por la menor temperatura del fluido de servicio. Por otro lado se dificulta la transferencia de energía al duplicarse la resistencia a este fenómeno.

Para tener un comportamiento causal es decir, esperar que un mayor volumen genere más calor, se tendría que desarrollar a la misma temperatura la reacción y mantenerla constante y finalmente considerar el volumen de las muestras.

### 10.10 Perfiles Calor mecanismo Convectivo

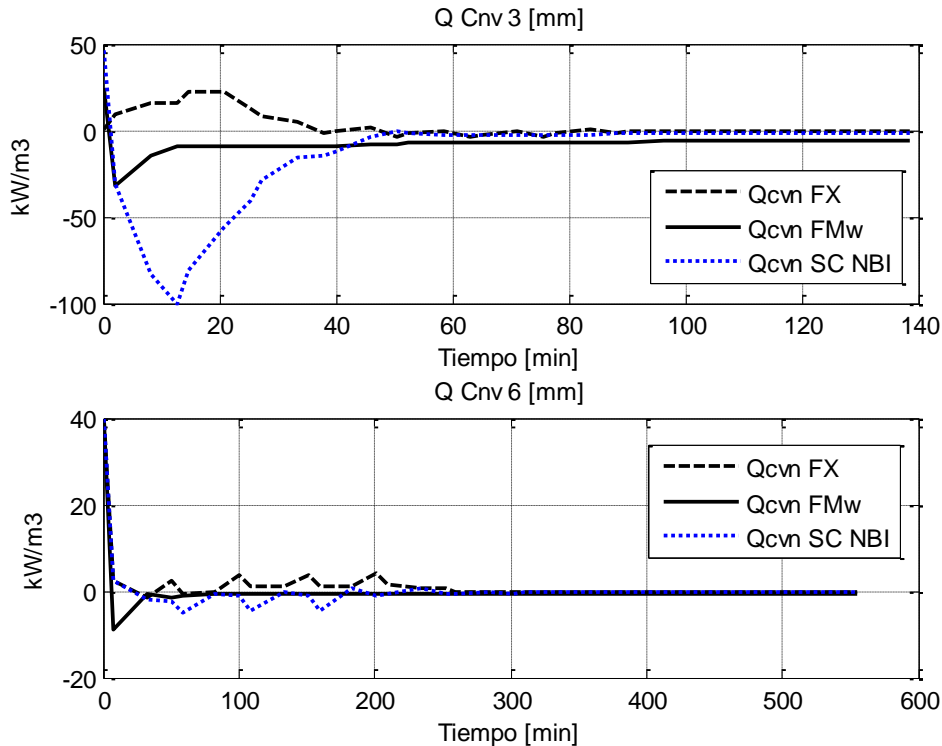


Grafico 26.-Calor Convección. 3[mm] (arriba), 6[mm] (abajo).

Teniendo en mente el objetivo de este trabajo, se espera idealmente que una política isotérmica establezca el comportamiento dinámico del resto de variables de estado. Para este fin el mecanismo de convección juega un rol muy importante, el FS es la fuente de energía (enfriamiento / calentamiento), en principio proporciona la energía necesaria para alcanzar una temperatura que inicie la reacción, en cierto punto, la corriente (FS) debe garantizar el cumplimiento de los objetivos, la variable  $\theta_{fs}$  se encuentra presente en la generación y/o consumo de calor

por convección. La temperatura es la variable de estado monitoreada con mayor frecuencia y su medición relaciona la mezcla de reacción con el fluido de servicio. [3,4] Esta relación se observa comparando los perfiles QRxn. VS QCnv Para 3 mm antes de 20 min., se observa un incremento de QRxn, los mecanismos involucrados interactúan de forma tal que se cumplan los objetivos, un aumento de QRxn en el sistema obliga a disipar esta energía, mediante el mecanismo convectivo se efectúa esta acción observándose un desprendimiento de calor QCnv. proporcional al QRxn generado, este comportamiento es más notorio para la placa de 3 mm. Como se puede apreciar en grafico 27: Calor Convección. 3 mm (arriba), 6 mm (abajo).

### 10.11 Perfiles Calor de Servicio (Calentamiento/ enfriamiento).

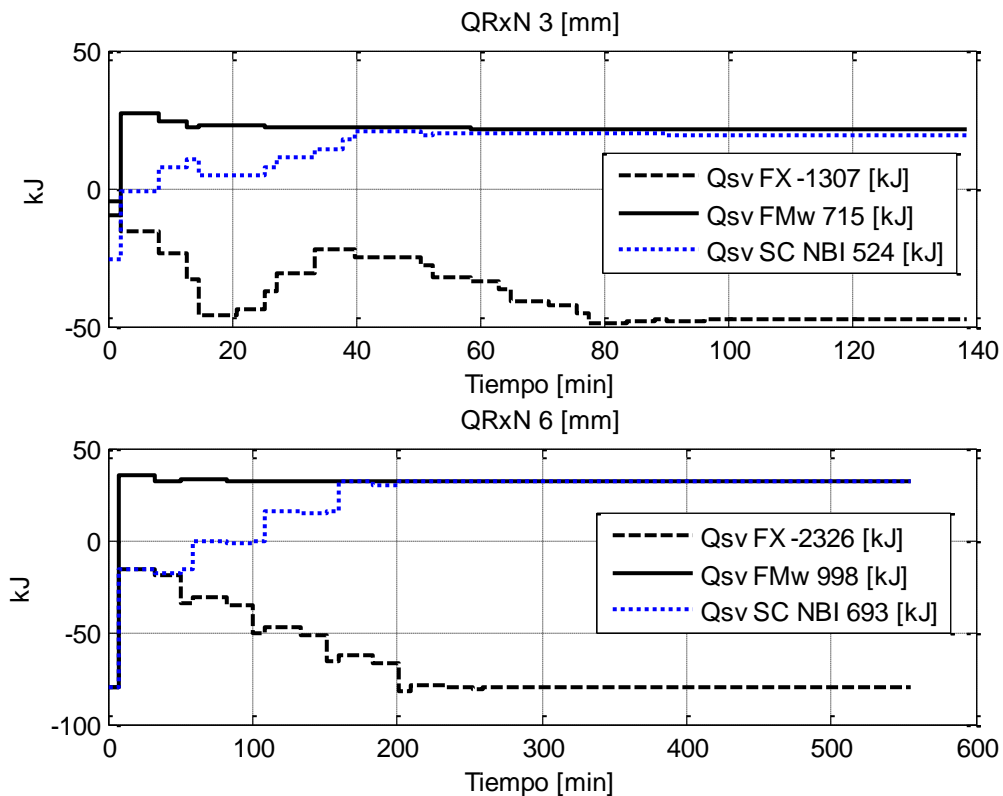


Grafico 27.-Calor de servicio (calentamiento/ enfriamiento). 3 mm y 6 mm.

Se desarrollan cálculos para tener un parámetro adicional de comparación entre el desempeño de las soluciones arrojadas por GAMS. Este parámetro denominado QSv. (calor de servicio) es función de  $\Delta T$  presente entre la temperatura del fluido de servicio deseada y temperatura FS desarrollada.

Esta se presenta como una medida directa de la desviación entre la temperatura deseada y la desarrollada por el fluido de servicio. El calor es  $\rho C_p$  veces el  $\Delta T$  desarrollado. Donde la densidad utilizada es un valor promedio entre la densidad de MMA y la del PMMA.

Se observan tres curvas para cada espesor y se establece que valores negativos refieren a un servicio de calentamiento y positivos a un servicio de enfriamiento definido lo anterior, se observa que las curvas para QSv. FMX requieren una cantidad de calentamiento total de 1307 kJ y 2326 kJ por  $\text{dm}^3$  para 3 mm y 6 mm respectivamente, la necesidad de calentamiento es congruente con la dinámica de temperatura de fluido de servicio para FX en ambos espesores, donde la temperatura se debe mantener por encima de las temperaturas deseadas en ambos espesores para alcanzar un máximo valor de la conversión. Una temperatura elevada produce una generación de calor elevada, donde el exceso de calor es disipado por el mecanismo convectivo, aquí la necesidad de energía se hace presente para mantener el incremento de temperatura, el que se estabiliza alrededor de los 80 min y 200 min para 3 mm y 6 mm respectivamente.

Tratando las curvas que reflejan la dinámica de temperatura de fluido de servicio para FMw, se observa una necesidad, servicio de enfriamiento en ambos espesores a pesar de la evolución de la temperatura, la cual de principio disminuye y despliega un comportamiento muy cercano al isotérmico, este comportamiento mantiene un  $\Delta T$  constante y una



generación de QRxn similar, este QRxn debe ser disipado, por lo tanto un comportamiento general requiere un servicio de enfriamiento para este fin y de esta manera mantener la temperatura constante, esta temperatura afecta la evolución directamente de la variable de estado Mw. 715 kJ y 998 kJ por cada dm<sup>3</sup> es la cantidad de energía disponible a disipar para 3 mm y 6 mm respectivamente.

El último par de curvas se muestran en color azul y estas son los perfiles desplegados por la solución compromiso SC.NBI, se establece que la evolución de estas curvas es una combinación de los pares anteriores, donde en algún tiempo se encarga de cumplir con FX y en otros instantes obedece a FMw, siendo este un comportamiento típico y esperado para una solución compromiso.

Lo más destacable de estas curvas se demuestra con el valor total de servicio (calentamiento /enfriamiento) donde se consideró el volumen de muestra en ambos espesores, arrojando la menor cantidad de servicio requerido, tanto para 3 mm 524 kJ, como para 6 mm 693 [kJ].

En la gran mayoría del conjunto de representaciones graficas se puede observar la disminución de tiempo de procesamiento para ambos espesores, en el caso de 3 mm se observa una reducción de hasta un 75% del tiempo de procesamiento pasando de 400 min a alrededor de 100-110 min Para 6 mm la reducción de tiempo de procesamiento se manifiesta pasando cerca de 650 min a 250-260 min una reducción de 36 %.

La reducción de tiempo de procesamiento se puede observar en los perfiles de temperatura para cada objetivo FX, FMw y SC NBI. Vs Temperatura de reacción PS, alcanzando para ambos espesores un comportamiento sin cambios aparentes, incluso antes de la presencia del

## Capítulo 10

### Resultados.

pico de temperatura mostrado por el perfil de fluido de servicio bajo una política simple (PS).

Otro hecho que muestra los beneficios de obtener las denominadas políticas óptimas se muestra en la evolución de los perfiles de conversión  $X$ , donde para cada objetivo  $FX$ ,  $FM_w$  y  $SC$ . NBI el comportamiento en "S" típico de un proceso de polimerización caracterizado por la presencia de efectos difusionales desaparece, los valores alcanzados por la conversión final dados por  $SC$ . NBI., son los máximos posibles cumpliendo las restricciones impuestas.

## 11 Conclusiones.

A lo largo de estos capítulos se desarrolla la formulación y solución a un problema de optimización dinámica multiobjetivo involucrando el desempeño de los parámetros conversión de monómero y distribución de peso molecular, los cuales son de naturaleza contrapuesta ambos presentes en un proceso de polimerización de MMA vía radicales libres en un reactor por lotes.

Los balances de masa aplicados a cada especie presente en la reacción derivan en un modelo útil para describir la evolución en el tiempo de las variables denominadas de estado así como para implementar una simulación de este proceso bajo condiciones isotérmicas de la variable de control temperatura del fluido de servicio.

Los perfiles de la simulación permiten identificar la sensibilidad de las variables involucradas, así como determinar cuál es el mejor caso base para dos espesores de placa 3 mm y 6 mm, útiles en el desarrollo del proceso de optimización.

La función objetivo implementada en este trabajo, cuenta con elementos que involucran la evolución contrapuesta de los parámetros conversión de monómero y distribución de peso molecular individualmente. Esta función resume la fuerte dependencia de las propiedades del polímero con las variaciones del tiempo, promoviendo la minimización de este con objeto de incrementar la productividad lote a lote.

La función objetivo yace sobre información derivada de la experiencia y al mismo tiempo involucra a la temperatura de fluido de servicio la que

## Capítulo 11

### Conclusiones.

es considerada como la variable de control que estabiliza el comportamiento del resto de variables.

Se transforma un problema de dimensión infinita en uno de dimensión finita en dos pasos generales: primero la discretización del dominio espacial a través del método de líneas y posterior formación de elementos finitos útiles para discretizar el dominio temporal.

La discretización arroja un problema de programación no lineal de gran escala NLP, el cual se aborda con el enfoque simultáneo el que promueve la discretización de las variables de control y de estado.

La discretización permite el desarrollo de aproximaciones a las variables de control y de estado, mediante polinomios de Lagrange, que al utilizar puntos de colocación Radau presentan semejanza con los métodos de integración implícita RK.

Se obtiene la política óptima de operación del fluido de servicio produciendo los perfiles óptimos de las variables de estado. La ventaja más notoria es la reducción del tiempo de procesamiento y esto incrementa la productividad del lote.

El incremento en la productividad lote a lote puede ser medido en términos de la cantidad de servicio de calentamiento o enfriamiento requerido, para cada espesor de placa.

La menor cantidad de servicios se obtienen con la solución compromiso (SC NBI), producto de resolver el problema NLP con la estrategia NBI. Los valores para los parámetros involucrados  $X$  y  $MW$  son los mejores posibles alcanzados simultáneamente e incrementando la calidad de las propiedades de ambas placas.

### 12 Apéndices.

#### 12.1 GAMS

Sistema de modelado algebraico general GAMS, permite la construcción de modelos de gran escala que pueden ser adaptados fácilmente a nuevas situaciones., hace uso de diferentes procedimientos de solución su redacción y codificación es muy similar a la estructura de los modelos implementados.

Su capacidad de manejar modelos con gran cantidad de elementos y flexibilidad al seleccionar el método de solución que mejor acomode a la estructura del modelo lo postula como una herramienta vital en el desarrollo de problemas de optimización dinámica multiobjetivo.

GAMS cuenta con una serie de optimizadores (solvers)

- CPLEX - problemas lineales y programación entera mixta.
- CONOPT - optimizador no lineal sistemas de gran escala.
- DICOPT - problemas no lineales enteros mixtos.
- MINOS - optimización no lineal.

#### 12.2 GAMS/CONOPT.

En el campo de la programación no lineal (NLP) se identifican dos grandes categorías de algoritmos aquellos desarrollados dentro una zona factible en todo su desarrollo y aquellos que en algún momento salen de esta zona de solución factible. El método del gradiente reducido generalizado (GRG), pertenece a la primera clase y es la base para el desarrollo de solución en este trabajo.

Los desplazamientos en estos algoritmos se desarrollan entre puntos denominados factibles con la intención de mejorar el valor de la función objetivo.

Dado un punto factible  $Z_k$ , una dirección  $d_k$  es determinada de tal forma que para un  $\beta \geq 0$  suficientemente pequeño se satisface  $Z_{k+1} = Z_k + \beta d_k$  siendo factible y el valor de la función objetivo evaluada en este punto sea mejor a la evaluación anterior.

Determinada  $d_k$ , se debe determinar que tanto se debe avanzar sobre esta dirección mediante un problema de minimización, lo anterior nos mueve de un punto  $Z_k$  hacia uno  $Z_{k+1}$  este es un proceso iterativo.

GRG es una estrategia analítica para NLP altamente no lineales, se encarga de generar direcciones factibles dentro una región factible de solución, reduce los grados de libertad identificando la base del conjunto de variables (variables básicas y no básicas).

Los problemas de programación no lineal se expresan con formato general:

$$\min \text{ ó } \max f(Z)$$

$$\text{sujeto a: } g(Z)=b$$

$$L_u < Z < L_u p$$

Ecuación 49.- Formulación General NLP.

Las características de este tipo de algoritmos transforman las restricciones de desigualdad de estar presentes, en restricciones de igualdad al agregar límites no fijos (variables de holgura), asegurando el cumplimiento de requerimientos referidos a la matriz de derivadas de las funciones  $g$  respecto de las variables  $z$ .

La formulación descrita en Tabla 1, presenta el formato general para aplicar el algoritmo CONOPT.

CONOPT data de los años 60, su última versión CONOPT3, presenta modificaciones que incrementan su eficiencia en el manejo de modelos grandes y complejos, los pasos clave en la estrategia GRG son:

- Inicializar el problema y obtener un punto factible inicial.
- Dividir las variables en dependientes e independientes.
- Evaluar la dirección de búsqueda en el espacio reducido de variables.
- Hacer una búsqueda unidireccional variando solo las variables independientes.
- Recupera la factibilidad: Se mantienen fijas las variables independientes y se resuelve el sistema de ecuaciones en función solo de las variables dependientes.
- Comprobar la convergencia, Si no converge volver al punto 2.

### 12.3 Datos de diseño.

Cantidad	Valor	Unidades
Concentración inicial M.	$M_0 = 9.98$	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Concentración inicial I.	$I_0 = 0.0258$	[mol/dm <sup>3</sup> ]
Calor de reacción.	$\Delta H = -58.19$	[kJ/mol]
Densidad PMMA.	$\rho = 1200$	[kg/m <sup>3</sup> ]
Cond. Térmica PMMA.	$k = 0.09$	[W/(m K)]
Capacidad calorífica PMMA.	$C_p = 1674$	[J/(kg K)]
Longitud de la placa.	$L = 1.8$	[m]
Eficiencia de iniciador.	$f = 0.58$	[adimensional]
Espesor de la placa.	$2H = 0.03, 0.06$	[m]

Tabla 6 Datos de diseño.



## 13 Bibliografía

- Achilias, D. S. (2007). A Review of Modeling of Diffusion Controlled. *Macromolecular Theory and Simulations*, 319-347.
- Biegler. (2010). Nonlinear programming concepts, algorithms and applications to chemical processes. En Biegler, *Nonlinear programming concepts, algorithms and applications to chemical processes*. Philadelphia.
- Bonvin, D. (1988). Optimal Operation of Batch Reactors - A Personal View-. *Journal of Process Control*, 355-368.
- Brian M. Louie, G. M. (1985). Modeling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 3085-4012.
- Caccavale., F. (2011). Control and Monitoring of Chemical Batch Reactors, *Advances in Industrial Control*. En C. F., *Control and Monitoring of Chemical Batch Reactors, Advances in Industrial Control*. (págs. 15-25). London: Springer.
- Carroll, L. (2013). Mechanical Properties of Polymer Science and Engineering. En P. C. Alfred Rudin, *The Elements of Polymer Science and Engineering* (págs. 129-174). Elsevier.
- Charnley, J. (1960). Anchorage of the femoral head prosthesis to the shaft of the femur. *Journal bone and joint*, 28-30.
- Cole, A. (14 de septiembre de 2015). *Global Polymethyl Methacrylate (PMMA) Market Size, Market Share, Application*. Obtenido de Research and Market.
- Cole, A. (20 de Mayo de 2016). *Polymethyl methacrylate (PMMA) Market Global Trends & Forecasts to 2021*. Obtenido de Research and Markets:  
<http://www.researchandmarkets.com/publication/mgxtfd8/3799423>
- Ernst Hairer, G. W. (1999). Stiff differential equations solved by Radau methods. *Journal of computational and applied mathematics*, 93-111.
- Fabrizio Caccavale, M. I. (2011). Control and Monitoring of Chemical Batch Reactors (*Advances in Industrial Control*). London: Springer.
- Flores Tlacuahuac, A. R. (2006). Dynamic modeling and experimental validation of the MMA cells cast process for plastic sheet production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 8539-8553.
- Hutchinson, R. A. (2008). Free-Radical Polymerization: Homogeneous . En J. K. Thierry Meyer, *Handbook of Polymer Reaction Engineering* (págs. 153–212). John Wiley and Sons.

CAPITULO 13  
**Bibliografía**

- Indraneel Das, J. D. (1996). *Normal Boundary intersection: an alternate method for generating Pareto optimal points in multicriteria optimization problems*. Houston Texas.
- K.H.L. Chau, R. G. (1999). Pressure and sound measurement. En R. G. K.H.L. Chau, *Pressure and sound measurement*. (pág. Capítulo 26). Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Kiparissides, C. A. (1987). Computer Optimal Control of Batch Polymerization Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2229-2236.
- Lane, T. (1 de Septiembre de 2015). *Research and Market*. Obtenido de Research and Market.
- Lane, T. (3 de Mayo de 2016). *Engineering Plastics A Global Market Overview*. Obtenido de Research and Markets.
- Lane, T. (10 de Abril de 2016). *Polymethyl methacrylate trends. Worldwide*. Obtenido de Research and Market.
- Mariano. (24 de Agosto de 2016). *Tecnología de los plasticos*. Obtenido de Tecnología de los plasticos.: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/05/polimetacrilato-de-metilo.html>
- Martín Rivera Toledo, A. F. (2007). Efficient dynamic optimization of the MMA cell-cast process for plastic sheet production. *Dynamics and Control of Process Systems*, 127-132.
- Martín Rivera Toledo, A. F. (2013). A Multiobjective Dynamic Optimization Approach for a Methyl-Methacrylate Plastic Sheet Reactor. *Macromolecular Reaction Engineering*.
- Methyl Methacrylate (MMA) Industry Outlook to 2016 Market Size. (30 de Agosto de 2014). *Research and Market. The world's largest market research store*. Obtenido de <http://www.researchandmarkets.com/>
- North, A. M. (1964). *The collision theory of chemical reactions in liquids*. London, New York: J. Wiley.
- O'Neil, G. A. (1988). *An examination of the cause of the gel effect in free radical polymerization*.
- Rohm & Haas. (30 de Septiembre de 2016). Plexiglas: "Looking Ahead Through Plexiglas" 1947 Rohm & Haas Poly(methyl methacrylate) PMMA.
- Sullivan, F. (2014). *Analysis of the Global Engineering Plastics Market*.
- Transparency Market Research. (30 de Agosto de 2015). *Research and Market. The world's largest market research store*. Obtenido de <http://www.researchandmarkets.com/>
- Wen Yen Chiu, G. M. (1983). A computer model for the gel effect in free radical polymerization. *Macromolecules*, 348-357.

*Wikipedia*. (24 de Agosto de 2016). Obtenido de Wikipwdia:

[https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_acr%C3%ADlico](https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_acr%C3%ADlico)

*Wikipedía*. (1 de Febrero de 2016). Obtenido de Wikipedía: <https://es.wikipedia.org/wiki/Estireno>