



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

MODELACIÓN, ANÁLISIS NO LINEAL Y
OPTIMIZACIÓN DINÁMICA DE REACTORES
TUBULARES DE POLIMERIZACIÓN VIVIENTE

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA-INGENIERIA DE PROCESOS

PRESENTA:

ANGEL GUILLERMO ZITLALPOPOCA
SORIANO

TUTOR:

DR. ANTONIO FLORES TLACUAHUAC

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. MORALES PÉREZ JOSÉ LUIS
Secretario: DR. ORTIZ ESTRADA CIRO HUMBERTO
Vocal: DR. PUEBLA NÚÑEZ HÉCTOR F.
1er. Suplente: DR. JUÁREZ ROMERO DAVID
2do. Suplente: DR. FLORES TLACUAHUAC ANTONIO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
y UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA.

TUTOR DE TESIS

ANTONIO FLORES TLACUAHUAC

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Padre bueno, oscuro y vacío tu misterio me ha dado la luz para sumergirme en la profundidades de la riqueza del Ser.

Deseo expresar mi gratitud al Dr. Antonio Flores Tlacuahuac por su tiempo y abundante paciencia en la dirección de este trabajo a lo largo de mi formación en el doctorado. Me siento afortunado por conocer el liderazgo del Dr. Flores y ser contagiado para desarrollar mi propio camino.

Quiero agradecer al Comité tutorial, conformado por el Dr. Eduardo Vivaldo Lima y el Dr. Rafael Herrera Nájera, por sus observaciones y sugerencias hechas durante el desarrollo del trabajo de investigación; al Dr. Ciro Humberto Ortiz Estrada y al Dr. Héctor Puebla Núñez por sus valiosos comentarios en el exámen de candidatura; al Dr. David Juárez Romero por su paciencia dedicada a la revisión del documento escrito; al Dr. José Luis Morales Pérez por sus comentarios y observaciones, al Dr. Martin Rivera Toledo por sus valiosos comentarios y experiencia sobre el área de Ingeniería de Sistemas de Proceso; al M.C. Rodigo López Negrete de la Fuente por su apoyo y sugerencias en el uso de herramientas de computo del ambiente LINUX; al Ing. René Huerta Cevallos por sus sugerencias y tiempo dedicado en algunos ensayos para las presentaciones de las evaluaciones semestrales; a las diversas instituciones que me brindaron el apoyo para asistir en Agosto de 2008 al Pan American Advanced Studies Institute Program on Process Systems Engineering, realizado en Río de la Plata, Argentina; a la UNAM por el apoyo brindado en diciembre de 2008 para asistir al 1st US-Mexico Meeting Symposium

on Advances in Polymer Science realizado en Los Cabos, Baja California México; a la Universidad Iberoamericana por haberme recibido en sus instalaciones y agradecer la oportunidad de colaborar con el M.C. Javier López Rubio y la M.C. Patricia Treviño; al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de doctorado.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a mi madre: Emiliana Esperanza Soriano; a mis hermanos: Marcela y Daniel Zitlalpopoca; a mi comunidad San Juan Bosco. A todos ustedes que con inmenso cariño y soporte de sus oraciones me han llevado a concluir esta etapa de mi peregrinar; mi admiración, gratitud y amor es para ustedes.

NOMENCLATURA

A_n Área de sección transversal anular de la camisa, m^2

A_r Área de sección transversal del reactor, m^2

cp_m Capacidad calorífica del monómero, J/(Kg K)

cp_w Capacidad calorífica del agua de enfriamiento, J/(Kg K)

D Dímero

$D\cdot$ Radical Dimérico

L Longitud del reactor tubular, m

M Monómero, mol/L

$M\cdot$ Radical Monómero

M_n Peso molecular promedio en número

M_{ON_x} Alcoxiamina monomérica

NO_E Eter nitroxilo

$NO_x\cdot$ Radical Nitroxilo

Q_n N-esimo momento especies muertas

- Q_w Flujo del agua de enfriamiento, L/s
- R Radical primario
- T Temperatura del reactor, K
- T_j Temperatura de la camisa, K
- U Coeficiente de transferencia de calor, J/m^2sK
- v_w velocidad axial promedio agua de enfriamiento, m/s
- v_x velocidad axial promedio, m/s
- X Conversión de monómero
- Y_n N-esimo momento especies vivientes
- Z_n N-esimo momento especies durmientes
- α_{eff} Difusividad térmica efectiva, m^2/s
- \mathcal{D}_{eff} Difusividad másica, m^2/s
- ΔH_r Calor de reacción, J/mol
- k Conductividad térmica, $J/(s\ m\ K)$
- ρ_m Densidad del monómero, Kg/L
- ρ_w Densidad del agua de enfriamiento, Kg/L

Tabla 1: Abreviaturas

Abreviatura	Significado
AIBN	2,2'-azo-bis-isobutirilnitrilo
AMPL	Lenguaje de Modelación para Programación Matemática
AUTO	Software de Continuación y Bifurcación
ATRP	Transferencia de la Polimerización Radical Átomo
BPO	Peróxido de benzoilo
CPU	Unidad Central de Procesamiento (Central Processor Unit)
DAE	Ecuaciones Diferenciales y Algebraicas
DPM	Distribución de Peso Molecular
EDA	Ecuaciones Diferenciales y Algebraicas
EDP	Ecuaciones Diferenciales Parciales
EDPA	Ecuaciones Diferenciales Parciales y Algebraicas
GP	Grado de Polimerización
IPOPT	Algoritmo de optimización basado en el método de punto interior (Interior Point OPTimizar)
MOL	Métodos de Líneas (por sus siglas en inglés)
NLP	Programación No Lineal (Non-Linear Programming)
NMRP	Polimerización de Radicales Mediante Nitróxidos (por sus siglas en inglés)
PDEs	Sistema de Ecuaciones Diferenciales Parciales
PDI	Índice de Polidispersidad (por sus siglas de inglés)
PNL	Programación No Lineal (Non-Linear Programming)
PRCV	Polimerización de Radicalica Controlada/Viviente
PRL	Polimerización por Radicales Libres
PRMN	Polimerización de Radicales Mediante Nitróxidos
PSE	Ingeniería de Sistemas de Procesos (por sus siglas de inglés)
RAFT	Polimerización por Adición, Fragmentación y Transferencia Reversible
RCTA	Reactor Continuo de Tanque Agitado
RTFT	Reactor Tubular de Flujo Tapón
STY	Estireno (por sus siglas en inglés)
TEMPO	2,2,6,6-oxitetrametilpiperidina

RESUMEN

En este trabajo, se realiza la optimización dinámica de reactores tubulares donde ocurre la polimerización de radicales mediante nitróxidos (PRMN) del estireno. Se trata el efecto de variables manipuladas potenciales. El sistema es gobernado por ecuaciones diferenciales parciales (EDPs). Las EDP son discretizadas espacialmente para producir un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (EDA). El problema de optimización de EDA es entonces resuelto usando un enfoque simultáneo de tal forma que las variables algebraicas y diferenciales son complementamente discretizadas conduciendo a un problema de programación no lineal (PNL) a gran escala. El problema de optimización resultante se resuelve usando un algoritmo de puntos interiores eficiente para manejar PNLs de gran escala. También se analiza el comportamiento de bifurcación no lineal de un reactor tubular donde la PRMN del estireno toma lugar. Se abordan los efectos del flujo de enfriamiento, la temperatura de alimentación, la temperatura de enfriamiento, la concentración de monómero alimentado, el flujo de monómero alimentado, el diámetro y el coeficiente global de transferencia de calor. Los resultados mostraron que estos cambios tienen diferentes impactos en las características no lineales en la operabilidad del reactor de polimerización, y propiciaron el desarrollo de una condición de disparo térmico en el reactor. El modelo matemático para este sistema de polimerización se representa por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales el cual es apropiadamente discretizado por el método numérico de líneas. El conjunto resultante de ecuaciones diferenciales ordinarias, representa los balances de masa y energía,

así como las ecuaciones de momentos, las cuales son usadas en el software AUTO para calcular patrones de comportamiento no lineal.

ABSTRACT

In this work, the dynamic optimization of tubular reactors where nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) of styrene takes place is performed. The effect of potential manipulated variables is addressed. The system is governed by partial differential equations (PDEs). The PDE are spatially discretized giving rise to a differential-algebraic equation (DAE) system. The DAE optimization problem is then solved using a simultaneous approach wherein the differential and the algebraic variables are fully discretized leading to a large-scale nonlinear programming (NLP) problem. The resulting optimization problem is solved using an interior point algorithm capable of handling large-scale NLPs. Also the nonlinear bifurcation behavior of a tubular reactor where nitroxide-mediated radical polymerization of styrene takes place is analyzed. The effects of the cooling flow rate, feed stream temperature, cooling water temperature, feed stream monomer concentration, flow rate of monomer feed, diameter and global heat transfer are addressed. The results shown that these changes have different impact on the nonlinear operability characteristics of the polymerization reactor, and prompted for the development of a runaway boundary in the reactor. The mathematical model for this polymerization system is represented by a system of partial differential equations system (PDE) which is properly discretized by using the numerical method of lines. The resulting set of ordinary differential equations, representing heat and mass balances, as well as moment equations, are then used in the AUTO software to assess embedded nonlinear behavior patterns.

ÍNDICE GENERAL

Jurado	II
Agradecimientos	III
Nomenclatura	V
Resumen	VIII
Abstract	X
Índice general	XI
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Planteamiento del problema	3
1.3. Retos	4
1.4. Contenido general	5
2. Polimerización de radicales mediante nitróxidos	6
2.1. Polimerización de radicalica controlada	6
2.1.1. Requerimientos básicos	8
2.1.2. Características típicas de la PRCV	9
2.1.3. Comparación con la polimerización convencional	11

2.2. Polimerización de radicales mediante nitroxidos (PRMN)	15
2.3. Tipos de iniciadores en la polimerización mediante nitroxidos	17
2.3.1. Iniciador bimolecular	17
2.3.2. Iniciador monomolecular	17
2.4. Características cinéticas	19
2.5. Perspectivas a futuro	19
2.6. Modelo matemático del proceso	20
3. Optimización dinámica	30
3.1. Problemas de optimización dinámica en PSE	30
3.2. Descomposición elemental y colocación ortogonal	40
4. Continuación	44
4.1. Análisis de bifurcación	44
4.2. Condiciones de transversalidad	50
4.3. Métodos de parámetros de continuación	52
4.3.1. Métodos de continuación orden cero y primer orden	52
4.3.2. Continuación longitud de pseudoarco	54
4.4. Análisis computacional de bifurcación	56
5. Resultados	57
5.1. Análisis y resultados de optimización dinámica	57
5.2. Análisis y resultados de bifurcación	72
5.2.1. Metodología	72
5.2.2. Diagramas de continuación	74
6. Conclusiones	88
6.1. Contribuciones y sumario de tesis	88

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	XIII
6.2. Direcciones para trabajo futuro	90
A. Discretización espacial del modelo	91
B. Discretización espacial y temporal del modelo	96
C. Artículos publicados y/o aceptados	118
. Bibliografía	151

ÍNDICE DE TABLAS

1. Abreviaturas	VII
2.1. Comparación entre PRCV y PRL [1]	14
2.2. Esquema cinético de PRMN	22
2.3. Información cinética de PRMN, T in K and $R=8.314 \times 10^{-3}$ kJ/molK . .	23
2.4. Datos de diseño y propiedades físicas	29
5.1. Casos analizados	59
5.2. Estadísticas del problema de transición de calidad. Tiempo de CPU en horas usando un Intel Centrino Duo corriendo a 1.6Ghz.	60

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Equilibrio general de PRCV entre las especies durmientes y activas . . .	9
2.2. Iniciación Bimolecular enfoque de George et al. [2]	18
2.3. Geometría utilizada	24
4.1. Diagramas de bifurcación de un punto de cambio: (a) Un punto de cambio (b) Múltiples puntos de cambio	49
4.2. Diagramas de bifurcación de un rompimiento de simetría: (a) Bifurcación Rota tipo tenedor (b) Bifurcación tipo tenedor	50
5.1. Caso A. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Tem- peratura del reactor, (d) Temperatura de la chaqueta, (e) Flujo del medio de enfriamiento, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la variable manipulada es flujo de agua. Conversión de monómero: 21.08 %. Los resultados están mostra- dos en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $^{\cdot}N_p = 31$, $^*N_p = 41$, $^-N_p = 51$	61

- 5.2. Caso B. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor, (d) Temperatura de la chaqueta, (e) Flujo del medio de enfriamiento, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la variable manipulada es el flujo de agua. Conversión de monómero: 25.36%. Los resultados están mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $^*N_p = 41$, $^-N_p = 51$ 63
- 5.3. Caso C. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor , (d) Temperatura de la camisa, (e) Temperatura de alimentación, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la variable manipulada es la temperatura alimentada. Los resultados son presentados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $^*N_p = 41$, $^-N_p = 51$ 65
- 5.4. Caso D. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero,(b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor , (d) Temperatura de la camisa , (e) Concentración alimentada de monómero, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la concentración de monómero es usada como variable manipulada. Conversión de monómero: 7.72%. Los resultados son mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $^*N_p = 41$, $^-N_p = 51$ 68
- 5.5. Caso E. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor , (d) Temperatura de la camisa , (e) Concentracion alimentada de monómero, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la concentración de monómero es usada como variable manipulada. Conversión de monómero: 5.61%. Los resultados son mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $^*N_p = 41$, $^-N_p = 51$ 70

5.6. Diagramas con adición de monómero como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de enfriamiento, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto Nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: ${}^1N_p = 1$, ${}^2N_p = 31$, ${}^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables 81

5.7. Diagramas con flujo de enfriamiento: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa , (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero,(e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: ${}^1N_p = 1$, ${}^2N_p = 31$, ${}^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables 82

5.8. Diagramas con temperatura de alimentación como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa , (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero,(e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: ${}^1N_p = 1$, ${}^2N_p = 31$, ${}^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables 83

5.9. Diagramas con Temperatura de camisa alimentada como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de camisa , (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero,(e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguiente puntos de discretización: ${}^1N_p = 1$, ${}^2N_p = 31$, ${}^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables 84

5.10. Diagramas con flujo de monómero alimentado como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa , (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización : ${}^1N_p = 1$, ${}^2N_p = 31$, ${}^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables 85

5.11. Diagramas con el diámetro como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa , (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: ${}^1N_p = 1$, ${}^2N_p = 31$, ${}^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables 86

5.12. Diagramas con coeficiente global de transferencia de calor como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa , (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización : ${}^1N_p = 1$, ${}^2N_p = 31$, ${}^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables 87

A.1. El dominio espacial se dividió en n intervalos igualmente espaciados denotado por Δx , x_l y x_u son los valores superior e inferior de la coordenada espacial. 93

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

Muchos fenómenos físicos y/o químicos que ocurren en plantas de procesamiento pueden ser descritos en términos de expresiones matemáticas, tales como ecuaciones algebraicas o diferenciales. Con los avances en tecnología computacional y el desarrollo de métodos numéricos para resolver dichos modelos, es posible predecir adecuadamente la eficiencia de una nueva planta ó el efecto de nuevas estrategias de control. Esto ofrece una poderosa herramienta para los ingenieros de procesos, quienes pueden evaluar la utilidad y beneficiarse de sus ideas en una forma teórica antes de su implementación práctica; en una manera segura, rápida y poco costosa en relación al costo de probar las ideas en procesos reales. Como consecuencia, la ingeniería de sistemas de procesos ha llegado a ser una importante disciplina dentro de la ingeniería química alrededor de los últimos 40 años, reduciendo la necesidad de costosas plantas piloto e incrementando la ganancia o mejorando la eficiencia de procesos existentes.

Naturalmente al emplear la simulación de procesos, los ingenieros deben responder la cuestión de como ciertos parámetros en una planta o variables controlables deben ser elegidas para optimizar algun objetivo.

La operación de procesos continuos son importantes en la industria polimérica. Los

reactores continuos de tanque agitado (RCTA) , los reactores tubulares, o una variación/combinación de ellos, han sido usados en plantas continuas para la manufactura de polímeros. Ambos tipos de reactores tienen ventajas y desventajas. Además, algunos reactores de polimerización son operados alrededor de condiciones extremas de temperatura y presión, dando como resultado que el control a lazo cerrado pueda ser difícil de lograr. Algunos problemas de operabilidad con RCTA (altos costos para baja productividad, pobre comportamiento para cambios de grados, dificultad para arrancar y un difícil escalamiento) pueden ser manejados más adecuadamente mediante el uso de reactores tubulares. De hecho, un mejor control de temperatura en polimerizaciones altamente exotérmicas se puede conseguir si se usan reactores tubulares. Además, un reactor tubular puede proveer las mismas metas de productividad al igual que lo hace un tren de RCTA, lo cual permite reducciones importantes en el capital y costo de operación. El uso de técnicas de modelación matemática, acoplado a eficientes programas experimentales, es una forma eficiente para mejorar nuestro entendimiento y operación de los procesos de polimerización.

Por otra parte, se ha reconocido extensamente que la operación en régimen dinámico en equipos de procesamiento puede ser mejorada al aplicar políticas de operación óptimas dinámicas [3]. Hasta ahora, una buena parte de las aplicaciones de técnicas de optimización dinámica han estado orientadas al estudio de la conducta transitoria óptima de sistemas de varios parámetros. Como ha mejorado la potencia de cálculo y se tienen mejores algoritmos para resolver problemas de gran escala, uno de los próximos pasos obligados consiste en dirigir la atención en el estudio de optimización dinámica de sistemas con parámetros distribuidos [4], como es el caso del reactor tubular presentado en este trabajo.

1.2. Planteamiento del problema

Durante las dos últimas décadas, la polimerización empleando radicales vivientes ha sido un tópico de interés creciente en muchos grupos de investigación mundial, debido a su capacidad para construir polímeros con estructuras bien definidas, así como mejoradas, o aun con novedosas propiedades mecánicas y fisicoquímicas. Una de las principales limitaciones de la polimerización por radicales libres es el pobre control sobre alguno de los elementos clave de la microestructura macromolecular, tal como la distribución de peso molecular, la funcionalidad de término, la microestructura de cadena y la composición copolimérica. En contraste, la polimerización viviente ofrece la capacidad de producir polímeros en la cual la presencia (y/o ausencia) de ramificaciones, números de grupos funcionales, y distribuciones de peso molecular completa pueden ser controladas apropiadamente a través de una ruta más flexible y versátil comparada con una de polimerización aniónica. La polimerización empleando radicales vivientes combina las ventajas de la química de radicales libres y las capacidades de la polimerización viviente; así se superan las desventajas de la terminación irreversible y las reacciones de transferencia de cadena.

La mayoría de trabajos publicados sobre polimerización empleando radicales vivientes han estado orientados hacia los aspectos químicos y físicos, tales como aspectos estructurales, estudios cinéticos y de caracterización de polímeros. En contraste, los estudios relacionados con el empleo de técnicas de Ingeniería de Sistemas de procesos (PSE) aplicados a procesos de polimerización novedosos han sido menos numerosos [5], [6], [7]. Estas técnicas se refieren a el uso de herramientas avanzadas para el modelamiento, diseño, optimización y control de procesos químicos.

Prácticamente no existe trabajo reportado sobre el diseño de este tipo de sistemas de polimerización y en cuanto al análisis no-lineal y optimización dinámica en reactores

tubulares no existe trabajo reportado al respecto. Resulta claro que existen grandes posibilidades de contribuir en el área mencionada.

1.3. Retos

El principal objetivo de este trabajo consiste en el empleo de las técnicas antes mencionadas para avanzar en el entendimiento de como abordar el problema de diseño de reactores de polimerización viviente. Aunque el estudio de reactores tubulares para polimerización de radicales mediante nitróxidos (PRMN) es ya sistemático y serio, existen diversas características de PSE faltantes tal como el análisis de bifurcación para reactores tubulares para la PRMN. Es necesario proveer una primera aproximación hacia los problemas de operabilidad encontrados en la polimerización de radicales vivientes en reactores tubulares no isotérmicos, tomando como caso de estudio la PRMN de estireno. Los problemas de operabilidad son asociados normalmente a la presencia de multiplicidad de estados de entrada y salida, comportamiento oscilatorio y aún dinámica caótica.

Los reactores de polimerización son usados para manufacturar diversos tipos de la misma clase de polímero; tales productos son denominados grados. Se estima que la operación alrededor de regiones donde se muestra comportamiento no lineal debería ser evitada porque a menudo ésta es considerada difícil de alcanzar. Parece ser una idea generalmente aceptada que la operación alrededor de dichas regiones puede conducir a problemas de operabilidad y, por consiguiente, aquella operación debería moverse a una nueva región donde las no linealidades sean menos severas.

Otro de los retos es desarrollar un estudio de optimización dinámica y calcular las políticas óptimas de transición entre grados para la polimerización de radicales mediante nitróxidos de estireno producida en un reactor tubular. Para describir esta situación

se puede usar un problema de optimización dinámica para obtener las políticas de operación óptimas alrededor de regiones con problemas potenciales de operabilidad.

1.4. Contenido general

En el capítulo 2 se describen con detalle la formulación del modelo matemático, detalles cinéticos y literatura sobre radicalica controlada mediante nitróxidos. Para el capítulo 3 de este trabajo se mencionan los antecedentes existentes en la literatura abierta sobre optimización dinámica. En el capítulo 4 se revisan los antecedentes sobre análisis de bifurcación. Los resultados sobre la optimización dinámica y análisis de continuación, son presentados y discutidos en el capítulo 5.

Finalmente, las conclusiones en el capítulo 6 resumen las contribuciones de esta disertación, y se discuten las direcciones para trabajo futuro. Adicionalmente se anexan dos artículos debidamente arbitrados por la revista internacional *Macromolecular Reaction Engineering*; estos constatan la contribución en el area de ingeniería de reactores de polimerización.

CAPÍTULO 2

POLIMERIZACIÓN DE RADICALES MEDIANTE NITRÓXIDOS

2.1. Polimerización de radicalica controlada

La Polimerización de radicalica controlada/viviente (PRCV) es una de las áreas de mayor desarrollo en ingeniería y ciencia de los polímeros. Su versatilidad y disponibilidad para producir estructuras poliméricas novedosas (e.g., bloques y polímeros gradientes; estrellas, peines, y arquitecturas hiperamificadas) son quizás las principales razones que motivan su uso novedoso.

Se pueden fabricar polímeros bien definidos con estructuras precisamente controladas por polimerización iónica viviente (aniónica y catiónica). La polimerización aniónica constituye un método para la obtención de polímeros monodispersos y de copolímeros en bloque e injertados. Este mecanismo no es puramente de naturaleza iónica sino que también participa el fenómeno de coordinación. La polimerización catiónica se puede efectuar por medio de un catión e iniciadores clasificados en tres grupos (ácidos donadores de protones de acuerdo a Brønsted, ácidos aceptadores de electrones del tipo de Lewis y compuestos capaces de originar cationes activos). Sin embargo, las polimerizaciones iónicas tienen varias desventajas prácticas. El ion carbenio de crecimiento o carbonio es extremadamente reactivo en presencia de residuos de oxígeno, agua y dióxi-

do de carbono. Por tanto, el sistema de polimerización debe estar esencialmente libre de estas impurezas. Aún cuando la concentración de estas impurezas estén en niveles de partes por millón, estas pueden afectar la polimerización. Por tanto, estos sistemas requieren gran cuidado durante la purificación y secado del solvente y los monómeros, y en el manejo de la solución iniciadora. La temperatura de polimerización es otra desventaja para las polimerizaciones iónicas vivientes. No son adecuadas a altas temperaturas de reacción (dentro de los disolventes no polares y con contra-iones alcalinos ligeros, las asociaciones de pares de iones de las cadenas en crecimiento disminuyen) y el rango de temperaturas de operación es muy bajo (variando desde -20 a -78 °C) [8]. Otra limitación se debe a la incompatibilidad de la cadena terminal de polímero en crecimiento (catión o anión) con numerosos grupos funcionales y ciertas familias de monómero [9]. La polimerización por medio de radicales libres, por otro lado, puede ser aplicada a la polimerización de muchos monómeros bajo condiciones relativamente suaves de reacción. Por ejemplo, la polimerización puede ser desarrollada en agua (e.g., emulsión o polimerizaciones acuosas), y en la presencia de cantidades traza de impurezas (i.e., oxígeno, aditivos). La principal desventaja de los sistemas de radicales libres es que estos no son capaces de ofrecer el mismo grado de control sobre la estructura del polímero y la funcionalidad como sucede con la polimerización iónica. Por ejemplo, las polidispersidades (una medida del ancho de la distribución del peso molecular) son usualmente más altas, y los grupos terminales de cadena son determinados por eventos aleatorios en la polimerización de radicales libres en comparación a lo que puede lograr a través de polimerizaciones iónicas.

Reteniendo las ventajas de la polimerización por medio de radicales libres y adoptando conceptos de la polimerización iónica, la polimerización de radicalica controlada puede producir materiales con microestructura bien definida (arquitectura molecular) y baja polidispersidad bajo condiciones de operación no severas con mínimos requerimientos

para la purificación del monómero o solvente. Más aún, la aparición de técnicas de polimerización de radicalica controlada ofrecen una ruta para sintetizar nuevos productos de alto valor agregado para aplicaciones específicas como bloques y copolímeros injertados los cuales no se pueden obtener vía polimerización de radicales libres.

2.1.1. Requerimientos básicos

La polimerización de radicalica controlada es una familia de técnicas prometedoras para la síntesis de macromoléculas con peso molecular bien definido, bajas polidispersidades (a menudo cercanas a la unidad) y arquitecturas variadas bajo condiciones medias de temperaturas entre 20 a 40°C, con mínimos requerimientos para la purificación de monómeros y solventes. Una característica común de las variaciones de PRCV es la existencia de un equilibrio entre los radicales libres activos y las especies durmientes [10].

El intercambio entre los radicales activos y las especies durmientes aunque lento permite el crecimiento simultáneo de todas las cadenas mientras se mantiene la concentración baja de radicales para minimizar la reacción de terminación.

El núcleo de reacción en los sistemas de PRCV se muestra en la Figura 2.1. Las especies durmientes (R_n-X) experimentan rompimiento del enlace homolítico, ya sea por calentamiento o por un proceso más complejo de activación por la adición de un reactante, para producir un radical activo y un radical estable (ver ecn. 2.1). k_a and k_d son constantes de activación y desactivación, respectivamente. El radical activo ($R_n\cdot$) se propaga en la presencia del monómero (M) (ver ecn. 2.2). El radical propagador correspondiente puede ser desactivado por el radical estable ($X\cdot$) o terminar con otro de los radicales en crecimiento (ver ecn. 2.3).

Para alcanzar las condiciones de radicalica controlada, se deben satisfacer tres requisitos:

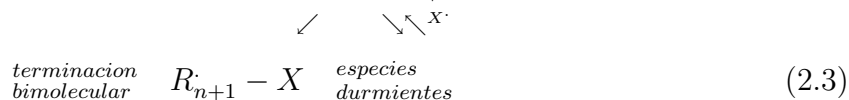


Figura 2.1: Equilibrio general de PRCV entre las especies durmientes y activas

- La velocidad de la reacción de iniciación es mayor que la de propagación.
- La contribución de las reacciones de rompimiento de cadena como terminación y reacciones de transferencia.
- El rápido intercambio entre las especies activas y durmientes es pequeño.

El iniciador debe descomponerse inmediatamente o en un periodo muy corto de tiempo de modo que todos los radicales propagados crezcan en el mismo intervalo de tiempo, por tanto la longitud de las cadenas de polímero es virtualmente la misma. Esto significa que las cadenas tendrían el mismo grado de polimerización (GP), y así su distribución tendrá una baja polidispersidad. Esto es lo que sucede durante una polimerización viviente iónica porque los iones no reaccionan unos con otros. Sin embargo, en sistemas típicos de radicales libres, la velocidad de terminación radical-radical es alta. Es decir, los tiempos de vida del radical son cortos, y las cadenas de polímero crecen, se reproducen y mueren aproximadamente en un 1 segundo; durante estos intervalos de tiempo no es posible reducir la polidispersidad y obtener la funcionalidad deseada en la cadena de terminación.

2.1.2. Características típicas de la PRCV

La PRCV ideal se alcanza si todas las cadenas son iniciadas inmediatamente al comienzo de la polimerización y si las reacciones de terminación y secundarias son

despreciables. Este sistema ideal tiene las siguientes características:

- Gráfico de cinética lineal en coordenadas semi-logarítmicas ($\ln[M_0]/[M]$ vs tiempo) para un reactor batch isotérmico ($[M_0]$: es la concentración de monómero al tiempo cero; $[M]$: es la concentración de monómero en el tiempo t). Con iniciación instantánea y ausencia de terminación, la concentración total de radicales permanece constante durante la polimerización, y esto resulta en una respuesta de tendencia lineal.
- Los pesos moleculares promedio se incrementan linealmente junto con la conversión la cual es muy diferente de la polimerización por radicales libres en la cual se producen altos pesos moleculares. Idealmente, los sistemas controlados conducen a polímeros con grados de polimerización predeterminados por el cociente de la concentración de monómero consumido y el iniciador introducido ($DP_n = \Delta[M]/[I_0]$).
- La polidispersidad (PDI), cociente de los pesos moleculares promedio en peso y pesos moleculares promedio en número (M_w/M_n), para un sistema PRCV sigue las características de una distribución de Poisson, de tal forma que $PDI = DP_w/DP_n = (1 + 1/DP_n)$ [10]. Para sistemas PRCV, la PDI es menor que 1.5 (el más bajo nivel para una polimerización convencional).
- Las polimerizaciones de PRCV tienen la habilidad para producir polímeros con grupos funcionales terminales, ya sea en el iniciador final (In) o en el terminal (**X**). Sea (*Y*) cualquier sustituyente como fenil, cloruro, etc. También, la funcionalidad puede ser colocada potencialmente en otros segmentos clave de la cadena de polímero. La funcionalidad química juega un rol importante en las propiedades finales del polímero y adiciona flexibilidad para modificaciones en las reacciones post-polimerización que serán realizadas (e.g., entrecruzamiento). Los grupos

terminales funcionales en polímeros producidos usando PRCV pueden ser usados para crecer una segunda cadena de polímero a partir de esta, produciendo bloques de copolímero [11].

2.1.3. Comparación con la polimerización convencional

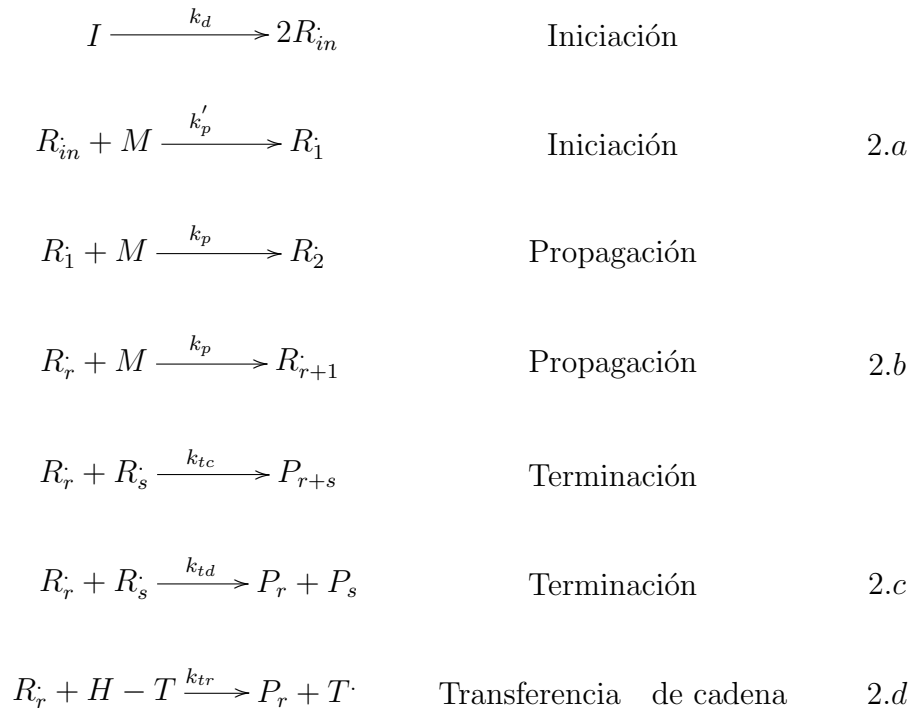
Debido a que la polimerización de radicalica controlada involucra reacciones elementales de radicales libres, es necesario conocer los mecanismos subyacentes en la polimerización convencional, con la finalidad de entender el mecanismo de PRCV y comparar los dos sistemas.

La polimerización por radicales libres consiste de cuatro pasos principales: iniciación, propagación, terminación, un cuarto paso adicional, la transferencia de cadena (a una pequeña molécula) [12]. El primer paso es la iniciación el cual se compone de: la generación de radicales primarios (R_{in}). La reacción de estos radicales con monómero producen radicales de longitud de cadena unitaria (R_1). Los iniciadores típicos (peróxidos, compuestos azo, etc.) se usan en concentraciones entre 0.01 - 1 mol %.

El siguiente paso es la propagación, la adición repetida de las moléculas alcano de monómero a las especies radicales (R_r). Cada reacción de propagación (cadena en crecimiento) produce una cadena de polímero que es una unidad repetida más larga. Así la reacción de propagación se repite muchas veces, y la cadena crece. La velocidad de propagación se considera independiente de la longitud de cadena, con valores típicos de $k_p \approx 10^{3\pm 1} M^{-1} s^{-1}$.

En algún punto, la propagación de radicales de polímero deja de crecer y termina. La terminación con la aniquilación de los radicales centrales ocurre por una reacción bimolecular entre dos radicales. Dos radicales pueden terminar ya sea por combinación (k_{tc}) o disproporciónación (k_{td}) con constantes de $k_t > 10^7 M^{-1} s^{-1}$. Los coeficientes de

terminación dependen de la conversión y longitud de cadena.



La transferencia de cadena es una reacción en la cual el crecimiento de un radical se detiene vía la abstracción de un átomo de hidrógeno de una molécula pequeña T (ver ecn. 2.d). Esto ocurre en el radical central siendo transferido a otra molécula (e.g. monómero, solvente, agente de transferencia de cadena), el radical por si mismo se convierte en una molécula de polímero muerto, y así se detiene el crecimiento.

Sin embargo, debido a que el radical se transfiere a otra molécula ésta puede reiniciar en mayor medida y propagarse subsecuentemente, la concentración total de radicales no se reduce y por tanto la transferencia de cadena no es una reacción de cadena terminada como la ecn. 2.c.

En la polimerización convencional, un punto clave a notar es que todos los pasos principales (iniciación, propagación, terminación, transferencia) ocurren en paralelo. Particularmente, se requiere la iniciación durante el periodo de la polimerización con el fin de mantener una concentración total relativamente constante de radicales, porque

los radicales están siempre terminando. El tiempo total que toma para que una cadena sea iniciada, propagada, y terminada es del orden de segundos. Normalmente el tiempo tomado para consumir todo el monómero va de unos minutos a muchas horas. Así, para que todo el monómero reaccione debe suministrarse continuamente nuevos radicales a la reacción. Esto se logra eligiendo un iniciador que descomponga en radicales durante el tiempo de reacción.

Esto tiene algunas consecuencias. Primero, los materiales de alto peso molecular se forman tempranamente en la reacción. Sin embargo, las cadenas que son producidas tienen un grado diferente de polimerización comparado con aquellos producidos posteriormente en la reacción debido a la variación en las concentraciones de los reactantes y velocidades de reacción. Esto significa que la distribución de peso molecular (DPM) de el polímero final contendrá un rango amplio de GP. En una polimerización convencional, se muestra que el mínimo índice de polidispersidad obtenido es de 1.5 [12]. En la mayoría de los casos, no obstante, la polidispersidad es mayor a esto, a menudo siendo en el rango de 2 a 3, o incluso mayor.

Otra consecuencia de la continua iniciación y terminación es el nulo control sobre la cadena de grupos terminales. Por ejemplo, un grupo terminal puede ser un fragmento de iniciador que viene de la descomposición del mismo; otra puede ser un grupo vinil insaturado (doble enlace) debido a la terminación a través de la disproporcionación. Durante el tiempo de vida del radical (alrededor de 1 s) es muy difícil adicionar un agente especial terminante para producir polímeros funcionales. Así, resulta difícil producir polímeros con arquitectura controlada.

LA PRCV tiene relación con los sistemas de radicales libres. El mecanismo básico subyacente es el mismo, pero existen algunas diferencias básicas. El concepto de intercambio entre las especies activas y las especies durmientes (ver ecn. 2.1) provee una herramienta conveniente para las polimerizaciones de radicalica controlada para

CAPÍTULO 2. POLIMERIZACIÓN DE RADICALES MEDIANTE NITRÓXIDOS¹⁴

producir materiales con bajas polidispersidades y estructura controlada. La Tabla 2.1 compara algunas de las características claves de la polimerización convencional y la radicalica controlada.

Tabla 2.1: Comparación entre PRCV y PRL [1]

Características	Polimerización por Radicales Libres (PRL)	Polimerización de Radicalica Controlada (PRC)
Iniciación/Generación de Radicales	Lenta y rápida (dependiendo de la vida media del iniciador elegido)	Preferentemente rápida (el iniciador se descompone una vez o en un periodo muy corto de tiempo)
Propagación	Rápida (el monómero es agregado cada 1 ms)	Lenta (el monómero es agregado cada 1 minuto)
Reacciones de transferencia	Presentes	Despreciable
Reacción de Activación/Deactivación	Ausentes	La más importante
Velocidad de polimerización	(Rápida (% conversión por hr 10-20 %))	Baja (% conversión por hr 1-2 %)
Tiempo de vida del Radical	<1s	>1hr
Polidispersidad	>>>1.5	1.1-1.3
Pesos moleculares	100000-300000 gr/mol	30,000 gr/mol
Efectos difusionales por k_t	Significativos	Despreciables
Efectos difusionales por k_p y f	Puede ser significantes a altas conversiones (efectos Tg)	Despreciable
Concentración de crecimiento	10^{-7} - 10^{-9} M	10^{-4} - 10^{-1} M
Grado de control sobre la arquitectura molecular	Débil	Buena
Mercado compartido	>70 %	Despreciable
Aplicaciones industriales (hasta 2007)	Amplio/diverso	Lentamente apareciendo
Disponibilidad	Desde principios de 1900	Desde de los 80

2.2. Polimerización de radicales mediante nitróxidos (PRMN)

La polimerización de radicales mediante nitróxidos es uno de los tres enfoques más populares en polimerización de radicalica controlada. Los materiales poliméricos sintetizados por PRMN tienen el potencial para usos como cubiertas, adhesivos, lubricantes, geles, elastómeros plásticos, así como materiales para aplicaciones biomédicas. Algunos materiales comerciales producidos por PRMN están ya disponibles [13]- [14]. El éxito de este mecanismo de reacción puede ser relacionado a la disponibilidad de radicales estables de nitróxido, tales como TEMPO, para reaccionar con los radicales carbon-central de la cadena terminal de polímero en crecimiento en un proceso térmico reversible. Esto disminuye de manera importante la concentración de radicales libres en el sistema de polimerización y, combinado con la insuficiencia de los radicales nitróxido para iniciar la nueva cadena de crecimiento, resulta en un esquema de polimerización controlada. Estas características han sido explotadas en la preparación de productos con baja polidispersidad aleatoria, bloques, y copolímeros adicionados así como estrellas y sistemas hiperamificados.

La denominada PRMN tiene sus raíces en el trabajo de radical-trampa de Rizzardo et al., ([15], [16]) realizado a principios de los ochentas. En su trabajo inicial, ellos demostraron que a una baja temperatura (40-60 °C), los nitróxidos tales como 2, 2, 6, 6-oxitetrametilpiperidina (TEMPO) reaccionan a velocidades de difusión controlada con radicales de carbon-centrales. Las alcoxiaminas derivadas resultantes fueron esencialmente estables a estas temperaturas y no participaban más en la reacción, así actuaban como radicales trampa. Los mismos autores aplicaron un concepto similar, aunque las temperaturas se incrementaban (80-100 °C), a la síntesis de oligómeros de bajo peso molecular, primeramente con acrilatos y nitróxidos tales como el TEMPO [17]. Sin em-

bargo, en este caso la polimerización condujo a la producción de materiales pobremente definidos con pesos moleculares sin controlar y polidispersidades altas. A pesar de estas desventajas, sus trabajos establecieron el conocimiento necesario para estudios subsecuentes.

Se considera que en 1993, en un reporte publicado por el grupo de Georges en XEROX [2], describiendo la preparación de poliestireno de baja polidispersidad con estructura controlada, el área de polimerización de radicales mediante nitróxidos realmente inició. La característica principal de este trabajo fue el descubrimiento que, mientras los nitróxidos son inhibidores de la polimerización a bajas temperaturas, a temperaturas altas pueden actuar como mediadores de la polimerización, y no como inhibidores.

Georges et al. [2] mostraron que incrementando la temperatura de reacción a valores mayores a 100 °C y conduciendo las polimerizaciones usando el radical estable TEMPO en la presencia de Peróxido de Benzoilo (BPO) como iniciador, puede conducir a la producción de poliestirenos con polidispersidades más bajas (comparadas con valores típicos de 2 para la polimerización de radicales libres). Más aún, los pesos moleculares de poliestirenos correspondientes aumentan en forma lineal como función de la conversión de monómero. Debe recordarse que en la polimerización por radicales libres el aumentar la conversión conduce a obtener menores pesos moleculares.

En estos sistemas, el BPO iniciará la polimerización en una forma normal; sin embargo, los radicales de polímero reaccionarán rápidamente con TEMPO, formando alcoxiaminas poliméricas. El enlace C-O es suficientemente débil para disociar reversiblemente a temperaturas mayores a 100 °C, estableciendo así el equilibrio de activación-desactivación entre las cadenas durmientes y activas.

Siguiendo esta observación hecha por Georges et al., numerosos grupos se embarcaron en estudios de la química y cinética de la polimerización de radical mediante nitróxidos.

2.3. Tipos de iniciadores en la polimerización mediante nitróxidos

2.3.1. Iniciador bimolecular

En PRMN, se pueden usar dos tipos de iniciadores. En el primero, TEMPO u otro radical nitróxido de la misma forma que un iniciador de radical libre tal como BPO o AIBN son usados en el sistema de iniciación. Este tipo se llama iniciador bimolecular, primero usado por Georges et al. [2] (Figura 2.2). En este método, el iniciador (BPO o AIBN) se descompone en radicales primarios de alta reactividad los cuales inician la polimerización del monómero. El radical TEMPO entonces establece un enlace (C-O) con la cadena de radical, conduciendo a la formación de alcoxaminas in situ. Como se mencionó, el enlace C-O es bastante débil para disociar reversiblemente a temperaturas más grandes a 100 °C, y de esta forma no se puede establecer el equilibrio activación-desactivación entre las cadenas durmientes y activas.

2.3.2. Iniciador monomolecular

El segundo tipo de iniciador usa un iniciador molécula (monomolecular) que, en disociación, genera dos radicales. Uno de ellos debe ser de alta reactividad, el cual iniciará la polimerización, mientras que el segundo deberá ser un radical estable de baja reactividad. La estructura de estos iniciadores está basada en la funcionalidad de la alcoxiamina. El enlace C-O de la molécula alcoxiamina derivada es termolíticamente inestable y se descompone con calor para dar un radical inicial así como un radical estable. A partir de este punto la polimerización procederá como se describió previamente para el caso bimolecular. Este tipo de iniciador fue usado por vez primera por el grupo de Matyjaszewski [18] y Fukuda et al. [19] casi al mismo tiempo.

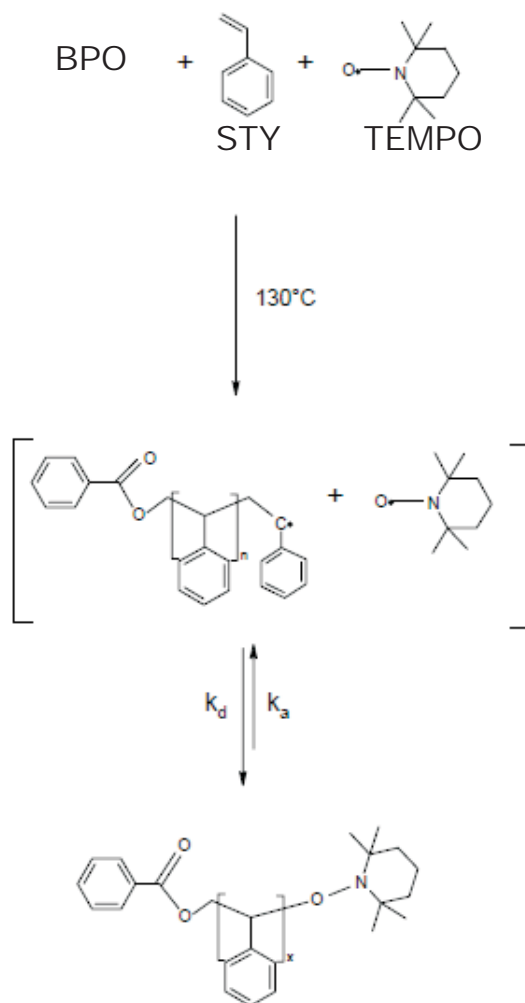


Figura 2.2: Iniciación Bimolecular enfoque de George et al. [2]

La ventaja del empleo de un iniciador monomolecular es que la estructura de los polímeros preparados puede ser controlada con mayor precisión. Debido a que el iniciador monomolecular contiene el radical iniciante y el radical nitróxido en la correcta estequiometría, se conoce el número de sitios de iniciación por polimerización. Como resultado, el peso molecular puede ser controlado más adecuadamente .

2.4. Características cinéticas

Existen varios reportes sobre PRCV en la literatura [20], [1]. En la literatura están disponibles diversos modelos cinéticos para la PRCV, [21], [22], [23] algunos de ellos incorporan los efectos difusión-control. Algunos de estos modelos han sido validados usando datos experimentales que cubren un rango amplio de condiciones de temperatura, tipo de polimerización, y tipo de iniciador y concentración [24], [25], [26]. La química [27] y otros aspectos cinéticos/mecanísticos [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36] de PRMN son actualmente relativamente bien entendidos. Se dispone de modelos cinéticos detallados que describen la velocidad de polimerización y el desarrollo del peso molecular en masa de PRMN de monómeros vinílicos [37], [38], [39], [40], [25].

2.5. Perspectivas a futuro

Inicialmente, el TEMPO fue usado como el único nitróxido estable en PRMN pero el uso de TEMPO tiene varios inconvenientes. Una de las principales limitaciones de este es la incompatibilidad con muchas familias de monómeros; el TEMPO es principalmente útil para PRMN de estireno y derivados del estireno. Otra limitación del sistema TEMPO es la alta resistencia del enlace C-O en el polímero aducto del TEMPO. Debido a esto, la velocidad de descomposición es baja; por esta razón, el tiempo requerido para completar la polimerización es alrededor de 24-72 hrs, 10 a 20 veces más que una polimerización por radicales libres. Aún más, PRMN con la ayuda de TEMPO necesita temperaturas de polimerización elevadas (120-145 °C).

Para superar estas deficiencias se requieren cambios en la estructura del nitróxido. Es improbable que el radical iniciante lo sea, el cual se involucra solamente al comienzo de la polimerización, el radical mediador interviene en numerosos pasos de activación

y desactivación reversibles así como en cambios en la estructura donde se espera tenga efectos sustanciales sobre la polimerización.

Los esfuerzos iniciales para desarrollar nuevos nitróxidos fueron centrados en derivados de TEMPO. Keoshkerian et al. [41] fueron capaces de polimerizar acrilatos a 145-155 °C en la presencia de 4-oxo-TEMPO como nitróxido mediador.

El diseño y síntesis de nuevos nitróxidos es una área de investigación continua y dinámica. Una lista de nitróxidos que han sido usados como mediadores en PRMN pueden ser encontrados en el artículo de Hawker et al. [42]. Uno de los más recientes reportes en este materia es el artículo de Mannan et al. [43] el cual reporta polimerización de radicalica controlada de estireno mediante un radical oxilpiperidinil-N teniendo sustituyentes más pesados que en TEMPO. Este reporte es una nueva adición a sus trabajos previos sobre nitróxidos cíclicos teniendo estructuras spiro (compuestos bicíclicos con anillos conectados a través de un sólo átomo) [44]. Los procesos industriales de PRCV son usualmente llevados a cabo en operación batch o semibatch, pero estos procesos son discontinuos. El uso de reactores tubulares para PRCV permite incrementar la productividad y también la influencia en la estructura molecular a través de la apropiada manipulación de las condiciones de operación [45].

2.6. Modelo matemático del proceso

Los modelos matemáticos de reactores tubulares son de naturaleza distribuida. Esto significa que las propiedades espaciales relacionadas al comportamiento del reactor pueden, en un principio, cambiar a lo largo de un sistema de coordenadas dando un modelo matemático en estado estacionario. Si las propiedades del reactor en posiciones espaciales fijas también dependen del tiempo, el modelo resultante será de naturaleza dinámica. En ambos casos, los modelos matemáticos subyacentes serán descritos en

términos de un sistema no lineal de ecuaciones diferenciales parciales. Fuentes comunes de comportamiento no lineal son asociados a las expresiones cinéticas de Arrhenius y/o bilinealidades, sólo por nombrar algunas de ellas. El presente estado del arte en análisis numérico y computacional hace relativamente fácil simular la representación de reactores tubulares en una o dos dimensiones usando modelos dinámicos. La simulación de reactores tubulares usando modelos dinámicos en tres dimensiones puede requerir procedimientos numéricos especiales, dependiendo de la complejidad de las expresiones cinéticas, y el comportamiento no lineal imbuído en los modelos. La complejidad en simular reactores tubulares radica del hecho que la solución numérica de las ecuaciones diferenciales parciales requiere de una discretización. Tal discretización puede generar un sistema de ecuaciones a gran escala, cuya solución robusta y eficiente puede representar retos computacionales debido a la rigidez y problemas de inicialización consistente [46]. Además, entre más detalles adicionales son incorporados en el modelo (i.e. distribución del tamaño de partícula), la solución numérica del modelo subyacente puede demandar el uso de facilidades computacionales avanzadas. Después de abordar la simulación dinámica de reactores tubulares en sistemas de una o dos dimensiones espaciales, uno de los pasos naturales sería tratar tanto el estado estacionario y la optimización dinámica de dichos sistemas complejos. La optimización de los sistemas gobernados por sistemas de ecuaciones diferenciales parciales es ahora un problema relevante y de investigación demandante, [4] y se necesita mucho esfuerzo para proponer nuevos algoritmos de optimización para tratar la optimización robusta y eficiente de tales sistemas a gran escala. Aún cuando la optimización puede ser conducida por un mecanismo de búsqueda heurístico (i.e. usando procesos de simulación para detectar características operacionales y económicas mejoradas), no existe una garantía que el proceso optimizado tendrá las características de optimalidad incluidas, es decir, que las mejores soluciones óptimas pueden haber sido no detectadas. Desde nuestro punto de

vista, el proceso de optimización debe ser conducido usando tanto procedimientos teóricos y numéricos sólidos, orientados a detectar características operacionales y económicas mejoradas.

Tabla 2.2: Esquema cinético de PRMN

Decomposición eter nitroxilo	$NOE \xrightleftharpoons[k_{d2}]{k_{a2}} R\cdot + NO_x\cdot$
Dimerización Mayo	$M + M \xrightarrow{k_{dim}} D$
Iniciación térmica	$D + M \xrightarrow{k_i} M\cdot + D\cdot$
Primera propagación (radicales primarios)	$R\cdot + M \xrightarrow{k_p} P_1$
Primera propagación (radicales monomericos)	$M\cdot + M \xrightarrow{k_p} P_1$
Primera propagación	$D\cdot + M \xrightarrow{k_p} P_1$
Propagación	$P_n\cdot + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$
Intercambio Viviente-Durmiente (alcoxiamina monomeric)	$M\cdot + NO_x \xrightleftharpoons[k_{d2}]{k_d} M_{ON_x}$
Intercambio Viviente-Durmiente (alcoxiamina polimérica)	$P_n\cdot + NO_x \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} P_n ON_x$
Descomposición alcoxiamina	$M_{ON_x} \xrightarrow{k_{decomp}} M + HON_x$
Reacción tasa de mejora	$D + NO_x \xrightarrow{k_{h3}} D\cdot + HON_x$
Terminación por combinación	$P_n\cdot + P_m\cdot \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m}$
Terminación por desproporcionación	$P_n\cdot + P_m\cdot \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m$
Transferencia al monómero	$P_n\cdot + M \xrightarrow{k_{trm}} M\cdot + D_n$
Transferencia al dimero	$P_n\cdot + D \xrightarrow{k_{trd}} D\cdot + D_n$

En este trabajo, los balances correspondientes de masa y energía, así como las expresiones cinéticas para cada especie, son consideradas para el calculo de las concentraciones y temperaturas (tanto del reactor y de la camisa de este). Como propusieron los autores en [37] se empleó un modelo de dispersión axial para representar el reactor tubular para la polimerización viviente. Se considera un reactor tubular, el cual consiste de un sólo tubo con una entrada y una salida, respectivamente(Figura 2.3). Este modelo

Tabla 2.3: Información cinética de PRMN, T in K and R=8.314x10⁻³ kJ/molK

k_i	$e^{-7,0233} e^{-7616,7/T}$	L/(mol s)
k_{dim}	$10^{4,4} e^{-93,5/RT}$	L/(mol s)
k_p	$10^{7,63} e^{-32,51/RT}$	L/(mol s)
k_{tc}	$1,7x10^9 e^{-843/T}$	L/(mol s)
k_{td}	0	L/(mol s)
k_{trm}	0	L/(mol s)
k_{trd}	0	L/(mol s)
k_{decomp}	$5,7x10^{14} e^{-153/RT}$	L/s
k_{h_3}	0.1	L/(mol s)
k_d	$4,7x10^9 e^{-9,6296/RT}$	L/(mol s)
k_a	$3x10^{13} e^{-124/RT}$	L/s
k_{d_2}	k_d	L/(mol s)
k_{a_2}	k_a	L/s

asume que:

- La mezcla reaccionante es homogénea.
- Se considera sólo la dispersión axial. El coeficiente de dispersión axial es tomado de la literatura. En cada posición específica a lo largo del tubo, se asumen mezclado radial perfecto y un perfil de velocidad axial uniforme. Se justifican estas suposiciones por los flujos secundarios atribuidos al uso de mezcladores estáticos o para tubos vacíos, la presencia de tubos flexibles, u otros accesorios producen el mezclado radial. El tubo, por consiguiente, puede ser modelado como un reactor tubular en una sólo dimensión.
- Se asume la dinámica instantánea del fluido debido a la incompresibilidad de la mezcla líquida, así, se simplifica el cálculo del perfil de velocidad axial. El flujo másico permanece constante bajo este supuesto, esto sugiere que cualquier cambio

en la densidad se compensa inmediatamente por el perfil de velocidad a lo largo del tubo.

- Sólomente se considera la variación longitudinal dinámica en el reactor tubular, i.e. la variación de las propiedades en las direcciones radial y angular son despreciadas.

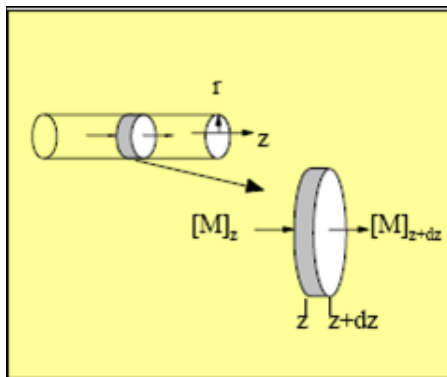


Figura 2.3: Geometría utilizada

El mecanismo de la PRMN considerado en este trabajo, fue previamente reportado por Bonilla et al. [38]. A continuación se describen de la Tabla 2.2 las reacciones elementales consideradas las más importantes en la PRMN. La propagación del monómero y la terminación bimolecular por radical (ya sea por combinación o por disproporción) son reacciones básicas presentes en un proceso de polimerización convencional. La generación de radicales libres por autoiniciación térmica está incluida en el mecanismo de reacción que consiste en dos pasos: la formación de un dimero de dos moléculas de monómero (paso de dimerización), y la formación de un radical dimérico y un radical de estireno vía transferencia de hidrógeno a monómero (paso de iniciación térmica). Todos los radicales primarios se asumen con la misma reactividad (radicales del iniciador o de la descomposición de la alcoxiamina, y los radicales diméricos y de estireno producidos por la iniciación térmica) en relación a la reacción de primera propagación.

Las reacciones de transferencia de cadena a monómero y diméricas, producen moléculas

las de polímero muerto y radicales monoméricos o diméricos, están incluidos en el mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 2.2. El carácter pseudo vivo de la PRMN es causado por la adición de una molécula de nitróxido como controlador. Este compuesto puede ser el éter nitroxilo (representado por NO_E), el cual es producido después del rompimiento de un radical nitroxil, o un radical estable nitróxido (junto con un radical iniciador), representado por NO_x . El éter nitroxilo experimenta un rompimiento homolítico reversible produciendo un radical primario, $R\cdot$, y un contra radical nitroxil, NO_x , con una constante cinética de activación, K_{a2} . Los radicales primarios reaccionan con el contra radical con la constante cinética de desactivación K_{d2} . Esta reacción está listada como descomposición éter nitroxilo.

El radical nitroxilo estable, NO_x , viene de alguna de las dos formas mencionadas, puede reversiblemente reaccionar con radicales monoméricos o poliméricos para producir especies durmientes monoméricas o especies poliméricas alcoxiaminicas. Estas reacciones están listadas como intercambio vivo-durmiente (monomérico y polimérico respectivamente). Las dos pares de reacciones de intercambio proceden con las mismas constantes cinéticas en la activación, K_a , y la desactivación, K_d . La posible descomposición de la alcoxiamina monomérica durmiente hacia el monómero y la correspondiente hidroxilamina está listada como descomposición alcoxiamina.

Finalmente, la posible reacción entre el dímero y el radical nitroxil estable para producir un radical dimerico y una hidroxilamina está listada como reacción tasa de mejora. El nombrarla así se debe al hecho que esta reacción es responsable del mejoramiento en la formación de radicales en presencia de TEMPO. Ésta reacción es importante para sistemas donde este está en exceso. La Tabla 2.3 contiene los valores numéricos de la energía de activación y factores preexponenciales de las constantes cinéticas de Arrhenius.

El modelo unidimensional EDP se muestra como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{\partial M}{\partial t} = & \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M}{\partial x} - 2K_{dim}M^2 - K_iDM - K_pM(D + M + R) \\ & + K_{decomp}M_{ONx} - K_pMY_0 - K_{trm}MY_0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_{dim}M^2 - K_iDM - K_{trd}DY_0 - K_{h3}DNO_x \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial NO_E}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 NO_E}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial NO_E}{\partial x} - K_{a2}NO_E + K_{d2}NO_xR \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial M\cdot}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 M\cdot}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M\cdot}{\partial x} + K_iDM - K_pMM\cdot - K_dNO_xM\cdot + K_aM_{ONx} + K_{trm}MY_0 \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial R}{\partial x} - K_pR\cdot M + K_{a2}NO_E - K_{d2}R\cdot NO_x \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial D\cdot}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 D\cdot}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial D\cdot}{\partial x} + K_iDM - K_pD\cdot M + K_{trd}DY_0 + K_{h3}DNO_x \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial NO_x\cdot}{\partial t} = & \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 NO_x\cdot}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial NO_x\cdot}{\partial x} - K_dNO_xY_0 + K_aZ_0 + K_{a2}NO_E - K_dNO_xM\cdot + K_aM_{ONx} \\ & - K_{d2}NO_xR\cdot - k_{h3}DNO_x\cdot \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial M_{ONx}}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 M_{ONx}}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M_{ONx}}{\partial x} + K_dNO_xM\cdot - K_aM_{ONx} - K_{decomp}M_{ONx} \quad (2.11)$$

La descripción de cada variables está contenida en el apéndice C. Existen tres poblaciones de polímero en este sistema: moléculas de radical polimérico, moléculas de polímero muerto y moléculas de polímero durmiente. Para seguir el desarrollo del peso molecular del polímero se usa el método de momentos, en términos del promedio en número y peso. Los momentos para las especies vivientes, durmientes y muertas se definen en las ecuaciones 2.12a a 2.12c respectivamente.

$$Y_i = \sum_r r^i P_r \quad (2.12a)$$

$$Z_i = \sum_r r^i P_r ON_x \quad (2.12b)$$

$$Y_i = \sum_r r^i D_r \quad (2.12c)$$

Una vez que se derivaron las ecuaciones de balances para los tres tipos de polímero y todas las longitudes, basado en el mecanismo de reacción de la Tabla 2.2, la aplicación

del método de momentos a estas ecuaciones produce las ecuaciones 2.13 a 2.15 para los momentos cero, uno y dos, respectivamente, del polímero viviente; ecns. 2.16 a 2.18 para los respectivos momentos del polímero durmiente; y ecns. 2.19 a 2.21 para los momentos del polímero muerto.

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_0}{\partial t} = & \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Y_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_0}{\partial x} + K_p M(D \cdot + M \cdot + R \cdot) + K_a Z_0 \\ & - Y_0(K_d NO_x + K_{trm} M + K_{trd} D + (k_{tc} + k_{td}) Y_0) \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_1}{\partial t} = & \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_1}{\partial x} + K_p M(D \cdot + M \cdot + R \cdot) + K_p M Y_0 + K_a Z_1 \\ & - Y_1(K_d NO_x + K_{trm} M + K_{trd} D + (k_{tc} + k_{td}) Y_0) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_2}{\partial t} = & \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Y_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_2}{\partial x} + K_p M(D \cdot + M \cdot + R \cdot + Y_0 + 2Y_1) + K_a Z_2 \\ & - Y_2(K_d NO_x + K_{trm} M + K_{trd} D + (k_{tc} + k_{td}) Y_0) \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial Z_0}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Z_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_0}{\partial x} + K_d NO_x Y_0 - K_a Z_0 \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Z_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_1}{\partial x} + K_d NO_x Y_1 - K_a Z_1 \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial Z_2}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Z_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_2}{\partial x} + K_d NO_x Y_2 - K_a Z_2 \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial Q_0}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Q_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_0}{\partial x} + (1/2 K_{tc} + K_{td}) Y_0^2 + Y_0(K_{trm} M + K_{trd} D) \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_1}{\partial x} + (K_{tc} + K_{td}) Y_0 Y_1 + Y_1(K_{trm} M + K_{trd} D) \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_2}{\partial t} = & \mathcal{D}_{eff} \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_2}{\partial x} + (K_{tc} + K_{td}) Y_0 Y_2 + K_{tc} Y_1^2 + Y_2(K_{trm} M + K_{trd} D) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & \alpha_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial T}{\partial x} \\ & + \frac{-U d\pi(T - T_j)/A + \Delta H_r K_p M(D \cdot + M \cdot + R \cdot + Y_0)}{\rho C_p} \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial T_j}{\partial t} = -v_w \frac{\partial T_j}{\partial x} + \frac{U d\pi(T - T_j)}{\rho_w C_{p_w} A_n} \quad (2.23)$$

mientras que las condiciones iniciales y de frontera, respectivamente están dadas como:

$$t = 0 \quad C_i = C_{0i}, \quad T = T_0, \quad T = T_{j0} \quad (2.24)$$

$$x = 0 \quad C_i = C_{i,inlet} + \frac{\mathcal{D}_{eff}}{v_x} \frac{dC_i}{dx}, \quad T = T_{inlet} + \frac{\alpha_{eff}}{v_x} \frac{dT}{dx}, \quad (2.25)$$

$$x = L \quad \frac{dC_i}{dx} = 0, \quad \frac{dT}{dx} = 0 \quad (2.26)$$

El cálculo de los pesos moleculares promedio en número y en peso, basado en los momentos de las poblaciones de polímeros presentes en el sistema, se realiza usando las ecns. 2.27 y 2.27.

$$M_n = \frac{Z_1 + Q_1 + Y_1}{Z_0 + Q_0 + Y_0} \quad (2.27)$$

$$M_w = \frac{Z_2 + Q_2 + Y_2}{Z_1 + Q_1 + Y_1} \quad (2.28)$$

$$X = \frac{Y_1 + Z_1 + Q_1}{Y_1 + Z_1 + Q_1 + M} \quad (2.29)$$

$$pdi = \frac{M_n}{M_w} \quad (2.30)$$

donde $C_i = M, D, NO_E, M\cdot, R\cdot, D\cdot, NO_x, M_{ON_x}, Y_0, Y_1, Y_2, Q_0, Q_1, Q_2, Z_0, Z_1, Z_2$ representan las diferentes especies químicas, y $\alpha_{eff}=k/\rho C_p$. El conjunto de parámetros de diseño en el punto nominal, así como las propiedades termodinámicas, son mostradas en la Tabla 2.4. Debe ser notado que el anterior modelo matemático dinámico del reactor tubular de polimerización, dado por las ecuaciones 2.4-2.26, corresponde al sistema convección-difusión-reacción cuya solución numérica ha sido ampliamente tratada en la literatura [47].

Tabla 2.4: Datos de diseño y propiedades físicas

Concentración inicial de monómero, M^o	8.7	mol/L
Flujo de alimentación de monómero, Q^o	1.9604	L/s
Flujo de agua de enfriamiento, Q_w^o	1.1	L/s
Temperatura de alimentación, T^o	403	K
Temperatura agua de enfriamiento, T_j^o	293	K
Calor de reacción, ΔH_r	-73000	J/mol
Área de sección transversal en la chaqueta, A_n	1	m ²
Área de sección transversal, A	0.5026	m ²
Coefficiente global de transferencia de calor, U	80	J/(s-K-m ²)
Densidad del agua de enfriamiento, ρ_w	1.00	Kg/L
Densidad de monómero, ρ	0.915	Kg/L
Capacidad calorífica del polímero, C_p	1647.27	J/(kg-K)
Capacidad calorífica del agua, C_{pw}	4045.7	J/(kg-K)
Conductividad térmica, α_{eff}	0.1227	J/(s-m-K)
Difusividad másica, D_{eff}	2×10^{-9}	m ² /s
Longitud del reactor tubular, L	20	m

CAPÍTULO 3

OPTIMIZACIÓN DINÁMICA

3.1. Problemas de optimización dinámica en PSE

Con la creciente aplicación y aceptación de la simulación dinámica a gran escala en escenarios del mundo real, recientes avances en la optimización de estas aplicaciones también han sido obtenidos. El dominio de aplicación para la optimización dinámica cubre un rango amplio e incluye:

- problemas automatizados y en línea de control de procesos, particularmente para sistemas multivariables que son no lineales y variables controladas restringidas. Estos son particularmente importantes para el control predictivo de modelos no lineales y optimización en tiempo real de sistemas dinámicos.
- diseño de sistemas distribuidos en ingeniería química incluyendo reactores y columnas empacadas de separación.
- optimización de trayectorias en procesos químicos para realizar transiciones entre condiciones de operación.
- perfiles óptimos de operación de procesos batch, particularmente para reactores y separaciones.
- estimación de parámetros en problemas inversos que surgen en la estimación de estado para control de procesos así como en aplicaciones de construcción de mo-

delos matemáticos.

Además, en otras disciplinas, incluyendo la administración del tránsito aéreo [48] y aplicaciones aereoespaciales [49], las herramientas modernas para la optimización dinámica juegan un rol importante. Estas aplicaciones demandan estrategias de solución que sean eficientes, confiables y flexibles usando diferentes formulaciones y estructuras.

La simulación dinámica y optimización de reactores tubulares de flujo tapón (RTFT) es difícil de realizar debido a la naturaleza distribuida de los reactores tubulares. Además, la naturaleza altamente no lineal de las reacciones de polimerización, medida en términos de múltiples estados estacionarios y comportamiento oscilatorio, por nombrar sólo unos pocos patrones de no linealidades frecuentemente presentes en dichos sistemas de reacción, resulta en un modelo difícil de tratar especialmente para propósitos de optimización del proceso.

En la industria polimérica, la rentabilidad económica depende tanto de la operación en estado estacionario, así como también de las políticas de transición entre grados. En una planta continua, el término transición entre grados se refiere a la aplicación de un conjunto de reglas heurísticas, basadas principalmente en experiencia de planta, para realizar transiciones entre los diversos productos fabricados en planta. El uso de reglas heurísticas conduce a producir grados no homogéneos. Por tanto, para minimizar la producción de productos fuera de especificación, existe una clara necesidad de emplear procedimientos sistemáticos de transición entre grados. Usualmente, se producen diferentes grados de polímeros con el mismo equipo en plantas continuas. Las demandas del mercado motivan cambios periódicos de un grado a otro, así la operación óptima de transición entre grados es una característica esencial de un proceso rentable desde el punto de vista económico.

Se ha dedicado mucho trabajo a la optimización de transición entre grados (calidad).

Flores et al. [50] aplicaron técnicas de optimización dinámica simultánea para resolver problemas de transición inestables para reactores de poliestireno de alto impacto a lazo abierto que fueron realizados entre estados estacionarios ya especificados. En otro trabajo similar, los estados estacionarios no eran conocidos a priori, los únicos parámetros conocidos son el peso molecular [51]. Las publicaciones orientadas a la Ingeniería de Procesos concerniente a procesos de PRVC están en aumento. Lemoine et al. [52] trabajaron en el comportamiento no lineal de la PRMN de estireno en un reactor continuo de tanque agitado. Estos autores analizaron diversas variables manipuladas como parámetros de bifurcación. En un segundo trabajo [53], los autores extendieron este estudio para obtener políticas de operación para un reactor semi-batch PRVC de estireno. Los autores aplicaron un enfoque de optimización dinámica simultánea para resolver el problema resultante.

Se ha realizado también intensa investigación en procesos de optimización de estado estacionario. Costa Jr. et al. [54] revisaron el tópico, enfatizando las diferentes suposiciones de modelado para polimerizaciones en reactores tubulares. Ellos también optimizaron la operación en estado estacionario de un reactor tubular de polimerización de estireno dividido en tres secciones. Usando la temperatura de pared de cada zona del reactor como la única variable manipulada, ellos resolvieron un problema de optimización multiobjetivo con la finalidad de maximizar la conversión de monómero y minimizar la polidispersidad.

Relacionado al tópico específico de procesos de PRCV llevada a cabo en reactores tubulares, Enright et al. [55] mostraron la factibilidad de PRMN de estireno en dichos reactores. Zhang y Ray [37] desarrollaron un modelo matemático para PRMN en un reactor tubular con dispersión axial, y compararon las predicciones obtenidas con su modelo contra datos experimentales para polimerización batch. Faliks et al. [56] realizaron un estudio de optimización para PRMN en un reactor tubular, considerando

los valores promedio del peso molecular. Asteasuain et al. [57] desarrollaron un modelo para PRMN considerando la distribución completa de peso molecular (DPM), y abordaron la optimización de dicho sistema usando el software gPROMS [45]. El estudio de reactores tubulares para ATRP (Noda et al. [58]; Müller et al. [59]; Chan et al. [60]) y (miniemulsión) polimerizaciones RAFT (Russum et al. [61], [62], [63]) también han sido cubiertos en la literatura. El estudio con microreactores ha recibido interés significativo para distintas polimerizaciones (Wu et al. [64], Iwasaki et al. [65], [66], Xu et al. [67], Rosenfeld et al. [68], Nagaki et al. [69], [70]).

Cuando abordamos la optimización de sistemas de parámetros distribuidos se debe realizar un tratamiento previo del sistema, antes de intentar la optimización de dichos sistemas. Debido a que los solvers empleados para optimización numérica aún no son capaces de resolver directamente los problemas de optimización formulados en términos de ecuaciones diferenciales parciales, estos sistemas deben ser transformados, a través de una aproximación apropiada, en un sistema de ecuaciones algebraicas o de ecuaciones diferenciales ordinarias. El enfoque de transformación (o discretización) tiene que ser elegido con cuidado. Aunque distintos esquemas de discretización han sido propuestos (elemento finito, métodos espectrales, diferencias finitas, etc) [71], [72], [73] para aproximar el comportamiento de los sistemas de parámetros distribuidos, actualmente no existe una clara y definitiva evidencia acerca de la mejor forma para abordar este tópico. Es probablemente cierto que el mejor esquema de discretización depende del tipo de problema. Sin una mayor evidencia, en este trabajo usamos un esquema de aproximación de diferencias finitas, ya que es relativamente simple de usar e implementar y parece ser correcto para la geometría del sistema distribuido considerado en este trabajo. En otro trabajo [71] se puede encontrar evidencias parciales que apoyan la aproximación por diferencias finitas, al menos cuando abordamos la simulación dinámica de sistemas distribuidos. Dos enfoques han sido considerados cuando métodos de discretización de

diferencias finitas son usados para discretizar sistemas de parámetros distribuidos. En el pasado, el enfoque usual fue discretizar tanto las componentes espacial y temporal para producir un sistema de ecuaciones algebraicas [74]. Sin embargo, con el desarrollo de algoritmos poderosos para la integración numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias, solamente las componentes espaciales necesitan ser discretizadas. Por tanto, el sistema resultante de ecuaciones diferenciales ordinarias puede ser numéricamente integrado. De manera eficiente ésta clase de enfoque para la discretización numérica de sistemas distribuidos se conoce como el método de líneas [75]. Con el propósito de optimizar sistemas distribuidos en este trabajo, seguimos éste esquema de aproximación: las componentes espaciales son discretizadas con diferencias finitas, mientras que la componente temporal es discretizada usando colocación ortogonal sobre elementos finitos [76].

En este capítulo, se aborda el problema de optimización dinámica para un reactor tubular donde se efectúa la polimerización viviente de estireno. Como ya se mencionó, el método de líneas [75] fue usado para la discretización espacial, convirtiendo así el sistema de ecuaciones diferenciales parciales en un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (EDA). Una aproximación de cuarto orden de diferencias hacia adelante para aproximar el término difusivo y esta misma aproximación se usó para el término convectivo. Los detalles del enfoque de discretización espacial se encuentran en la sección de apéndice. Se ha mencionado [75] que debido a que los sistemas de reacción-difusión-convección involucran términos parabólicos e hiperbólicos se deben usar diferentes esquemas de aproximación para cada término. De hecho, sistemas parabólicos, que incluyen sólo términos difusivos, son relativamente fáciles de integrar. Sin embargo, cuando el modelo del proceso incluye términos convectivos, la integración numérica del sistema distribuido hiperbólico-parabólico resultante puede ser difícil si no se usan esquemas apropiados de discretización. A través de la discretización espacial

en diferencias finitas del sistema de parámetros distribuidos, e incorporando las condiciones frontera, el problema original se transforma en un problema de optimización EDA. Muchos fenómenos físicos puede ser descritos en términos de EDAs, por lo que modelos matemáticos para procesos químicos como reactores, columnas de destilación, y procesos químicos enteros se formulan frecuentemente como

$$F(z(t), \dot{z}(t), y(t), u(t), p) = 0 \quad (3.1)$$

$$G(z(t), y(t), u(t), p) = 0 \quad (3.2)$$

donde n_z magnitud de z , n_y magnitud de y , n_u magnitud de u , $z[t_0, t_f] \rightarrow \mathfrak{R}^{n_z}$ y $y[t_0, t_f] \rightarrow \mathfrak{R}^{n_y}$ son funciones dependientes del tiempo y tienen asociadas un conjunto de condiciones iniciales expresadas como:

$$z(t_0) = z_0 \quad (3.3)$$

donde $z_0 \in \mathfrak{R}^{n_z}$, son variables de control dependientes del tiempo, $u[t_0, t_f] \rightarrow \mathfrak{R}^{n_u}$, y $p \in \mathfrak{R}^{n_p}$ son parámetros independientes del tiempo. Aquí $\dot{z}(t)$ denota la derivada de $z(t)$ con respecto a t . Se supone que las ecuaciones diferenciales (implícitas) $F : \mathfrak{R}^{n_z \times n_z \times n_y \times n_u \times p} \rightarrow \mathfrak{R}^{n_z}$ y las ecuaciones algebraicas $G : \mathfrak{R}^{n_z \times n_y \times n_u \times p} \rightarrow \mathfrak{R}^{n_y}$ son de índice uno. Esto asegura que las discretizaciones de las ecuaciones son de rango completo. En muchos casos, t corresponde al tiempo, y nosotros supondremos aquí que la longitud del intervalo $[t_0, t_f]$ is fijo.

Existe una variedad de métodos computacionales que han sido desarrollados para la solución del sistema EDA 3.1-3.2 y son usados para la simulación de procesos químicos [77]. En este caso se supone que los perfiles de las variables de control $u(t)$ así como los parámetros p son dados.

Después de realizada la discretización espacial suponemos que el problema de optimización dinámica es de la forma

$$\text{Min} f(z(t_f), y(t_f), u(t_f), p) \quad (3.4)$$

$$s.a. \quad \frac{dz(t)}{dt} = F(z(t), y(t), u(t), t, p)$$

$$G(z(t), y(t), u(t), t, p) = 0 \quad (3.5)$$

$$z = z^0 \quad (3.6)$$

$$z^L \leq z(t) \leq z^U$$

$$y^L \leq y(t) \leq y^U$$

$$u^L \leq u(t) \leq u^U$$

$$p^L \leq p \leq p^U$$

$$(3.7)$$

donde F es el vector del lado derecho de las ecuaciones diferenciales en el modelo, G es el vector de ecuaciones algebraicas, z es el vector estado diferencial, z^0 son los valores iniciales de z , y es el vector estado algebraico, u es el vector perfil de control, p es un parámetro independiente del tiempo, t es el horizonte de transición. Finalmente los superíndices L y U representan los valores superiores e inferiores respectivamente.

Se pueden emplear diferentes métodos para resolver las ecuaciones 3.4-3.7. En particular, los problemas de optimización de EDA pueden ser resueltos usando un enfoque variacional o por diversas estrategias que aplican solvers de programación no lineal al modelo EDA. El enfoque indirecto o variacional está basado en la solución de las condiciones de optimalidad que son obtenidas del Principio Máximo de Pontryagin ([78], [79]). Para problemas sin restricciones de desigualdad, las condiciones de

optimalidad pueden ser formuladas como un sistema EDA. Para obtener una solución a estas ecuaciones se requiere una atención cuidadosa a las condiciones frontera. A menudo las variables de estado tienen condiciones iniciales especificadas y las variables adjuntas tienen condiciones finales; el problema resultante es de valores a la frontera cuya solución puede ser abordada con diferentes enfoques, incluyendo método de disparo, estructura invariante, múltiple disparo o métodos de discretización tales como colocación ortogonal sobre elemento finito o diferencias finitas. Por otro lado, si el problema requiere el manejo de restricciones de desigualdad activas, encontrar la estructura de cambio correcta así como el estimado inicial adecuado para las variables estado y adjuntas es a menudo muy difícil.

No obstante, las condiciones variacionales han sido muy útiles en la derivación de estrategias de control de búsqueda óptima ([80], [81]). Usando las condiciones necesarias de optimalidad, las salidas óptimas pueden ser calculadas mediante la determinación de las entradas desde las condiciones que requieren restricciones activas o mantener condiciones estacionarias. Basado en mediciones, las restricciones activas son a menudo sencillas de rastrear asignándolas a entradas apropiadas. Por otro lado, la información de sensibilidad es difícil determinar en línea. Para problemas singulares, estos pueden ser frecuentemente calculados a través de leyes de retroalimentación derivadas del álgebra de Lie [81], la cual puede ser difícil de usar.

Los métodos que aplican técnicas de programación no lineal pueden ser separados en dos grupos: estrategias secuencial y simultánea. En un enfoque secuencial, el perfil de las variables de control $u(t)$ es discretizada y aproximada por funciones polinomiales por tramos. Las incógnitas en este enfoque de optimización son los valores de los coeficientes en estos polinomios así como los parámetros p , cuyos valores óptimos son calculados por un optimizador no lineal. Para esto, el sistema EDA 3.1- 3.3 es resuelto para valores dados de estas incógnitas por un integrador, proporcionando valores correspondientes

de la función objetivo y las restricciones. Las derivadas pueden ser obtenidas ya sea resolviendo el sistema EDA de sensibilidad o ecuaciones adjuntas.

La ventaja de este enfoque es que se pueden usar los integradores y simuladores existentes, la formulación de PNL resultantes es pequeña. Sin embargo, una posible ineficiencia de este enfoque es que el sistema EDA tiene que ser integrado en cada iteración del proceso de optimización, aunque el perfil exacto de las variables estado no sea del interés en los puntos no-óptimos. La alternativa del enfoque simultáneo trata de evitar ésta ineficiencia resolviendo el sistema EDA al mismo tiempo que encuentran los perfiles de control óptimo y parámetros. Para esto, tanto los perfiles de las variables de control como las variables estado se discretizan, conduciendo a una aproximación dimensional finita del problema dimensional infinito 3.4.

Aunque el tamaño del problema en este enfoque tiende a ser muy grande, existe en muchos casos la posibilidad de explotar la estructura de las ecuaciones [82]. En este trabajo un enfoque simultáneo usando colocación ortogonal sobre elementos finitos para la discretización temporal es usado para resolver el problema de optimización EDA. Por tanto, la discretización temporal y espacial del sistema EDP, da origen a un problema de Programación No Lineal (PNL) a gran escala el cual es resuelto con un código apropiado para manejar ese tipo de problemas, como lo es IPOPT [82].

Debe enfatizarse que en la operación industrial de un reactor de polimerización, cuando se impone un escenario de transición entre grados, tales operaciones de transición de calidad deben ser obtenidas en un tiempo mínimo. Esto es así debido a que el tiempo mínimo de transición asegura que el material fuera de especificación producido también sea mínimo. Además, la cantidad tanto de materia prima como energía demandada durante la transición de calidad también será reducida, especialmente cuando políticas no óptimas son usadas. El cálculo de las políticas óptimas de transición de calidad en el sistema distribuido ya mencionado en la sección 2.6 es resuelto por la siguiente

formulación de optimización.

$$\text{Min} \int_0^{t_f} \omega_i(\theta(t) - \theta_{des})^2 + \omega_f(u - u_{des})^2 \quad (3.8)$$

s.a. modelo EDPA:

$$\frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = F(\theta(t), y(t), u(t), t, p, \theta_x, \theta_{xx}) \quad (3.9)$$

$$G(\theta(t), y(t), u(t), t, p) = 0 \quad (3.10)$$

Condiciones iniciales:

$$\theta(0, x) = \theta^0 \quad (3.11)$$

Condiciones frontera:

$$\theta_x(t, x = 0) = H(\theta, p) \quad (3.12)$$

$$\theta_x(t, x = L) = 0 \quad (3.13)$$

Cotas:

$$\theta^L \leq \theta(t, x) \leq \theta^U$$

$$y^L \leq y(t, x) \leq y^U$$

$$u^L \leq u(t, x) \leq u^U$$

(3.14)

donde F es el vector del lado derecho de las ecuaciones diferenciales en el modelo EDPA, G es el vector de ecuaciones algebraicas, θ es el vector estado diferencial, θ^0 son los valores iniciales de θ , θ_{des} es el nuevo estado de transición deseado, y es el vector estado algebraico, u es el vector perfil de control, u_{des} es el vector control de referencia, p es un parámetro independiente del tiempo, θ_x es la primera derivada con respecto a la posición

x , θ_{xx} es la segunda derivada con respecto a la posición x , t_f es el horizonte de transición, H es el lado derecho de las condiciones frontera en $x = 0$ dadas por Eqn 3.12, ω_i son los factores de peso para la aproximación de las variables de decisión a los valores deseados, y w_f son factores de peso para conseguir perfiles suaves para las variables manipuladas. Finalmente, los superíndices L y U representan los valores superiores e inferiores, respectivamente.

Como ya se mencionó, usando el método de líneas, el sistema EDPA fue espacialmente discretizado para transformarlo en un sistema EDA de ecuaciones. En este trabajo, debido a razones de estabilidad y robustez numérica, hemos usado diferentes esquemas de diferencias finitas para la aproximación tanto de θ_x y θ_{xx} . Debido a que el material acerca de la discretización es conocido, este ha sido movido a la sección de apéndice. No más detalles serán dados aquí acerca del procedimiento en la discretización espacial de EDPA.

3.2. Descomposición elemental y colocación ortogonal

Después de la discretización espacial del sistema EDPA, el problema de optimización EDA resultante se transforma en un PNL por la aproximación de los perfiles de estado y control por una familia de polinomios sobre elementos finitos ($t_0 < t_1 < \dots t_{ne} = t_f$). Aquí, usamos una representación base monomial para los perfiles de estado diferenciales, como se indica en la ecuación 3.15.

$$\theta(t) = \theta_{i-1} + h_i \sum_{q=1}^{N_{col}} \Omega_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} \frac{d\theta}{dt_{i,q}} \quad (3.15)$$

donde θ_{i-1} es el valor de las variables de estado diferenciales al inicio del elemento i , h_i es la longitud del elemento i , $d\theta/dt_{i,q}$ es el valor de su primera derivada en el elemento

i en el punto de colocación q , y Ω_q es el polinomio de orden N_{col} satisfaciendo

$$\begin{aligned}\Omega_q(0) &= 0 \quad for \quad q = 1, \dots, N_{col} \\ \Omega'_q(\rho_r) &= \delta_{q,r} \quad for \quad q, r = 1, \dots, N_{col}\end{aligned}$$

donde $\rho_r \in [0, 1]$ es el lugar del r^{esimo} punto de colocación dentro de cada elemento. La continuidad de las variables diferenciales es asegurado por

$$\theta_i = \theta_{i-1} + h_i \sum_{q=1}^{N_{col}} \Omega_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} \frac{d\theta}{dt_{i,q}} \quad (3.16)$$

Los puntos de colocación de Radau son usados para permitirnos fijar fácilmente las restricciones al final de cada elemento y estabilizar el sistema más eficientemente si un índice alto de EDA está presente. Adicionalmente, los perfiles de estado algebraicos y de control son aproximados usando una representación de base monomial similar, la cual toma la forma

$$y(t) = \sum_{q=1}^{N_{col}} \psi_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} y_{i,q} \quad (3.17)$$

$$u(t) = \sum_{q=1}^{N_{col}} \psi_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} u_{i,q} \quad (3.18)$$

aquí, $y_{i,q}$ y $u_{i,q}$ representan los valores de las variables algebraicas de estado y de control, respectivamente, en el elemento i en el punto de colocación q , ψ_q es el polinomio de Lagrange de orden N_{col} satisfaciendo

$$\psi_q(\rho_r) = \delta_{q,r} \quad for \quad q, r = 1, \dots, N_{col}$$

Las variables estado diferenciales requieren ser continuas a través de todo el horizonte de tiempo, mientras que las variables de estado algebraicas y de control se admiten con discontinuidades en las fronteras de los elementos. Debe mencionarse que con la

representación 3.15, los límites en las variables diferenciales son forzadas directamente solo en las fronteras del elemento; sin embargo, también pueden ser forzadas en todos los puntos de colocación por la apropiada formulación de las restricciones puntuales. Además, la función integral es aproximada con la cuadratura de Radau con n_e elementos finitos y N_{col} puntos de cuadratura en cada elemento. Esto conduce a la siguiente función objetivo discretizada

$$\min \Phi = \sum_{i=1}^{n_e} h_i \sum_{j=1}^{N_{col}} [\omega_j (\theta(t_{ij}) - \theta)^2 + \omega_f (u_{ij} - u_{des})^2] \quad (3.19)$$

sujeto a :

$$\theta_{ijn} = \theta_{in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \theta_{ikn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (3.20)$$

$$\theta_{in}^o = \theta_{i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \theta_{i-1kn}, \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (3.21)$$

$$\begin{aligned} \theta_{ij2} = & \beta_2(10\theta_{ij1} - 15\theta_{ij2} - 4\theta_{ij3} + 14\theta_{ij4} - 6\theta_{ij5} + \theta_{ij6}) - \beta_1(-3\theta_{ij1} - 10\theta_{ij2} \\ & + 18\theta_{ij3} - 6\theta_{ij4} + \theta_{ij5}) + R_{ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \theta_{ij3} = & \beta_2(-\theta_{ij1} + 16\theta_{ij2} - 30\theta_{ij3} + 16\theta_{ij4} - \theta_{ij5}) - \beta_1(\theta_{ij1} - 8\theta_{ij2} \\ & + 8\theta_{ij4} - \theta_{ij5}) + R_{ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \theta_{ijn} = & \beta_2(-\theta_{ijn-2} + 16\theta_{ijn-1} - 30\theta_{ijn} + 16\theta_{ijn+1} - \theta_{ijn+2}) - \beta_1(-\theta_{ijn-3} + 6\theta_{ijn-2} \\ & - 18\theta_{ijn-1} + 10\theta_{ijn} + 3\theta_{ijn+1}) + R_{ijn}, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \theta_{ijNp-1} = & \beta_2(10\theta_{ijNp} - 15\theta_{ijNp-1} - 4\theta_{ijNp-2} + 14\theta_{ijNp-3} - 6\theta_{ijNp-4}) - \beta_1(-\theta_{ijNp-4} + 6\theta_{ijNp-3} \\ & - 18\theta_{ijNp-2} + 10\theta_{ijNp-1} + 3\theta_{ijNp}) + R_{ijNp-1}, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$-\frac{\alpha - 25\theta_{ij1} + 48\theta_{ij2} - 36\theta_{ij3} + 16\theta_{ij4} - 3\theta_{ij5}}{v_x 12\Delta x} + (\theta_{ij1} - \theta_a) = 0, \quad (3.26)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c$$

$$\frac{3\theta_{ijN_p-4} - 16\theta_{ijN_p-3} + 36\theta_{ijN_p-2} - 48\theta_{ijN_p-1} + 25\theta_{ijN_p}}{12\Delta x} = 0, \quad (3.27)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c$$

$$\theta_{in}^o = \theta_0, \quad (3.28)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p$$

donde $\beta_1 = \frac{v_x}{12\Delta x}$, $\beta_2 = \frac{\mathcal{D}^{eff}}{12\Delta x^2}$, N_e es el número de elementos finitos, N_c es el número de puntos de colocación incluyendo la frontera derecha en cada elemento, N_p es el número de puntos igualmente espaciados para la discretización espacial, θ_{ijn} simboliza el valor estado evaluado en cada punto discretizado ij y n -ésimo punto de discretización espacial, u_{ij} representa el valor de la variable manipulada evaluada en cada punto discretizado ij , h_i es la longitud del elemento finito del i -ésimo elemento, W_j son los pesos de la cuadratura Radau, θ_{in}^o es el estado al comienzo de cada elemento sobre cada punto axial, A_{kj} es la matriz de colocación, θ_{ikn} es la primera derivada del estado sobre cada punto axial, y Δx es la distancia constante entre los puntos de discretización espacial adyacentes dados por Eq A.10. En esta formulación τ representa el tiempo de transición deseado. También observese que en ésta formulación la longitud de cada elemento ha sido tomada la misma y calculada como $h_i = 1/N_e$. Finalmente el término R_{ijn} denota el crecimiento de cada especie debido a las reacciones evaluadas en cada punto de discretizado ij y n -ésimo punto de discretización espacial. α es usado en dos formas, difusividad térmica efectiva para la condición de frontera de energía y coeficiente de dispersión para la condición de frontera de masa.

CAPÍTULO 4

CONTINUACIÓN

El objetivo de este capítulo es proporcionar una breve introducción a la teoría de bifurcación. Para más información se pueden consultar las siguientes referencias [83], [84]. El libro de Seydel [83] en particular tiene una excelente lista de referencias.

4.1. Análisis de bifurcación

La teoría de bifurcación es una herramienta ampliamente aceptada en el análisis de procesos en ingeniería química. Existen algunos ejemplos de la aplicación de la teoría de bifurcación y continuación paramétrica en reactores tubulares y reactores de tanque agitado los cuales han sido sujetos de estudio. Jensen et al. [85] aplicaron teoría de bifurcación a sistemas reaccionantes modelados en términos de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) para el caso especial de una reacción irreversible de primer orden, en un reactor tubular con dispersión axial. Ellos clasificaron y resumieron el comportamiento de bifurcación en gráficos de espacio parámetro. Usando diagramas de bifurcación Shinar et al. [86] presentaron un conjunto de pautas simples y prácticas para el diseño de reactores complejos de lecho empacado catalítico. A través de estudios de simulación, ellos mostraron que la violación de criterios propuestos conducía a problemas de control y dificultades en la operación alrededor del punto de diseño. Su diseño fue deri-

vado de requerimientos específicos sobre el perfil de temperatura radial, sensibilidad a la temperatura de operación y caída de presión aceptable. Un análisis de bifurcación no lineal a lazo abierto fue realizado usando el modelo de un proceso de óxido de etileno, indicando puntos de silla. Riggs et al. [87] encontraron que este reactor requiere incluir la dependencia de la temperatura para todas las propiedades físicas del sistema. Silva et al. [88] usaron algoritmos de continuación y diagramas globales de multiplicidad para detectar cambios en la operación del proceso/diseño en la operabilidad del estado estacionario de un reactor de polimerización de metacrilato. Garcia al. [89] estudiaron el comportamiento de bifurcación no lineal de un reactor continuo de tanque agitado que producía poliestireno comercial de alto impacto.

La mayoría de los trabajos anteriores está centrado en el análisis de bifurcación en estado estacionario de reactores químicos. Dichos análisis ayudan en el entendimiento y detección del comportamiento de multiplicidad de entrada/salida en el reactor y las regiones de operación estables/inestables con respecto a ciertos parámetros fisicoquímicos.

La existencia de multiplicidad de estados estacionarios, o soluciones inestables, puede conducir a comportamientos interesantes en sistemas no lineales. Este comportamiento puede llevar al surgimiento de efectos indeseables. Por otro lado, la presencia de conducta no lineal puede ser también deseable, cuando uno esté interesado en introducir cambios u oscilaciones en un sistema determinado. Supongamos que tenemos un sistema dinámico de la forma

$$B\dot{x} = R(x, \lambda) \tag{4.1}$$

donde x es un vector (posiblemente de dimensión infinita) que determina el estado de nuestro sistema, B es la matriz de coeficientes de los términos dependientes del tiempo, R es la función y λ es un parámetro. Las soluciones en estado estacionario pueden ser

encontradas resolviendo

$$R(x, \lambda) = 0 \quad (4.2)$$

La estabilidad de una solución x_0 se determina empleando los eigenvalores del sistema

$$\sigma Bw = J(x_0)w \quad (4.3)$$

donde $J(x_0)$ es el jacobiano de la función R evaluado en la solución x_0 , σ es un eigenvalor del sistema (generalmente complejo) y w es el eigenvector asociado, el cual puede ser escrito en términos de los vectores reales. Si todos los eigenvalores de este sistema tienen una parte real estrictamente menor que cero, la solución de estado estacionario es estable. Si alguno de los eigenvalores tienen una parte real mayor que cero o cero, el sistema es inestable. A este criterio se le conoce como el criterio de estabilidad de Lyapunov.

Un sistema estable puede perder su estabilidad en diferentes formas. Una de las ideas básicas en la teoría de bifurcación es aquella de comportamiento genérico. Sólo podemos estar abocados con un comportamiento que probablemente ocurra en un sistema. Se dice comportamiento no genérico si cuando perturbamos nuestras ecuaciones, el comportamiento no existe más. Por ejemplo, es genérico para dos curvas en el plano a intersectar con una pendiente diferente de cero. Si cambiamos ligeramente las ecuaciones de las dos curvas, ellas permanecen intersectas en algún otro punto con pendiente diferente de cero. Sin embargo, esto no es genérico para dos curvas en un espacio tridimensional a intersectar. Aunque no es difícil hallar ejemplos de curvas que intersecten. Si aplicamos alguna pequeña perturbación a las ecuaciones, estas no se intersectaran.

Ahora apliquemos ésta noción de una propiedad genérica a problemas de estabilidad no lineal. Supongamos que tenemos una solución de estado estacionario $x_0(\lambda)$ que depende de un parámetro λ . Supongamos que analizamos la estabilidad de esta solución, y encontramos que en algún valor λ_0 esta solución se vuelve inestable. Esto implica que

existe un eigenvalor crítico que tiene una parte real cero. La teoría elemental de bifurcación muestra que existen solamente dos formas genéricas donde una solución puede perder su estabilidad.

- Si el valor del eigenvalor crítico es cero (sin parte imaginaria), el sistema tiene un punto de cambio.
- Si el valor del eigenvalor crítico es imaginario, el sistema experimenta una bifurcación de tipo Hopf.

Un punto de cambio es un punto en el espacio del parámetro donde dos ramas de solución se unen y después desaparecen. Por ejemplo la ecuación $x^2 + \lambda = 0$ tiene dos soluciones si $\lambda < 0$, pero no existen si $\lambda > 0$. El punto $x = 0, \lambda = 0$ es un punto de cambio (Figura 4.1(a)).

La teoría elemental de bifurcación muestra que la estabilidad de una solución cambia cuando nos acercamos al punto de cambio. Esto implica que si una de la soluciones es estable, entonces la otra será inestable. Frecuentemente encontramos más de un punto de cambio en un sistema. En este caso obtenemos una rama del conjunto solución en forma de S (Figura 4.1(b)). Para valores suficientemente grandes o pequeños de los parámetros tendremos una solución, pero para los valores intermedios habrá tres soluciones de estado estacionario. Las ramas superior e inferior serán estables, la de enmedio será inestable. Esta curva de solución en forma de S puede conducir a conducta tipo histerisis, donde un incremento del valor λ dará como consecuencia un cambio repentino de una solución a otra. Si disminuimos ligeramente el valor del parámetro λ la solución no se moverá a una forma muy diferente, sólomente lo hará si reducimos grandemente el valor del parámetro.

La otra forma genérica de pérdida de estabilidad es la bifurcación de tipo Hopf. Después

de esta, el sistema no llega al estado estacionario estable, empezará a oscilar periódicamente. El punto de cambio y la bifurcación de tipo Hopf son genericamente las únicas bifurcaciones que esperamos ver en un sistema de un parámetro. Por ésta razón son llamadas bifurcaciones codimensionales. Si tenemos más de un parámetro en nuestro sistema podemos obtener más bifurcaciones degeneradas. Estas nos dicen aún mucho más acerca de nuestro sistema que una bifurcación codimensional. Por ejemplo supongamos nuestro sistema tiene dos parámetros λ y μ . Supongamos que para algún valor de μ nuestras curvas de solución como una función de λ luce como en la Figura 4.2(a). Si conocemos la ubicación del punto de cambio T, sabemos que existen al menos dos soluciones para algunos valores de los parámetros. Sin embargo, contar sólo con el conocimiento acerca del punto de cambio no nos dice si la rama desconectada superior existe. Supongamos que cambiamos el parámetro μ y encontramos que para algunos valores de μ nuestras curvas de solución lucen como en la Figura 4.2(b). El valor particular de λ , μ y x donde tenemos estas ramas de solución intersectando es un ejemplo de una bifurcación bicodimensional esta en particular es llamada bifurcación tipo tenedor. Si sabemos acerca de la existencia de una bifurcación de este tipo sabemos que la desplegaremos, obtendremos un comportamiento como en la Figura 4.2(a). Este ejemplo ilustra el punto que existe más información en una bifurcación bicodimensional.

Al analizar la estabilidad de las soluciones de estado estacionario es muy común encontrar comportamiento no genérico. Por ejemplo, si tomamos una viga y la cargamos simétricamente encontramos que la solución es estable si la carga no es grande.

En la sección anterior asumimos el análisis de la estabilidad de la solución en estado estacionario $x_0(\lambda)$. Sin embargo, ahora asumimos que las ecuaciones gobernantes son invariantes bajo algún grupo de transformaciones simétricas. Supongamos ahora que en un valor de λ , nuestro sistema se vuelve inestable. Asumimos que el modo crítico es un simple eigenvalor. En este caso si el eigenvalor crítico tiene una parte imaginaria

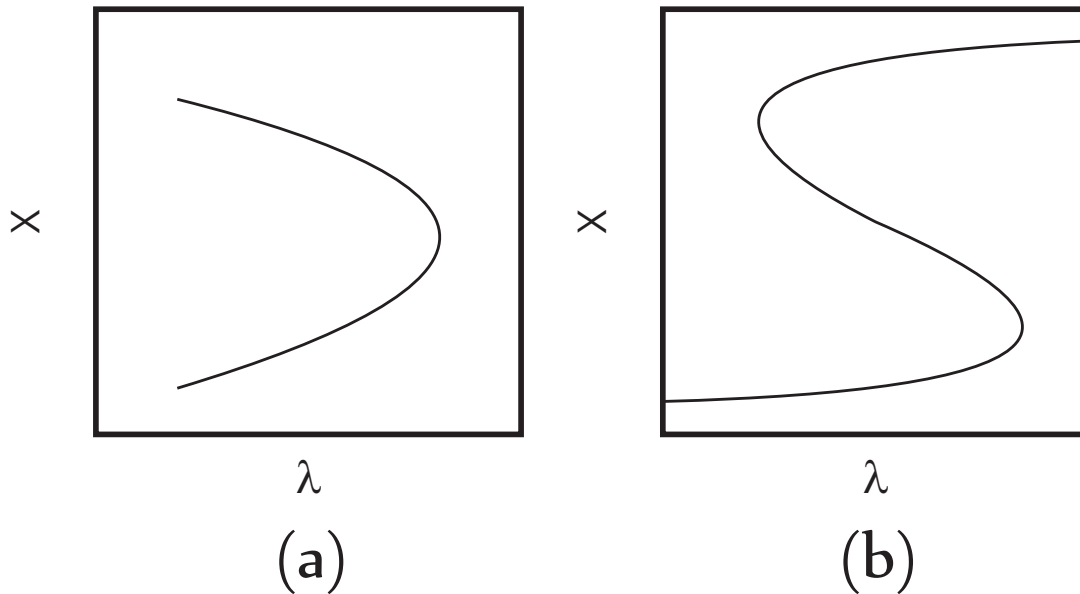


Figura 4.1: Diagramas de bifurcación de un punto de cambio: (a) Un punto de cambio (b) Múltiples puntos de cambio

distinta de cero una vez más obtendremos una bifurcación de tipo Hopf. Esta bifurcación tendrá alguna simetría espacio-temporal. Pero, esta es todavía bifurcación de tipo Hopf. Por otro lado, si el eigenvalor crítico es cero, existen dos posibilidades. Para entender estas posibilidades necesitamos comprender que cuando analizamos un sistema con simetría, el eigenvalor asociado con un eigenvalor real simple debe ser ya sea simétrico o antisimétrico con respecto a todas las transformaciones en el grupo, es decir, es un eigenvector completamente simétrico. Si este es antisimétrico con respecto a algunas transformaciones, es un eigenvector de rompimiento de simetría.

Cuando un sistema simétrico pierde su estabilidad en un eigenvalor simple real, hay dos posibilidades

- Si el eigenvector crítico es completamente simétrico, entonces el sistema encuentra un punto de cambio. La simetría de la solución no cambia cuando nos acercamos alrededor del punto de cambio.

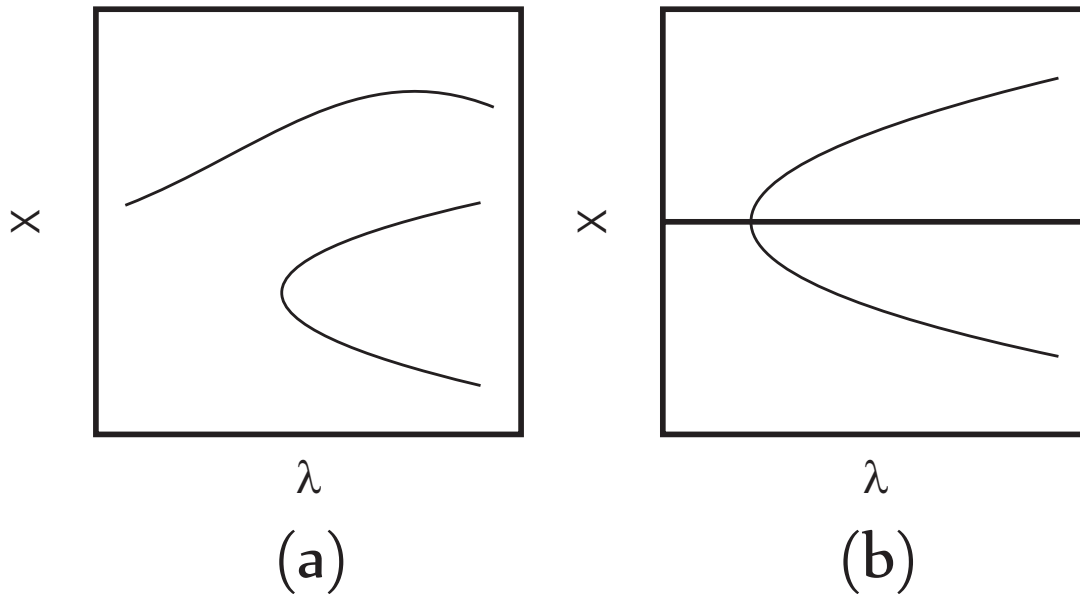


Figura 4.2: Diagramas de bifurcación de un rompimiento de simetría: (a) Bifurcación Rota tipo tenedor (b) Bifurcación tipo tenedor

- Si el eigenvalor crítico es de rompimiento simétrico, entonces encontramos una bifurcación tipo tenedor. En este caso la solución simétrica $x_0(\lambda)$ continua existiendo en ambos lados del valor crítico de λ . Existe una segunda rama de solución que intersecta con la rama simétrica. Esta segunda rama solamente existe localmente sobre un lado del punto de bifurcación, y las soluciones sobre esta rama no son simétricas con respecto a todos los elementos del grupo. Además los elementos sobre las ramas superiores e inferiores son transformados hacia ellos por los elementos del grupo.

4.2. Condiciones de transversalidad

Nosotros usamos el ejemplo de las dos curvas intersectandose con pendiente no-cero en dos dimensiones espaciales como un ejemplo del comportamiento genérico. Seriamos descuidados al afirmar que es genérico para dos curvas intersectandose en dos dimen-

siones espaciales, sin mencionar la condición pendiente no-cero. La condición que ellos tienen de pendiente no-cero es conocida como condición de transversalidad, y es incluida para garantizar que no tengamos una situación degenerada, y que podamos probar que para alguna pequeña perturbación de nuestras ecuaciones, podemos encontrar un nuevo punto de intersección.

En la teoría de bifurcación las condiciones planteadas que no son un punto degenerado en el espacio de parámetros son también conocidas como condiciones de transversalidad. Por ejemplo, supongamos que tenemos un sistema que tiene un punto de cambio en $x = x_0, \lambda = \lambda_0$. Si este sistema no es degenerado, si lo perturbamos ligeramente, el sistema perturbado deben también tener un punto de cambio alrededor del original punto de cambio. Si este no es el caso, entonces estamos en un punto degenerado en espacio parámetro, y tenemos una situación similar para las dos curvas dimensionales intersectadas con la pendiente cero. Existen 3 condiciones de transversalidad las cuales garantizan que no estamos en un punto degenerado. Sea d y i los eigenvectores derecho e izquierdo de la matriz jacobiana. Las condiciones de transversalidad pueden ser indicados como sigue:

- El eigenvalor cero es un eigenvalor simple.
- La cantidad $i^T \frac{\delta F(x_0, \lambda_0)}{\delta \lambda}$ no es despreciable.
- La cantidad $i^T R_{xx}(x_0, \lambda_0) dd$ no es despreciable.

Para un problema unidimensional estas condiciones pueden ser indicadas como $\frac{\delta F}{\delta \lambda} \neq 0$, y $\frac{\delta^2 F}{\delta x^2} \neq 0$. Para problemas de mayor dimensión el término $i^T R_{xx} dd$ es la proyección de los términos cuadráticos hacia múltiples centros.

Para una bifurcación de tipo Hopf, las condiciones de transversalidad garantizan que si

hemos localizado una bifurcación Hopf, y entonces perturbamos nuestro sistema, podemos localizar una bifurcación Hopf cercana. Las condiciones de transversalidad son

- La matriz jacobiana no tiene un eigenvalor cero, y existe una y sólo un par complejo conjugado de eigenvalores que tiene una parte real cero.
- El par complejo conjugado de eigenvalores son eigenvalores simples.
- Sea $\sigma(\lambda)$ el eigenvalor crítico. La parte real de el eigenvalor crítico debe pasar a través de cero con pendiente no cero. Esto es $Re \frac{\sigma(\lambda_0)}{\delta\lambda} \neq 0$.

Las condiciones de transversalidad para una bifurcación tipo tenedor (en la presencia de simetría) son:

- El eigenvalor crítico es simple.
- El eigenvalor crítico pasa a través de cero con pendiente no cero, $\frac{\sigma(\lambda_0)}{\delta\lambda} \neq 0$.

4.3. Métodos de parámetros de continuación

Las ramas de solución de estado estacionario son trazadas usando algoritmos de continuación. Los métodos de orden cero, primer orden, y de longitud de pseudo arco se describen a continuación.

4.3.1. Métodos de continuación orden cero y primer orden

Esta sección cubre algoritmos de continuación de orden cero y primer orden en un parámetro elegido λ [90]. Ambos algoritmos consisten en la búsqueda de una secuencia de soluciones de estados estacionarios a un problema específico,

$$R(x_i, \lambda_i) = 0 \tag{4.4}$$

donde λ_i es un valor de parámetro en un rango específico de continuación y x_i el vector solución convergente en el estado estacionario correspondiente a $\lambda = \lambda_i$. Estos son los algoritmos más simples de continuación, ellos no requieren el aumento o delimitación de la matriz problema.

En la continuación de orden cero, la solución de estado estacionario x_i obtenida en cada paso es usada como estimado inicial para la iteración de Newton en el siguiente paso:

$$x_{i+1}^p = x_i \quad (4.5)$$

En la continuación de primer orden, el vector tangente, o sensibilidad de la solución al parámetro de continuación, se predice haciendo una linealización adicional para resolver el sistema

$$J \frac{\delta x}{\delta \lambda} = - \frac{\delta R}{\delta \lambda} \quad (4.6)$$

donde J es la matriz jacobiana previamente calculada con $\lambda = \lambda_i$ y $\frac{\delta R}{\delta \lambda}$ es una aproximación de diferencias hacia adelante obtenida por la perturbación λ en una pequeña cantidad δ donde reorganizando el residual:

$$\frac{\delta R}{\delta \lambda} = [R(\lambda_i + \delta) - R(\lambda_i)]/\delta \quad (4.7)$$

La predicción de primer orden de x_{i+1} en el siguiente paso de continuación $\lambda_{i+1} = \lambda_i + \Delta\lambda_i$ es entonces

$$x_{i+1}^p = x_i + \frac{\delta x}{\delta \lambda} \Delta\lambda_i \quad (4.8)$$

Así, el algoritmo de continuación de primer orden conlleva una linealización adicional para resolver cada paso de continuación, y esto debe reducir el número de iteraciones de Newton requeridas para alcanzar convergencia en cada paso subsecuente.

El tamaño de paso de control se refiere a los métodos usados para determinar el cambio en el valor del parámetro λ_i en cada paso de continuación. Si el primer paso falla en converger después de N_{max} iteraciones, la corrida entera de continuación se termina. De

otra forma, se avanza el parámetro λ por el tamaño de paso inicial especificado $\Delta\lambda_0$ y se intenta un segundo paso. Después del segundo paso y los subsecuentes pasos, el tamaño de paso $\Delta\lambda$ se ajusta como se describe a continuación.

Si la solución intentada falla para la convergencia, el tamaño de paso previo se divide. Si el tamaño de paso cae debajo de $\Delta\lambda_{min}$ o si se excede N_c (número máximo de intentos en el paso de continuación), la continuación se termina. De otra forma, el valor del parámetro (y estimado de solución inicial si se hace de primer orden) son actualizados para un nuevo tamaño de paso y el paso se intenta una vez más.

Si el intento de solución converge, el siguiente paso $\Delta\lambda_i = \lambda_{i+1} - \lambda_i$ se calcula como

$$\Delta\lambda_i = \Delta\lambda_{i-1} \left[1 + a \left(\frac{N_{max} - N_i}{N_{max} - 1} \right)^2 \right] \quad (4.9)$$

donde a es parámetro de control del tamaño de entrada y N_i es el número de iteraciones de Newton requeridas para la convergencia sobre el último paso. Este valor se cambia a $\Delta\lambda_{max}$ si excede ese valor. También, si el nuevo tamaño de paso tomara el valor final λ_ϵ de su anterior parámetro, $\Delta\lambda_i$ se cambia a $\lambda_\epsilon - \lambda_i$, y este sería el último paso.

4.3.2. Continuación longitud de pseudoarco

Cuando se desea evaluar la continuación de un problema en valores de parámetro en la vecindad de un límite de estabilidad (i.e. cerca de un punto de cambio), se presentan dificultades tan pronto la matriz jacobiana se aproxima a la singularidad. Usando métodos de continuación de un simple parámetro resultaría en muchos intentos fallidos de paso y tamaños de paso más pequeños cuando se aproxima al punto de cambio. El algoritmo de continuación de longitud de pseudo arco [91] está diseñado para remover la singularidad por el aumento del sistema lineal con un parámetro alternativo de longitud de arco s y un ecuación de longitud de arco. El sistema aumentado es entonces descrito

por

$$R(x(s), \lambda(s)) = 0 \quad (4.10)$$

$$n(x(s), \lambda(s), s) = 0 \quad (4.11)$$

donde R es el residual de Newton y n es un ecuación de longitud de arco. Aquí, tanto x y λ son parametrizados como función de s , el cual puede ser definido por

$$\| dx \|^2 + (d\lambda)^2 = (ds)^2 \quad (4.12)$$

Una ecuación de longitud de arco puede ser obtenida de la ecuación anterior diferenciando con respecto a s :

$$\left\| \frac{\delta x}{\delta s} \right\|^2 + \left(\frac{\delta \lambda}{\delta s} \right)^2 = 1 \quad (4.13)$$

Sin embargo, es más conveniente usar una forma linearizada de la ecuación 4.13, como en [92]

$$n(x(s), \lambda(s), s) = (x_i - x_{i-1}) \frac{\delta x_i}{\delta s} + (\lambda_i - \lambda_{i-1}) \frac{\delta \lambda}{\delta s} - \Delta s = 0 \quad (4.14)$$

Este algoritmo busca las soluciones del estado estacionario en intervalos predeterminados de la longitud de arco Δs en lugar del parámetro $\Delta \lambda$. En la ecuación 4.10, la ecuación de longitud de arco establece la relación entre $\Delta \lambda$ y Δs , y las ecuaciones residuales establecen la solución del estado estacionario en el valor correspondiente de λ .

El sistema aumentado puede ser expresado en forma matricial como

$$\begin{bmatrix} J & \frac{\delta R}{\delta \lambda} \\ \left(\frac{\delta x}{\delta s} \right)^T & \frac{\delta \lambda}{\delta s} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta \lambda \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} R \\ n \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

donde J , R , y Δx son calculadas durante cada iteración de Newton usando un valor estimado de λ . Para resolver el sistema aumentado (ecuación 4.15), es necesario actualizar tanto λ y la solución actual x en cada iteración. Mientras sea posible simplemente

construir el sistema completo $(N + 1) \times (N + 1)$ y resolver una vez, la matriz resultante será más densa que el jacobiano original.

4.4. Análisis computacional de bifurcación

Como vimos en la sección anterior, la rama calculada consiste de una cadena de soluciones discretas. Es casi improbable que la continuación suceda exactamente en una bifurcación. Una bifurcación puede quedar oculta en el espacio entre las soluciones calculadas. De aquí las tareas de un análisis computacional de bifurcación para:

- Detectar un punto de bifurcación.
- Calcular el punto de bifurcación adecuadamente.
- Determinar el tipo de bifurcación. Dependiendo del tipo de bifurcación, una nueva rama distinta puede bifurcar de la rama calculada.
- Cambio entre ramas.

Un análisis de bifurcación cualitativo implica mayores tareas. Por ejemplo, la estabilidad lineal de al menos una solución de bifurcación necesita ser probada. Para obtener un marco global, aproximar el dominio de atracción de una solución estable será explorado por la selección inicial de vectores en una gran vecindad, y por la integración de problemas de valor inicial hasta que este llegue ser clara la trayectoria del atractor a la cual se acerca. Este clase de exploración está basada principalmente a prueba y error. El propósito es explorar el diámetro del dominio de atracción para conseguir el entendimiento para la sensibilidad de una solución estable.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1. Análisis y resultados de optimización dinámica

En esta sección se abordan diferentes problemas de transición entre grados. El objetivo es calcular los valores óptimos de las variables manipuladas correspondientes de manera que el tiempo de transición sea mínimo. Esto también conduce a encontrar el material mínimo fuera de especificación durante dichos escenarios de transición entre grados. Como se mencionó en Flores et al. [93], más que la selección del tiempo de transición como una variable de decisión, hemos decidido calcular el tiempo de transición mínimo implícito como función de las condiciones de operación. Lo hemos hecho así porque cuando el tiempo de transición es incluido como una variable de decisión, ésta tiende a incrementar la complejidad del problema conduciendo a un problema de optimización más difícil de resolver. Como se explicó en la referencia [93], el valor óptimo del tiempo de transición es calculado en una forma iterativa. El lector es referido a [93] para mayores detalles acerca de este punto.

A causa de las fuertes no linealidades presentes en las reacciones cinéticas de polimerizaciones vivientes, y las interacciones del transporte de masa y energía, existe una alta probabilidad que el reactor tubular donde se realiza la polimerización pueda exhibir comportamiento altamente no lineal en la forma de multiplicidad de estados estaciona-

rios, multiplicidad de entrada, alta sensibilidad paramétrica, comportamiento caótico oscilatorio, etc [94]. La presencia de comportamiento no lineal puede resultar adversa para la operación adecuada de este tipo de reactores, porque esto puede hacer más complicado el control a lazo cerrado del proceso en cuestión. Debido a que las operaciones de transición entre grados pueden ir a regiones de operación no lineales, el cómputo de las transiciones dinámicas óptimas puede ser mucho más difícil de lograr. Esto es especialmente cierto si algunos de los puntos de operación resultan inestables a lazo abierto. En trabajos anteriores [50] se han discutido con detalle las razones del porque el enfoque usado para la resolución de problemas de transición entre grados óptima, es perfectamente apropiado para problemas de transiciones con características de comportamiento altamente no lineal y puntos de operación a lazo abierto inestables como este.

Para calcular las transiciones óptimas entre grados en una PRMN de estireno en reactores tubulares, fueron propuestos diferentes tipos de productos. La información referente de los casos analizados está resumida en la Tabla 5.1, donde la información acerca de los valores iniciales y finales de las variables manipuladas y algunos de los estados del sistema son mostrados. Debe notarse que los valores mostrados se refieren a valores a la salida del reactor. En todos los casos, se supuso que el sistema de reacción estaba inicialmente operando bajo condiciones de estado estacionario, y que la transición también terminaba en un punto de operación de estado estacionario. Iniciando desde el punto inicial, fue analizado el comportamiento de la transición de calidad óptima para diferentes productos de calidad hipotéticos. Aunque el estado estacionario inicial del reactor se comporta como una polimerización de radicales libres convencional se alcanzan conversiones mayores de monómero para las transiciones finales, polimerizaciones vivientes/controladas típicas (en casos A, B y C, se obtuvieron polidispersidades menores a 1.5). Los problemas de transición de calidad fueron resueltos en un proce-

sador Intel Centrino Duo, a 1.6 Ghz bajo el sistema operativo Windows. Después de algunos intentos, se encontró que 51 puntos fueron adecuados para la discretización espacial, mientras que 5 elementos finitos y 3 puntos de colocación interna fueron suficientes para la discretización del tiempo. Además, la aplicación tanto del procedimiento de discretización del espacio y del tiempo generó 19068 variables de decisión, y 19065 restricciones. Los tamaños del problema y el desempeño del optimizador se muestran en la Tabla 5.2. Como ya se mencionó, todas las trayectorias de transición siempre iniciaron desde las mismas condiciones de estado estacionario, y solamente tres de ellas terminaron alrededor de una región de mayor conversión de monómero.

Tabla 5.1: Casos analizados

Caso	Punto Inicial						
	Q_w	M_f	T_f	M	NO_E	T	T_j
A	1.1	8.7	403	7.48	4.18e-4	380.47	347.30
B	1.1	8.7	403	7.48	4.18e-4	380.47	347.30
C	1.1	8.7	403	7.48	4.18e-4	380.47	347.30
D	1.1	8.7	403	7.48	4.18e-4	380.47	347.30
E	1.1	8.7	403	7.48	4.18e-4	380.47	347.30
Caso	Punto Final						
A	0.935	8.7	403	7.15	1.43e-4	396.81	356.94
B	0.865	8.7	403	6.82	2.23e-5	411.47	361.52
C	1.1	8.7	404	6.95	6.32e-5	399.03	351.77
D	1.1	7.83	403	7.24	1.3e-3	359.76	340.16
E	1.1	7.134	403	6.73	1.8e-3	354.20	337.64

M , NO_E , M_f en mol/L; T , T_j , T_f en K y Q_w en L/s.

El problema de optimización indicado en el apéndice B fue resuelto usando el software matemático de modelamiento AMPL y el algoritmo IPOPT para problemas de optimización de gran escala resolviendo el problema de PNL. Este algoritmo sigue un enfoque de barrera logarítmica, donde las restricciones de frontera en la desigualdad 3.14 son remplazados por los términos barrera logarítmicos que son agregados a la

Tabla 5.2: Estadísticas del problema de transición de calidad. Tiempo de CPU en horas usando un Intel Centrino Duo corriendo a 1.6Ghz.

Caso	<i>iters</i>	tiempo CPU hrs
<i>A</i>	84	7.7127
<i>B</i>	67	5.0172
<i>C</i>	98	7.4226
<i>D</i>	44	3.4236
<i>E</i>	72	5.6986

función objetivo para dar

$$\min f(x) - \mu \left[\sum_{i=1}^n \ln(x^{(i)} - x_L^{(i)}) + \sum_{i=1}^n \ln(x_U^{(i)} - x^{(i)}) \right] \quad (5.1)$$

$$s.a. \quad c(x) = 0 \quad (5.2)$$

con un parámetro de barrera $\mu > 0$. Aquí, $x^{(i)}$ denota el i -ésimo componente del vector x . Debido a que la función objetivo de este problema de barrera llega a ser arbitrariamente grande como $x^{(i)}$ se aproxima a cualquiera de sus fronteras, una solución local $x_*(\mu)$ de este problema reside en el interior de este conjunto, i.e., $x_U > x_*(\mu) > x_L$. El grado de influencia de la barrera se determina por el tamaño de μ , y bajo ciertas condiciones, $x_*(\mu)$ converge a una solución local x_* del problema original 3.19-3.28 cuando $\mu \rightarrow 0$. Por consiguiente, una estrategia para encontrar el PNL original es resolver una secuencia de los problemas barrera 5.1 y 5.2 para reducir los parámetros de barrera μ_l , donde l es el contador para la secuencia de subproblemas. IPOPT sigue un enfoque primal-dual y aplica un método de Newton a las condiciones resultantes Karush-Kuhn-Tucker (KKT). Las primeras y segundas derivadas exactas para este método son proveídas automáticamente a través de la interfase AMPL.

Transición A. Para esta transición, el flujo del agua de enfriamiento fue tomado como variable manipulada (ver Figura 5.1). De esto, notamos que la trayectoria de

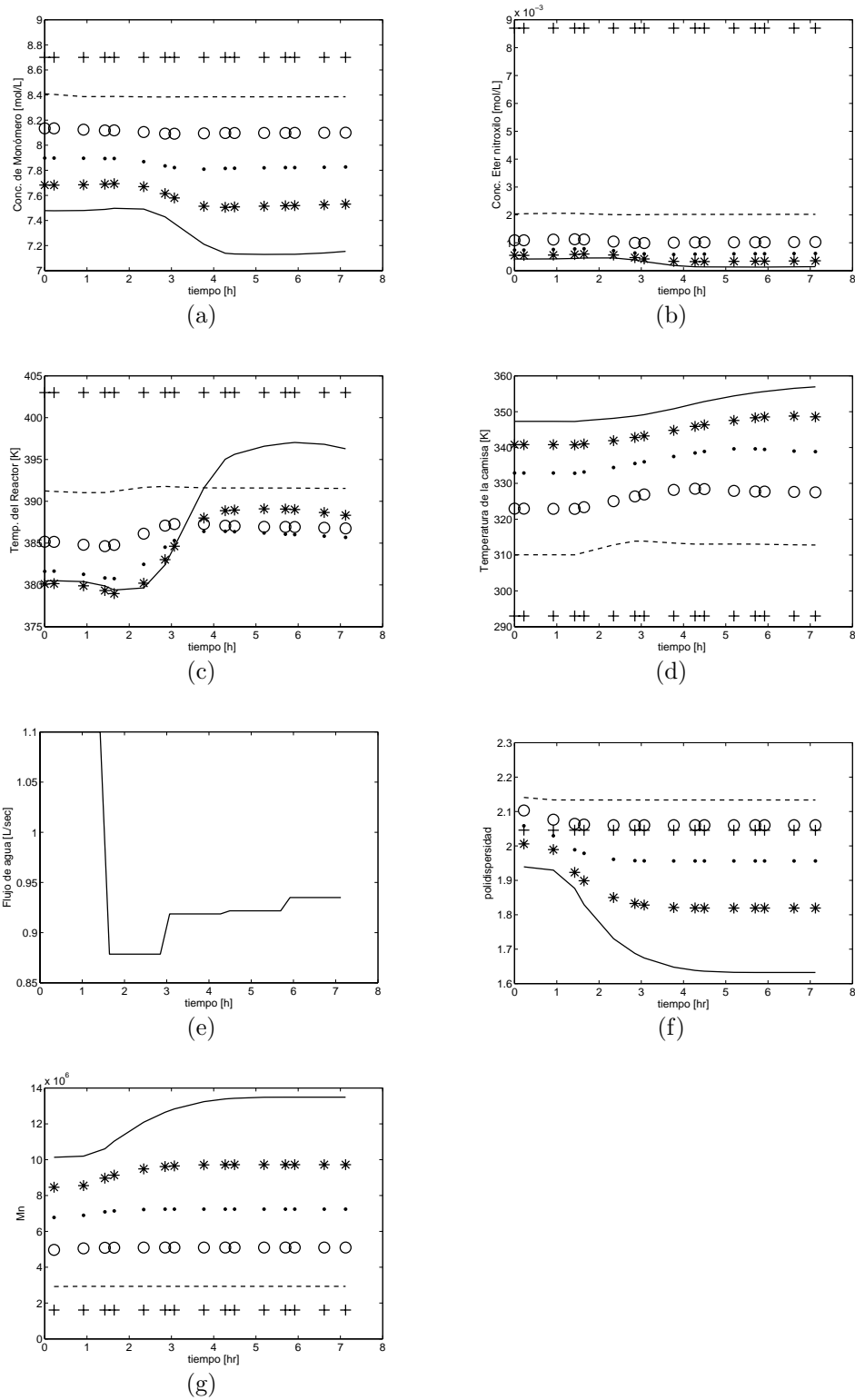


Figura 5.1: Caso A. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor, (d) Temperatura de la chaqueta, (e) Flujo del medio de enfriamiento, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la variable manipulada es flujo de agua. Conversión de monómero: 21.08 %. Los resultados están mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $^-N_p = 51$

transición dinámica óptima implica mantener constante el flujo de agua de enfriamiento casi por dos horas, entonces se reduce alrededor de veinte por ciento, seguido por ligeros incrementos hasta que el valor deseado se alcanza. El tiempo de transición es largo (alrededor de 7 horas) comparado con el tiempo de residencia del reactor. El comportamiento observado en casi todas las trayectorias de estado mostradas en la Figura 5.1, es lo que esperaríamos ver normalmente en un sistema de reacción de polimerización. A causa de la alta sensibilidad de conversión de monómero al incremento de temperatura, la concentración de monómero cae después de 140 minutos. La cantidad de calor liberado por el sistema de reacción de polimerización es suficiente para alcanzar la temperatura del reactor deseada. El exceso de calor se retira por el sistema de enfriamiento. Notese que, la temperatura del agua de enfriamiento debe quedar por debajo de los 100 °C límite físico superior, la formulación de optimización dinámica encuentra este límite superior. Para encontrar esta restricción, el flujo de agua de enfriamiento debe ser disminuido hasta 0.935 L/s. La conversión de monómero se incrementa hacia al final de la transición, terminando en un valor más alto que el inicial.

Un mejoramiento notable se observa en el perfil de polidispersidad, permaneciendo dentro de los límites permisibles para una polimerización de radicalica viviente. Así para el peso molecular una transición tenue es evidente, y confirmamos un excelente control.

Transición B. Aunque este problema de transición es similar al anterior, se impone una mayor conversión de monómero. El objetivo fue asegurar que el flujo de agua de enfriamiento, tomada como la única variable manipulada, fuera capaz de mantener un control aceptable. Como se esperaba, la trayectoria de la transición B no representó un problema computacional desde el punto de vista de convergencia en la optimización. En la Figura 5.2, se puede ver que la trayectoria dinámica sigue un patrón, similar al discutido previamente bajo el encabezado de la trayectoria A. Como se notó, la

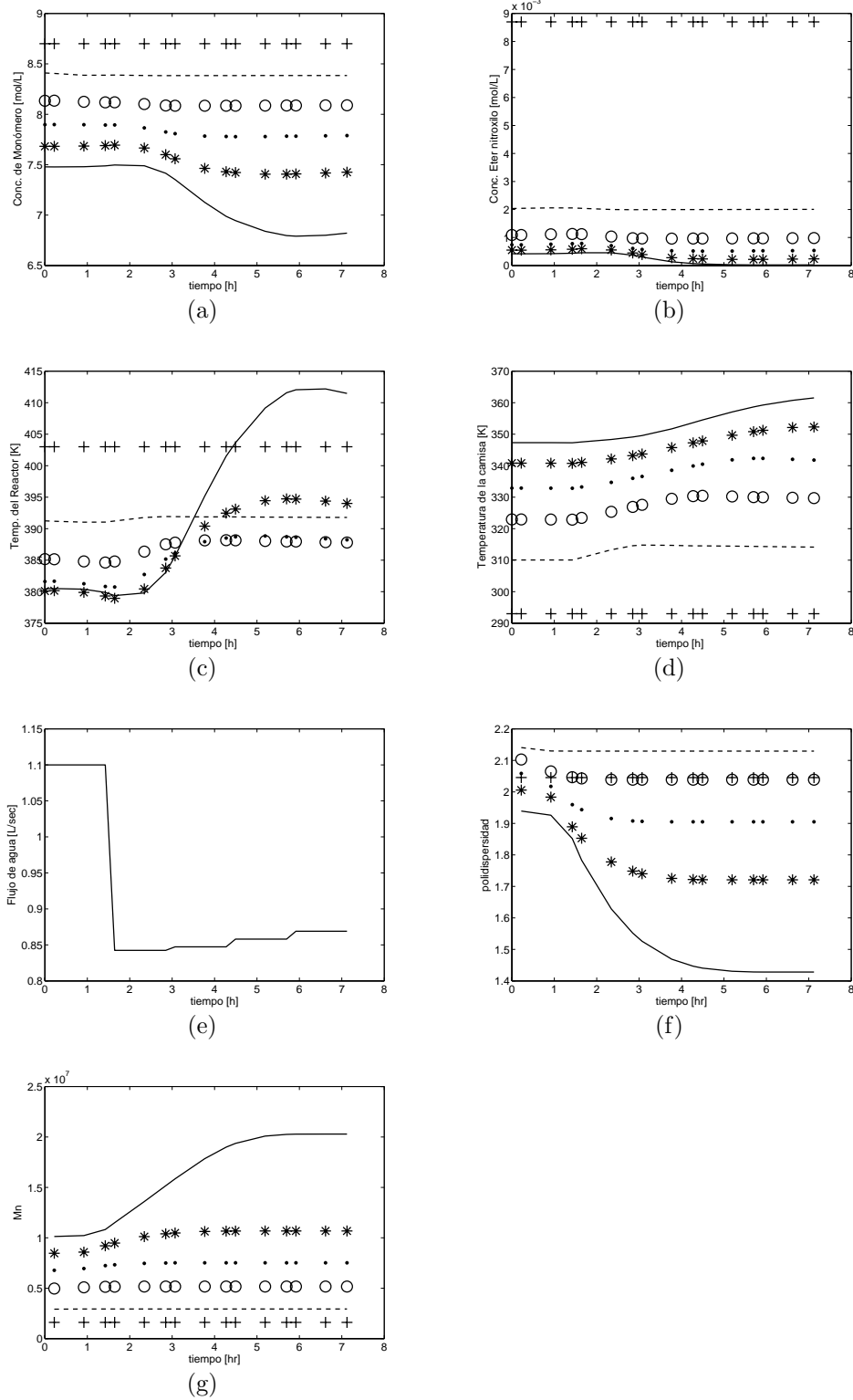


Figura 5.2: Caso B. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor, (d) Temperatura de la chaqueta, (e) Flujo del medio de enfriamiento, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la variable manipulada es el flujo de agua. Conversión de monómero: 25.36 %. Los resultados están mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^{\circ}N_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $^-N_p = 51$

temperatura en la salida del reactor excede la temperatura de alimentación. Esto es una evidencia de los problemas potenciales de control del uso del flujo de agua de enfriamiento como única variable de control. Si se mantiene el descenso del flujo, esto puede conducir a la aparición de una temperatura pico, y la presencia de condiciones no deseadas de reacción. Es ampliamente conocido que la presencia de puntos calientes es uno de los principales problemas para el apropiado control a lazo cerrado de reacciones altamente exotérmicas [95]. Es interesante notar que el perfil de temperatura del reactor interno, comienza cambiando principalmente desde la parte media hasta la salida del mismo. El incremento de la temperatura del reactor es más evidente en la parte final del reactor. También es interesante notar que buscar mayores conversiones parece demandar menor número de iteraciones y menor tiempo de CPU como se ve en la Tabla 5.2.

En este caso la polidispersidad y el peso molecular de nuevo se ven favorecidos por el incremento en la temperatura del reactor. El descenso en el flujo de agua de enfriamiento parece favorecer este efecto.

Transición C. Para esta transición la temperatura de alimentación fue tomada como la variable manipulada. La idea de usar diferentes variables manipuladas fue para confirmar las ventajas/dificultades de cada variable de control candidato durante los cálculos de optimización dinámica de la transición de calidad óptima. No aseguramos que la temperatura de alimentación deba ser considerada como la mejor variable manipulada para realizar el tipo de transición de calidad de producto tratada en este trabajo. Se observa en la Figura 5.3 que la mejor política de entrada es sólo un cambio tipo escalón desde el valor inicial al valor final. Sin embargo, el cambio requerido en el valor de la variable manipulada, no ocurre desde el comienzo de la transición. Sin los cálculos de la transición de calidad óptima, esto sería difícil de adivinar el instante para la aplicación de la señal de control. Como es visto en la Figura 5.3, el tiempo

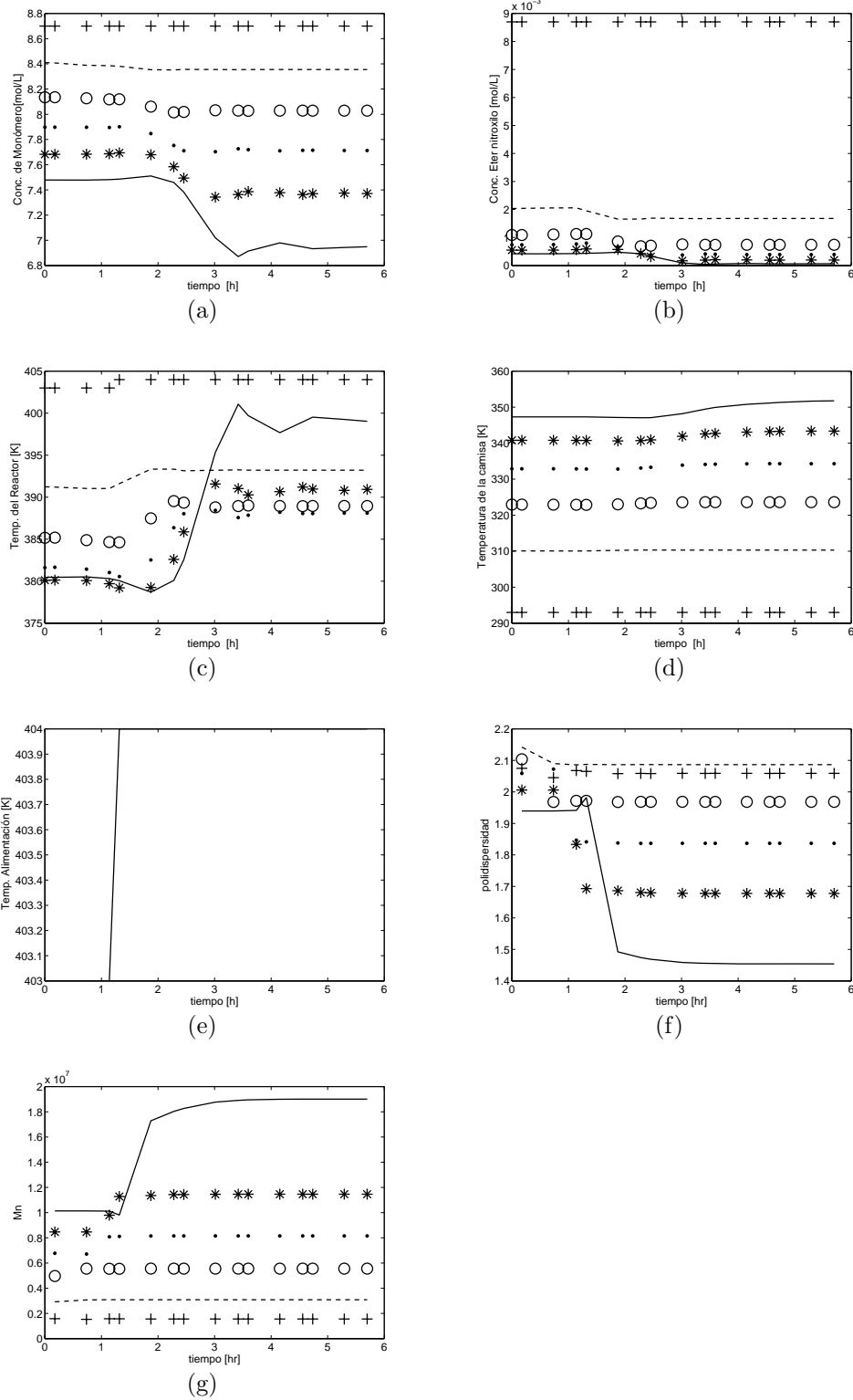


Figura 5.3: Caso C. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor, (d) Temperatura de la camisa, (e) Temperatura de alimentación, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la variable manipulada es la temperatura alimentada. Los resultados son presentados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^-N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $^-N_p = 51$

total de transición es alrededor de 6 horas. Se presenta un comportamiento similar al reportado para las transiciones A y B, se observa un periodo de retraso cercano a las 2 horas del comienzo de la transición requerida. Cuando este periodo de retraso termina, el reactor comienza a responder al efecto de la variable manipulada. El calor necesario para la temperatura observada se suministra por la reacción de polimerización altamente exotérmica. La concentración de polímero viviente es mucho menor en la PRMN que en la polimerización de radicales libres, la cual causa una más lenta velocidad de polimerización. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementa, la concentración total de radicales, aunque permanece baja comparada a la polimerización de radicales convencional, también se incrementa, debido al efecto combinado de la temperatura en las distintas reacciones que determinan la concentración de radical polimérico (tanto la velocidad de producción de radicales por la rápida descomposición y la auto-iniciación térmica, y la activación de radicales poliméricos, la deactivación y la transferencia de cadena a moléculas pequeñas, como se ilustra en la Eq. 2.13). Es por eso que nitroxidos a temperaturas elevadas actúan como mediadores en la polimerización. El enlace C-O es bastante débil para disociar reversiblemente a temperaturas mayores que 100 °C, para establecer el equilibrio activación-deactivación entre cadenas durmientes y activas. La transición de calidad tratada muestra la fuerte influencia que pequeños cambios en la temperatura de alimentación tiene sobre la temperatura del reactor. El desarrollo de gradientes de viscosidad a través del reactor puede conducir a inestabilidades hidrodinámicas tales como taponamiento y calor sin retirar por el sistema de enfriamiento que es menos uniforme debido a la combinación de altos calores de polimerización y un bajo coeficiente de calor en régimen laminar. Además en reactores tubulares con reacciones exotérmicas, existe un problema para controlar la temperatura a diámetros grandes. Sin un ajustado control de temperatura del reactor, cambios relativamente pequeños en la temperatura de alimentación puede afectar la operación del reactor.

Hemos observado que grandes cambios de temperatura de alimentación son difíciles de tratar, presentándose los puntos calientes. Un problema potencial adicional puede ser también apreciado en la Figura 5.3: aunque se observa un cambio grande de temperatura del reactor, el cambio correspondiente en la concentración del monómero es modesta. Si mantenemos el incremento de la temperatura de alimentación, eventualmente surgirán las condiciones de reactor fuera de control. Sin embargo, la conversión del monómero no se incrementará en la misma magnitud.

La polidispersidad y el peso molecular son altamente sensibles a cambios en la temperatura del reactor. Esto es principalmente observado en la sección final de la longitud del reactor; al inicio el comportamiento de los perfiles es estacionario.

En los casos A, B y C; la polidispersidad y la longitud de cadena fueron favorecidos porque el intercambio entre los radicales activos y las especies durmientes permiten el lento pero crecimiento simultáneo de todas las cadenas mientras manteniendo bastante bajo la concentración de radicales se minimiza la terminación. El iniciador debe descomponerse inmediatamente, o en un periodo muy corto de tiempo, así que todos los radicales de propagación crecen para el mismo intervalo de tiempo, por tanto los rendimientos de cadena polimérica son virtualmente de la misma longitud de cadena.

Transición D. En este caso la variable manipulada es la concentración alimentada de monómero. El tiempo total de transición es alrededor de 7 hrs., como se muestra en la Figura 5.4. La transición implica cambiar la concentración alimentada de monómero en un diez por ciento de su valor nominal. Como se observa de la Figura 5.4, existe también un periodo inicial de retraso. La propagación de monómero se detiene casi completamente durante este periodo de retraso, hasta que tanto la temperatura del reactor y de la camisa alcanzan sus valores finales, como efecto parcial de la acción de control. Cuando esto sucede, alrededor de los 140 minutos, la propagación se reinicia;

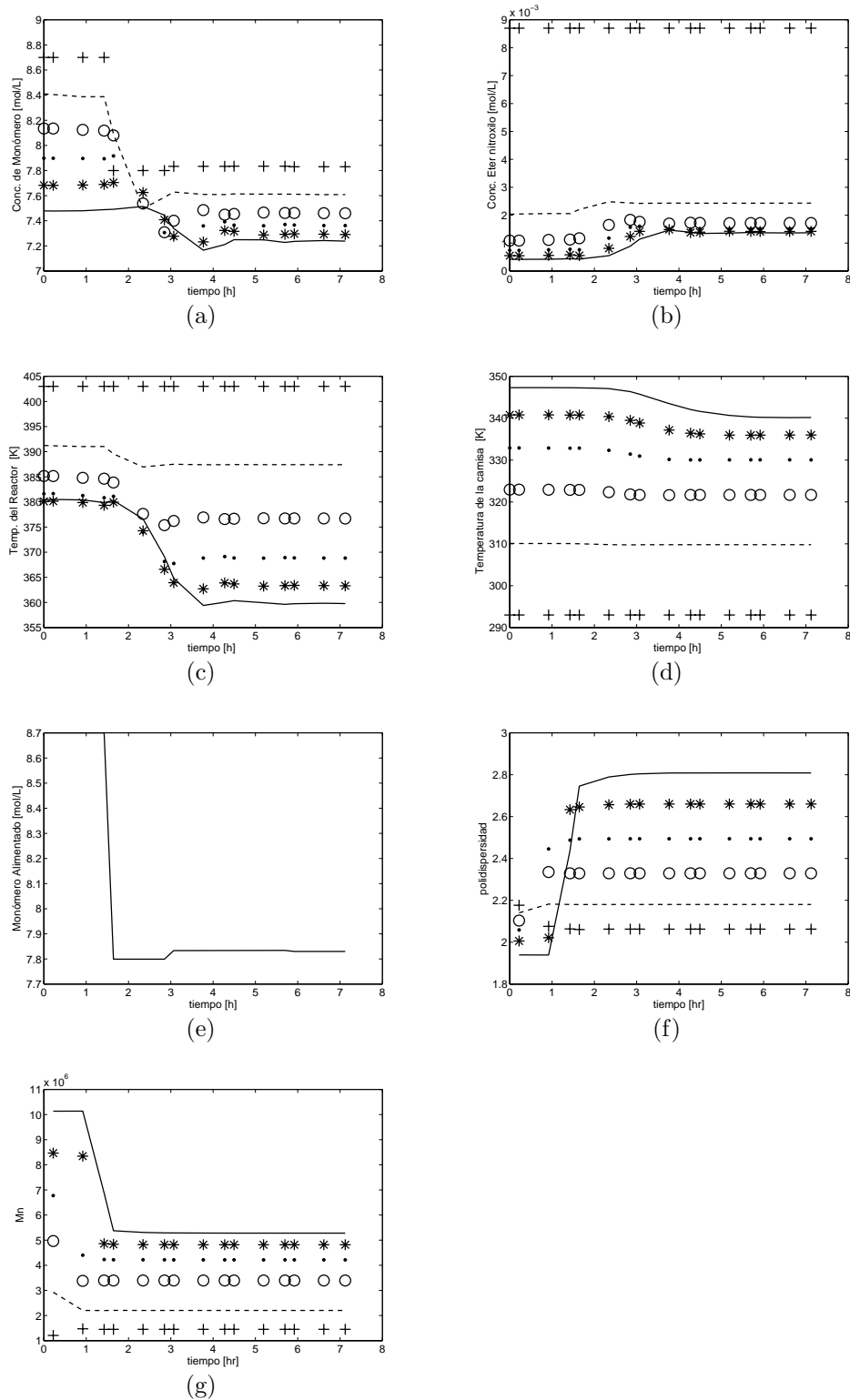


Figura 5.4: Caso D. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor, (d) Temperatura de la camisa, (e) Concentración alimentada de monómero, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la concentración de monómero es usada como variable manipulada. Conversión de monómero: 7.72%. Los resultados son mostrados en los siguientes puntos de discretización: $+N_p = 1$, $--N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $-N_p = 51$

esto es en parte lo que permite a la concentración de monómero alcanzar su valor final. No obstante, el valor de la temperatura del reactor permanece alrededor de los 90 °C, una razón más probable para la interrupción de la reacción de polimerización tiene que ver con la ausencia de radicales primarios, y un radical estable suministrado por el controlador eter nitroxilo.

Además, es evidente la pérdida de control en la estructura del polímero, expresada como alta polidispersidad y una reducción en el peso molecular. Si el proceso operara en ésta región, ya no sería controlado. Finalmente, alrededor de la cuarta hora de operación todos los estados llegan a sus valores de transición deseados. Los cálculos de transición de calidad óptima demuestran que si nuestro objetivo es alcanzar valores más grandes de conversión, entonces es probablemente seguro establecer que la concentración alimentada de monómero no deba ser usada para este propósito.

Transición E. En este caso, como en el caso D, la variable manipulada es también la concentración alimentada de monómero. Sin embargo, la conversión de monómero es diferente. En la Figura 5.5, son mostrados los perfiles óptimos en el tiempo de los estados y la variable manipulada. No se observaron dificultades computacionales para el cálculo de la trayectoria de transición óptima dinámica usando el enfoque de optimización dinámica simultáneo. En la Figura 5.5 se observó también que el comportamiento dinámico de los diferentes estados siguen patrones similares como en el caso D. Sin embargo, en este caso la variable manipulada tiene una interesante interacción con la concentración de eter nitroxilo. Así, aunque la concentración alimentada de monómero descende, el incremento en la concentración de radicales libres permiten el avance de la reacción de polimerización. El uso de concentraciones de monómero alimentado más bajos implicaría ciertamente usar solventes. Las correspondientes constantes de velocidad de transferencia a solvente serían necesarias si aquella reacción fuera importante. Sin

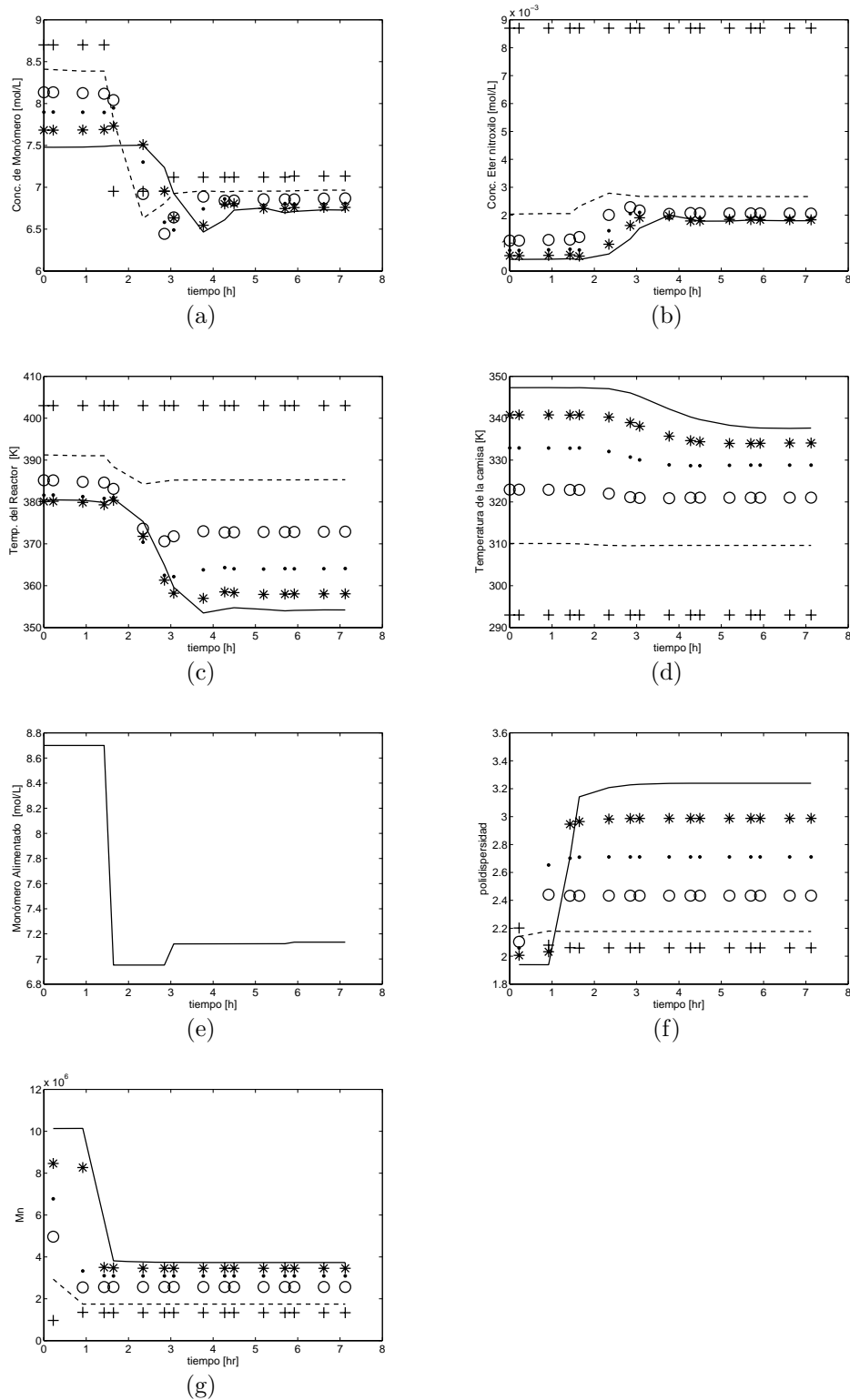


Figura 5.5: Caso E. Perfiles en el tiempo de: (a) Monómero, (b) Eter nitroxilo, (c) Temperatura del reactor, (d) Temperatura de la camisa, (e) Concentración alimentada de monómero, (f) Polidispersidad, (g) M_n , cuando la concentración de monómero es usada como variable manipulada. Conversión de monómero: 5.61%. Los resultados son mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^+N_p = 1$, $^{--}N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $^-N_p = 51$

embargo, en el caso de la polimerización de estireno usando solventes convencionales, esa reacción es usualmente despreciable. No obstante, si la reacción fuera importante para un solvente dado, los cálculos pudieran ser fácilmente repetidos, y el efecto analizado. Adicionalmente, es posible observar que entre todas las transiciones analizadas, ésta presenta los valores más bajos tanto en la temperatura del reactor y la temperatura de la camisa. Finalmente, el tiempo de CPU y el número de iteraciones se incrementa cuando una menor concentración alimentada de monómero se impone. A primera vista, los resultados obtenidos para la transición de calidad óptima tratada, parecen sugerir que, al no surgir puntos calientes cuando manipulamos la concentración alimentada de monómero, ésta variable puede ser un buen candidato para llegar a serlo. Sin embargo, aún cuando los puntos calientes se evitan, está claro que la productividad del reactor sería disminuida, porque pequeñas cantidades de monómero son transformadas hacia el polímero deseado. Además, altas polidispersidades y bajos pesos moleculares nuevamente fueron observados.

En todas las transiciones de calidad, existe un retraso inicial porque la velocidad del fluido es v_x , y esta se asumió constante, el tiempo es $\frac{L}{v_x}$ para cada elemento para traspasar la distancia requerida desde la entrada hasta la salida. Porque también el reactor se asumió perfectamente aislado, no existen pérdidas de calor, o algún otro cambio por esa razón. Así, cualquier cambio implementado en la entrada, será observado a la salida del tiempo requerido para recorrer la longitud completa del reactor.

5.2. Análisis y resultados de bifurcación

5.2.1. Metodología

Un típico análisis de bifurcación no lineal procede como sigue: se calcula la información de proceso suministrada en un punto de operación en estado estacionario. Se usan las técnicas de continuación de parámetros (orden cero, primer orden, y longitud de arco) y el análisis de eigenvalores (análisis de estabilidad lineal) para permitir explorar las regiones de parámetros de interés y los puntos de bifurcación locales sobre la rama de solución del estado estacionario [96]. En este trabajo los resultados fueron obtenidos usando AUTO, un software desarrollado por Doedel [97], el cual permite generar los diagramas de continuación, así como también la información de eigenvalores para cada uno de los estados. Entre otras de sus capacidades, AUTO genera diagramas de bifurcación para uno o dos parámetros para los sistemas de ecuaciones no lineales en estado estacionario.

Para realizar un análisis de bifurcación sobre un sistema de parámetros distribuidos, es necesaria una transformación apropiada (o discretización) de las coordenadas espaciales. Se requiere la discretización porque AUTO trata solamente con sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. El procedimiento de discretización presenta algunas características que requieren atención cuidadosa. El método de líneas fue usado para la discretización espacial, así el sistema de EDP se convirtió en un sistema de EDO. Para este propósito, puede ser usada una diferencia de cuarto orden hacia adelante para aproximar el término difusivo, y para aproximar el término de convección una diferencia de cuarto orden.

Se abordan los efectos del flujo de enfriamiento, la temperatura de alimentación, la temperatura del agua de enfriamiento, la concentración alimentada de monómero, el

flujo alimentado de monómero, el diámetro y el coeficiente global de transferencia de calor.

El disparo térmico en la polimerización de radicales libres puede ocurrir cuando existe un repentino incremento en la temperatura del reactor, causado por grandes cantidades de calor liberado de las reacciones exotérmicas. Si las facilidades de retiro de calor no son adecuadas, pueden ocurrir incrementos súbitos en la temperatura del reactor, los cuales pueden causar explosiones en ciertos casos. Algunas de las variables manipuladas seleccionadas en este trabajo como: el flujo de enfriamiento, la temperatura de alimentación, la temperatura del agua de enfriamiento, la concentración alimentada de monómero, el flujo de monómero alimentado, el diámetro del reactor, y el coeficiente global de transferencia de calor son propensos a causar efectos de disparo térmico.

En esta sección, analizaremos el efecto de algunas variables manipuladas y variables de proceso sobre el patrón de comportamiento del reactor no lineal. La idea es enfatizar algunos problemas potenciales de operabilidad o condiciones de diseño que puedan conducir a problemas de control. Cuando tal comportamiento potencial no lineal adverso se detecta a través del análisis de bifurcación no lineal, se proponen sugerencias para remover tales efectos adversos, y asegurar que el proceso se comporta en la forma planeada, o al menos suavizar tales efectos. Antes de presentar los resultados de bifurcación, debemos remarcar el impacto del modelo de discretización en los patrones de comportamiento no lineal. El tamaño y el tipo de discretización deben ser adecuados para obtener resultados representativos del modelo de reactor tubular tratado. Procedimientos pobres en la discretización pueden producir resultados que no ajustan el comportamiento del sistema abordado. Después de algunos intentos, encontramos que 51 puntos fueron adecuados para la discretización espacial de los casos de estudio planteados en este trabajo. La aplicación del procedimiento de discretización espacial produce un conjunto total de 969 variables estado.

5.2.2. Diagramas de continuación

Concentración alimentada de monómero. La Figura 5.6 muestra los diagramas de continuación para la temperatura del reactor, temperatura de la camisa, polidispersidad, conversión de monómero, peso molecular promedio en peso y peso molecular promedio en número usando la concentración de alimentación de monómero como parámetro de continuación. El efecto de este parámetro sobre la temperatura del reactor es clara para las concentraciones superiores a 8 mol/L. Esto se observó en la salida del reactor donde la temperatura es superior a 500 K (ver la línea continua en la Figura 5.6). Este incremento en la temperatura es causado por la mayor velocidad de polimerización obtenida a mayores concentraciones de monómero. En otras palabras, se incrementa la cantidad de calor de reacción liberado. En la práctica no podemos exceder las concentraciones de monómero más allá de 8.7 M, y esto nos da una idea de la carga térmica que pudiera generarse, conduciendo a problemas potenciales de operabilidad. El uso de concentraciones bajas en la alimentación de monómero implicaría el uso de solventes. Las correspondientes constantes de velocidad de transferencia a solvente serían necesarias si la reacción fuera importante. Sin embargo, en el caso de la polimerización de estireno usando solventes convencionales, esa reacción es despreciable. No obstante, si la reacción fuera importante para un solvente dado, los cálculos pueden ser fácilmente repetidos, y analizar el efecto. Por otro lado, aunque las concentraciones mayores a 8.7 M no son posibles de alcanzar en la práctica, concentraciones ligeramente mayores (9 mol/l como límite superior) se han incluido para dar una idea del comportamiento no lineal del sistema.

En la Figura 5.6(c) se observa el efecto de la concentración alimentada de monómero sobre la polidispersidad del polímero. A los 12 metros de la longitud del reactor ($N_p = 31$) la polidispersidad es menor a 2.6. En la medida que avanzamos en la longitud del

reactor, un incremento repentino ocurre para las concentraciones mayores a 4 mol/L, alcanzando un valor máximo en la polidispersidad cerca de los 6 mol/L. Después, se observa un descenso en la polidispersidad para concentraciones de monómero mayores a 6 mol/L. Así, si operamos alrededor de la región de 6 mol/L de concentración de monómero, el proceso no puede ser considerado como polimerización controlada. Se observa que las altas conversiones de monómero requieren de concentraciones alrededor de 9 mol/L, lo cual es difícil o infactible de alcanzar dado el rango de temperaturas experimentadas por el proceso. Desde un punto de vista operacional, pequeñas concentraciones alimentadas de monómero no son deseables debido a que la conversión es bastante despreciable. Por otra parte, la magnitud de la temperatura caliente en el reactor debe ser delimitada dentro de límites específicos porque esto pudiera afectar seriamente la seguridad y desempeño del mismo.

Flujo de enfriamiento. Cuando el parámetro de continuación es el flujo de enfriamiento (Figura 5.7), se observó que la temperatura del reactor es predecible. Mientras se incrementa el flujo de enfriamiento, la temperatura del reactor se reduce. Por el contrario, si el flujo se disminuye, la temperatura del reactor se incrementa sustancialmente. Se observa este comportamiento sobre distintos puntos a lo largo de la longitud del reactor, particularmente a la salida del mismo. Este comportamiento se observa también para la temperatura de la camisa. Para el diseño del reactor presentado, se encontró un mínimo flujo de enfriamiento alrededor de 0.894 L/s. Se observa claramente en la Figura 5.7(c) que incrementar los flujos de enfriamiento tiene un efecto adverso sobre la polidispersidad. Finalmente, se encontró que valores de flujo de enfriamiento cercanos al valor nominal de 1.1 L/s conducen a un máximo de conversión de monómero. En suma, el flujo de enfriamiento debe ser mantenido tan cerca como sea posible del punto nominal de operación. Una región segura de operación con polidispersidad menor a 1.5

puede ser posible de 0.969 L/s hasta 0.894 L/s mejorando el diseño inicial; por otro lado, reducir por debajo del límite inferior aparecería una región de operación peligrosa.

Temperatura de alimentación. Se observa alta sensibilidad de la temperatura del reactor a lo largo del reactor en la Figura 5.8 cuando se usa la temperatura de alimentación como parámetro de continuación. Se observó que dentro del intervalo de temperatura de alimentación 400-404 K, la temperatura del reactor a la salida se incrementa exponencialmente. Para los puntos localizados antes de la salida del reactor, el crecimiento de la temperatura se suavizó. Una similar tendencia es apreciada para la temperatura de la camisa. Se observa un fuerte efecto de la temperatura de alimentación sobre la polidispersidad en la Figura 5.8(c). Valores pequeños de polidispersidad indican que la temperatura de alimentación debe ser tan grande como sea posible. Alcanzar valores altos de conversión de monómero también requiere temperaturas altas de alimentación. Sin embargo, también se observó en las Figuras 5.8(a) y (b) que permitir a la temperatura de alimentación alcanzar valores altos, puede conducir a problemas de disparo térmico. De los diagramas de comportamiento no lineal es interesante notar que la polidispersidad mejora (decrece) cuando la conversión de monómero se incrementa. Existen distintas razones por las que no debe operarse alrededor de la región alta de temperatura de alimentación: muy altas temperaturas a la salida del reactor violan la restricción del cambio de fase del agua de enfriamiento. Esto provee la motivación para desarrollar un límite práctico del disparo térmico para la PRMN de estireno en un reactor tubular. Un punto de operación segura con 1.24 de índice de polidispersidad puede ser logrado con 404 K mejorando el diseño inicial, excediendo este punto aparecerá una región de operación peligrosa.

Temperatura de camisa alimentada. La Figura 5.9 muestra el efecto de usar la temperatura de camisa alimentada como parámetro de continuación sobre las condiciones de operación del proceso a lo largo de la longitud del reactor. Se observó que pequeños cambios en el parámetro de continuación tiene importantes efectos sobre el desempeño del reactor. Los más notables cambios ocurren a la salida del reactor. Una vez más, en aplicaciones prácticas, es deseable evitar ésta región de operación por razones de seguridad. La polidispersidad es afectada negativamente cuando la temperatura de la camisa en la corriente de entrada se reduce por debajo de su valor nominal (293 K). Por otro lado, un pequeño incremento en el parámetro de continuación mejora el comportamiento de la polidispersidad.

Se observan valores pequeños de conversión de monómero cuando se decrece la temperatura de la camisa alimentada por debajo de su valor de diseño nominal. Un punto de operación seguro con polidispersidad menor a 1.3 puede ser posible alcanzando 297.4 K en la temperatura de camisa alimentada mejorando el diseño inicial, ir más allá de este punto aparecerá una región de operación peligrosa.

Flujo de monómero alimentado. La Figura 5.10 muestra el comportamiento no lineal del reactor cuando se usa el flujo de monómero alimentado como parámetro de continuación. Se observa en la Figura 5.10(a) que incrementar la magnitud de la variable manipulada causa un incremento en la temperatura del reactor, la cual es esperada debido a la gran magnitud liberada del calor de reacción. Un efecto similar se observa con la temperatura de la camisa. Sin embargo, para los mismos puntos de discretización a lo largo del reactor, la temperatura del reactor resulta ser más uniforme, cuando se compara a la temperatura de la camisa. Es interesante notar que ésta vez el disparo térmico no se observó. Es también interesante notar la alta sensibilidad de la polidispersidad en los valores de flujo de monómero alimentado por debajo del punto nominal

de diseño. Las polidispersidades cercanas a 1 son observadas para flujos de monómero en una región muy estrecha alrededor del límite inferior, pero las polidispersidades cercanas a 6.1 se presentan para flujos alrededor de 0.35 L/s. Esta región se comporta como la polimerización por radicales libres. Las especies durmientes son estables a bajas temperaturas y el grupo nitroxido se comporta como un inhibidor. Estos patrones de comportamiento ocurren en la zona de estados estacionarios inestables (el valor más bajo hasta el valor de 1.28441 L/s). Para flujos de monómero más grandes que su valor nominal la polidispersidad es cercana a 2. Se observó en la Figura 5.10(d) que para valores bajos de flujo de monómero se alcanzan grandes conversiones de monómero. Esto se obtiene a expensas de la productividad del reactor. Para valores más grandes de flujo de monómero, se consiguen conversiones de monómero del 16 %. Estos resultados pueden ser inexactos. Debe tenerse en cuenta que no se usó una correlación para el efecto gel para nuestro caso; así, algunos errores pueden ser esperados en los resultados de la región de alta conversión. Además, está claro que la presencia de un punto de bifurcación de Hopf encontrado en esta región trae problemas de operabilidad. El surgimiento de una región de operación oscilatoria condujo a mayores conversiones en el monómero.

Diámetro. El propósito de este caso de estudio fue para analizar el efecto de una variable de diseño, el diámetro del reactor, en el patrón de comportamiento no lineal del reactor. Se observa una temperatura del reactor mínima en la Figura 5.11 cuando se acerca a un diámetro de 60 cm. Son observados efectos pronunciados sobre el comportamiento del reactor para diámetros mayores. De hecho, esta vez el comportamiento de disparo térmico se observa claramente. Este comportamiento puede ser causado por un pobre enfriamiento. Los resultados del análisis no lineal son una herramienta útil para evitar problemas potenciales de operación de disparo térmico. Características pobres

de enfriamiento pueden ser removidas usando un fluido de enfriamiento diferente, o incrementando el flujo del fluido de enfriamiento. El efecto de cambio en el diámetro del reactor sobre la polidispersidad es menos pronunciado, comparado a los parámetros de continuación analizados anteriormente. No obstante, como se vió en la Figura 5.11(c), tan pronto nos alejamos del valor nominal del diámetro, las características de la polimerización viviente son menos notorias. Finalmente, se observó que pequeños diámetros conducen a bajas conversiones de monómero. Un punto de operación segura con índice de polidispersidad menor a 1.3 puede ser posible si nos acercamos a 83.4 cm en el diámetro mejorando así el diseño inicial, exceder este punto trae la aparición de una región peligrosa.

Coefficiente global de transferencia de calor. Debido al ensuciamiento en el reactor, fuertes variaciones son esperadas en el coeficiente de transferencia de calor durante la operación industrial del reactor de polimerización. Esta es la razón porque decidimos mostrar un caso de estudio usando el coeficiente de transferencia de calor como parámetro de continuación. Un descenso en la temperatura del reactor se puede observar en la Figura 5.12 debido al mejoramiento de las características de la transferencia de calor. Por otro lado, pequeños valores del coeficiente de transferencia de calor pueden ser un indicativo de la capacidad reducida para el retiro del calor, el cual puede producir problemas potenciales de disparo térmico. Debe ser remarcada la pequeña sensibilidad de la temperatura de la camisa a las variaciones del coeficiente de transferencia de calor. Tales variaciones pueden ser despreciables, dando largos retrasos del fluido de enfriamiento. También se observó que la polidispersidad es más pequeña cuando la operación del reactor toma lugar en la más baja región (punto inestable de operación) de este parámetro de continuación. Este comportamiento es diferente cuando la operación toma lugar en la región más cercana al límite superior del parámetro de continuación.

Una conversión de monómero cercana a 50% fue encontrada para valores bajos del parámetro de continuación. Claro, esto es debido a grandes valores de temperatura. Un punto de operación segura con polidispersidad menor a 1.3 puede ser posible con un valor de $75.849 \frac{J}{m^2sK}$ en el coeficiente global de transferencia de calor; por otro lado, cuando este valor se reduce una región de operación peligrosa aparecerá.

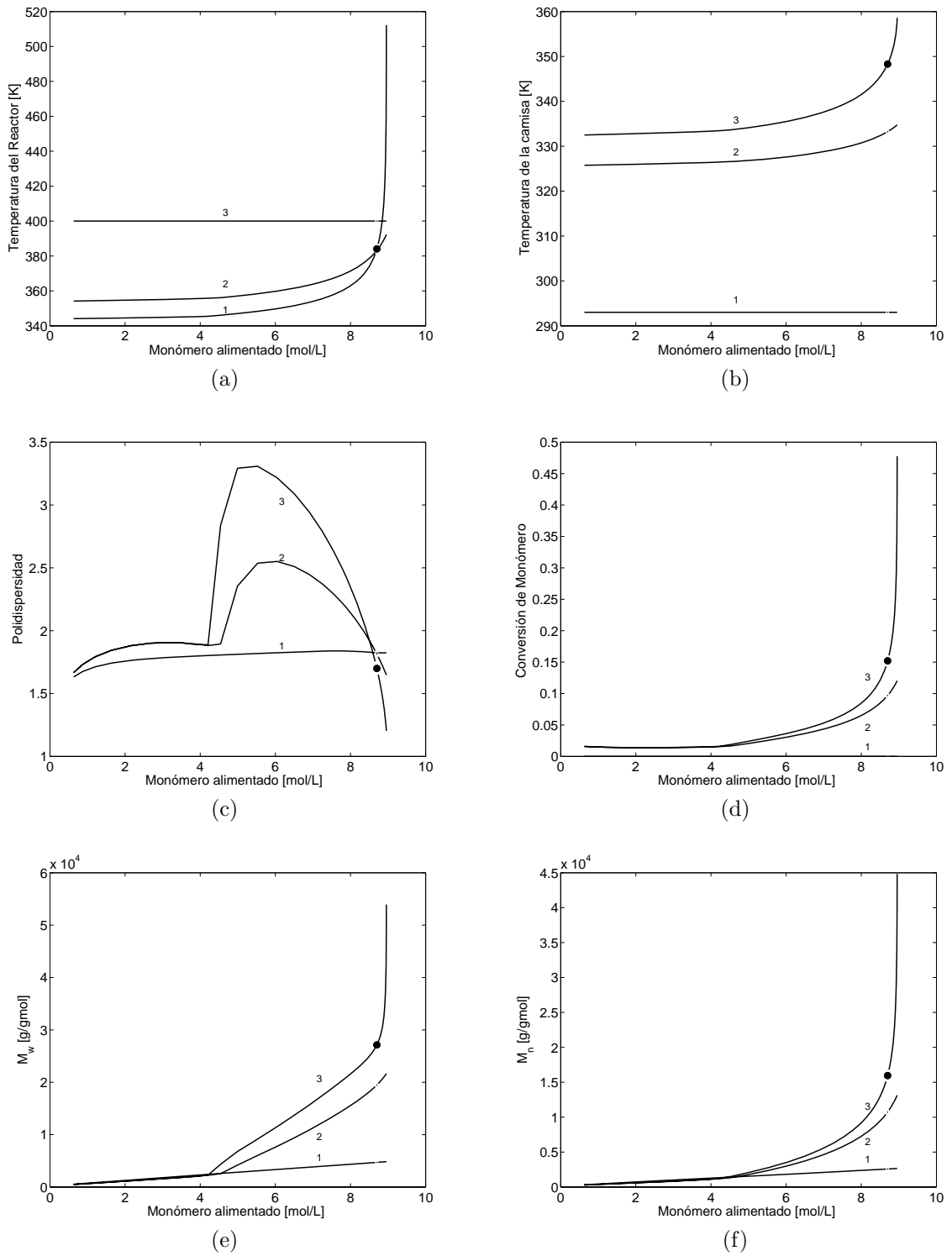


Figura 5.6: Diagramas con adición de monómero como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de enfriamiento, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . ● Punto Nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables

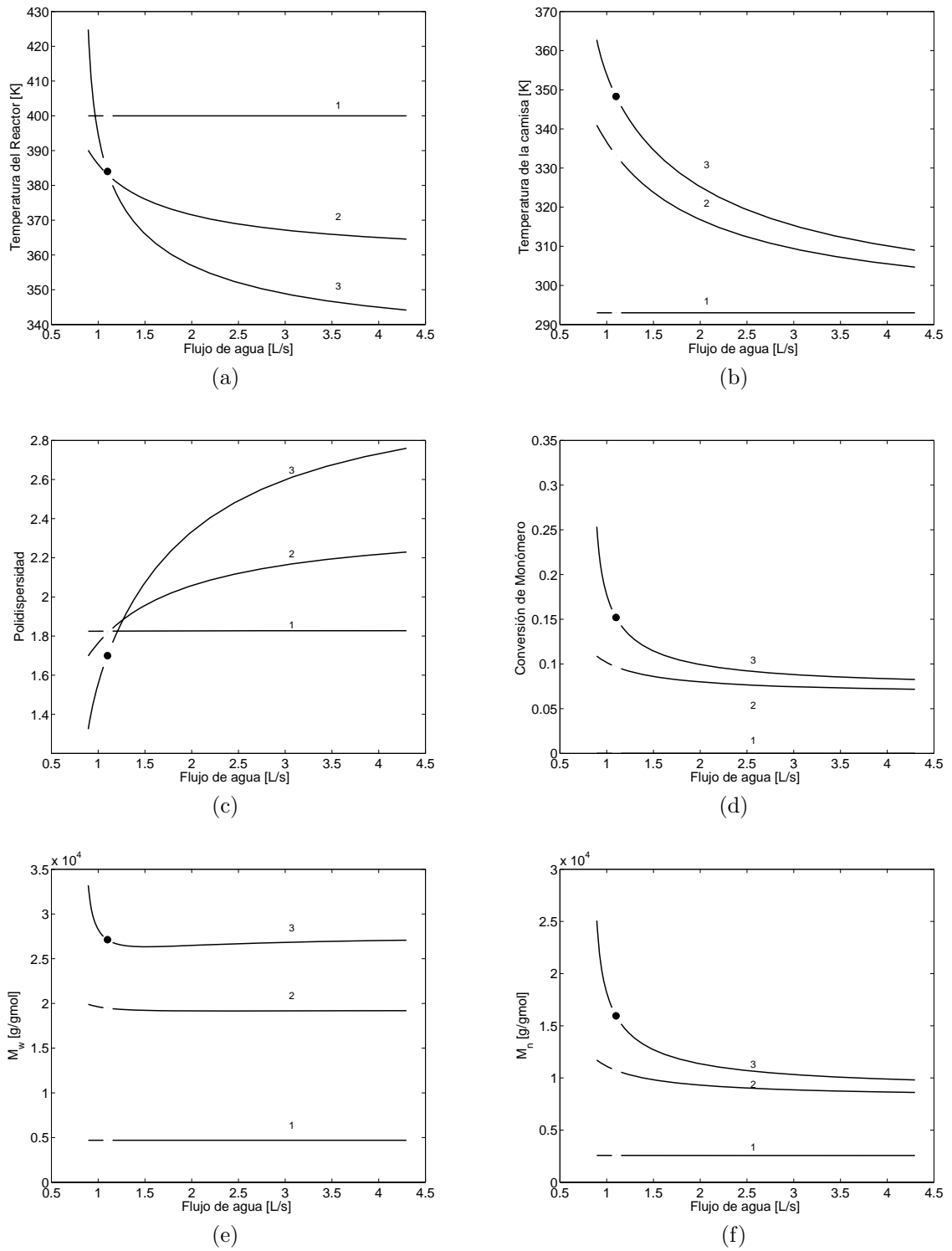


Figura 5.7: Diagramas con flujo de enfriamiento: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables

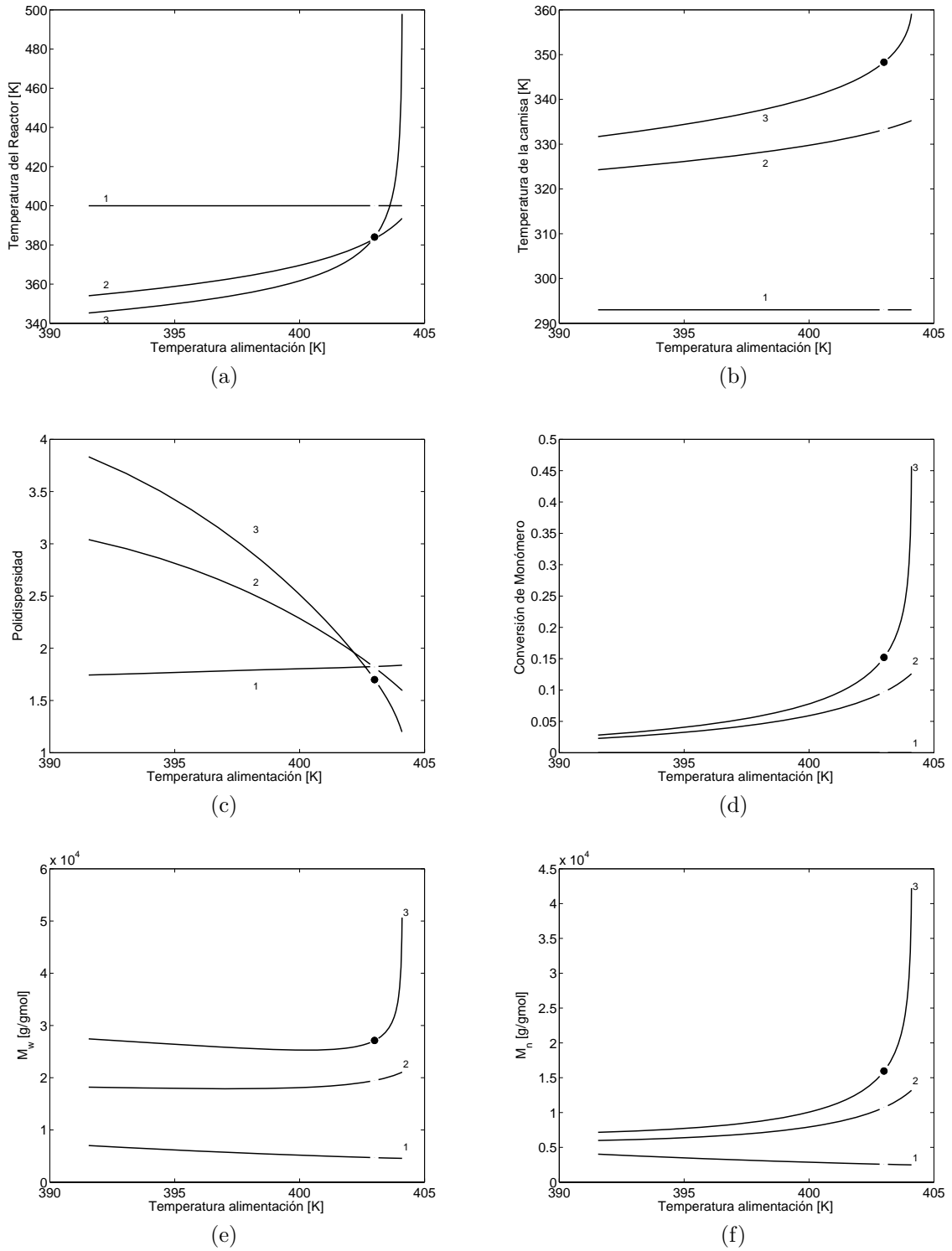


Figura 5.8: Diagramas con temperatura de alimentación como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables

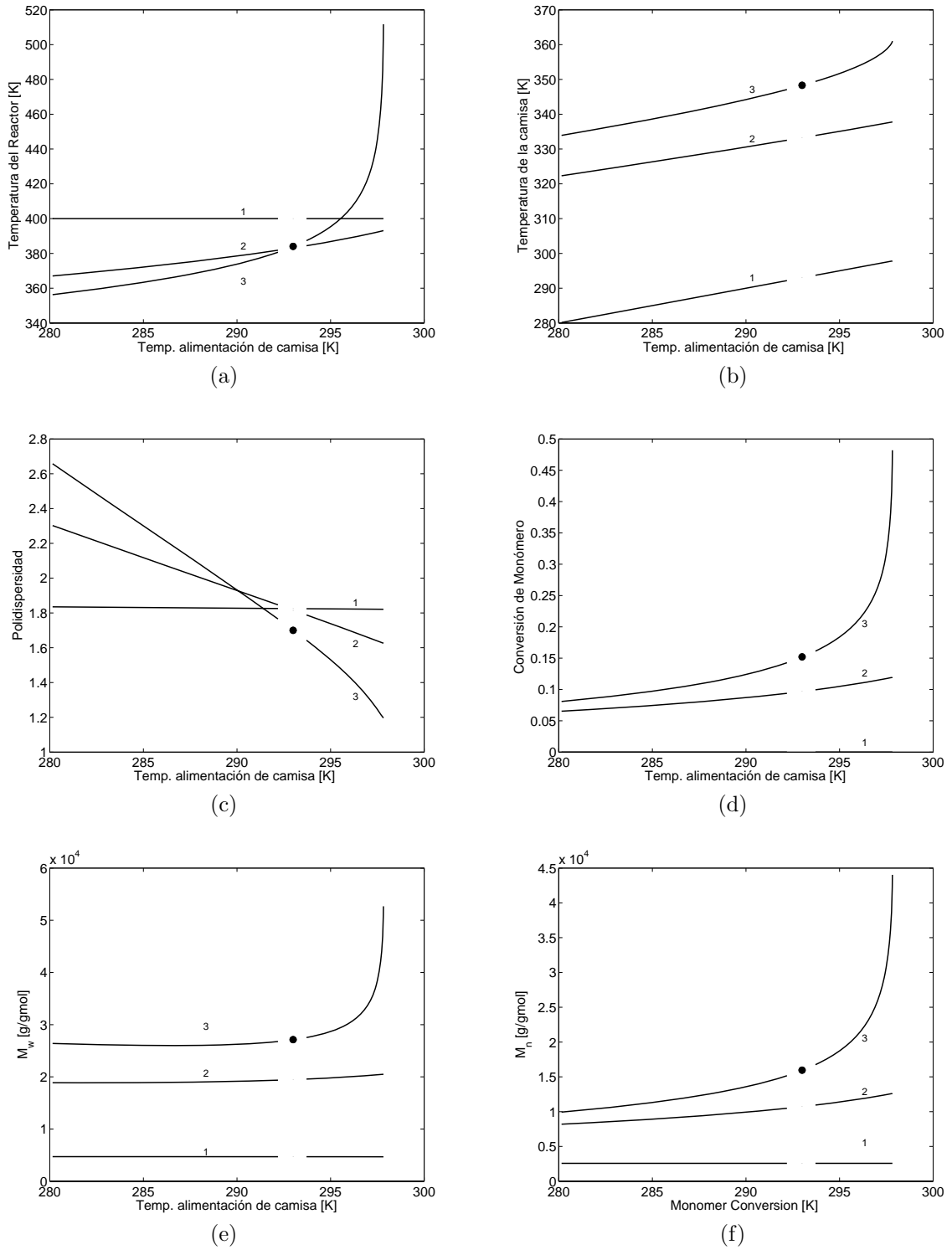


Figura 5.9: Diagramas con Temperatura de camisa alimentada como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de camisa, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables

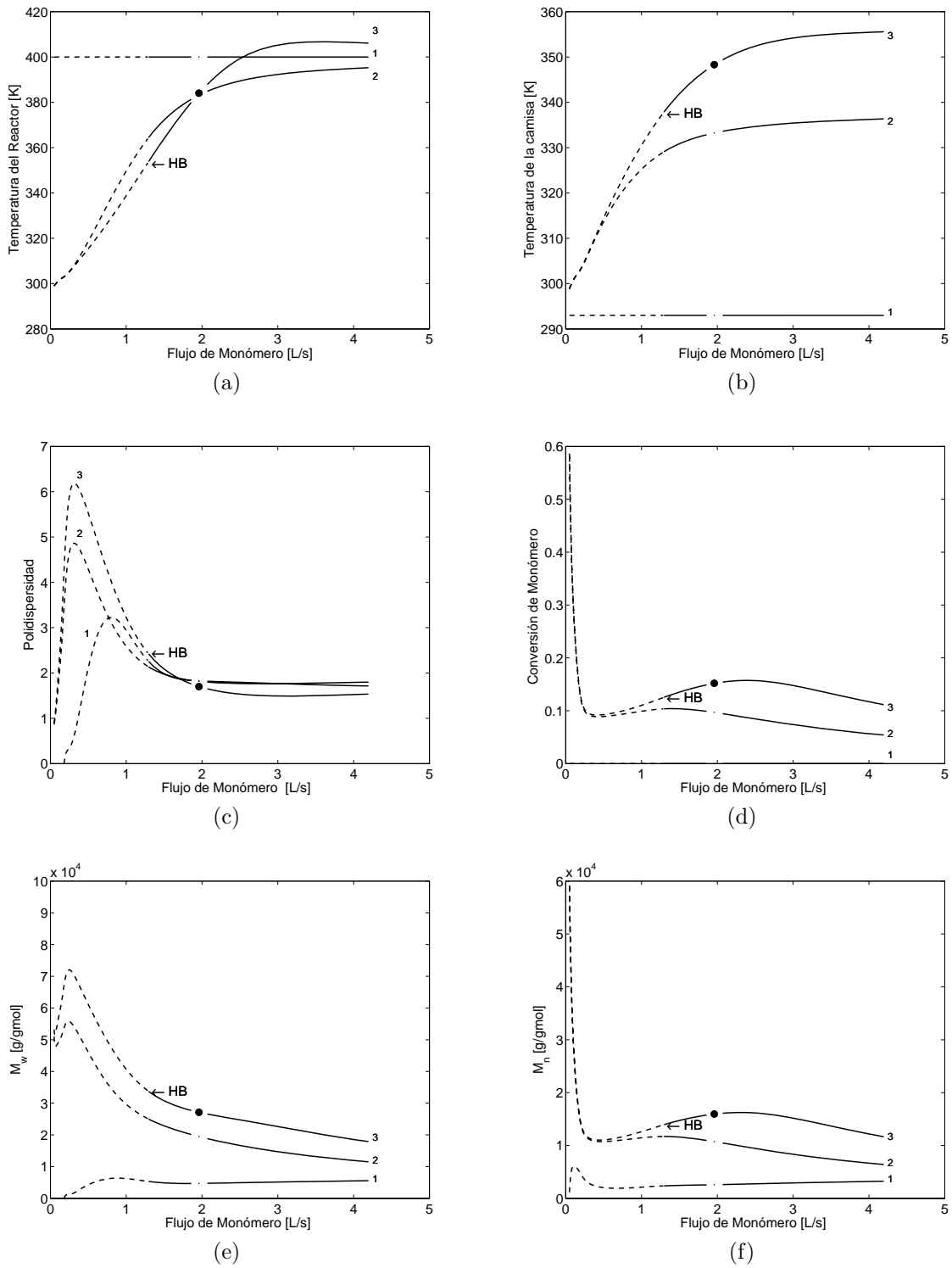


Figura 5.10: Diagramas con flujo de monómero alimentado como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización : $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. -- Estados Inestables - Estados Estables

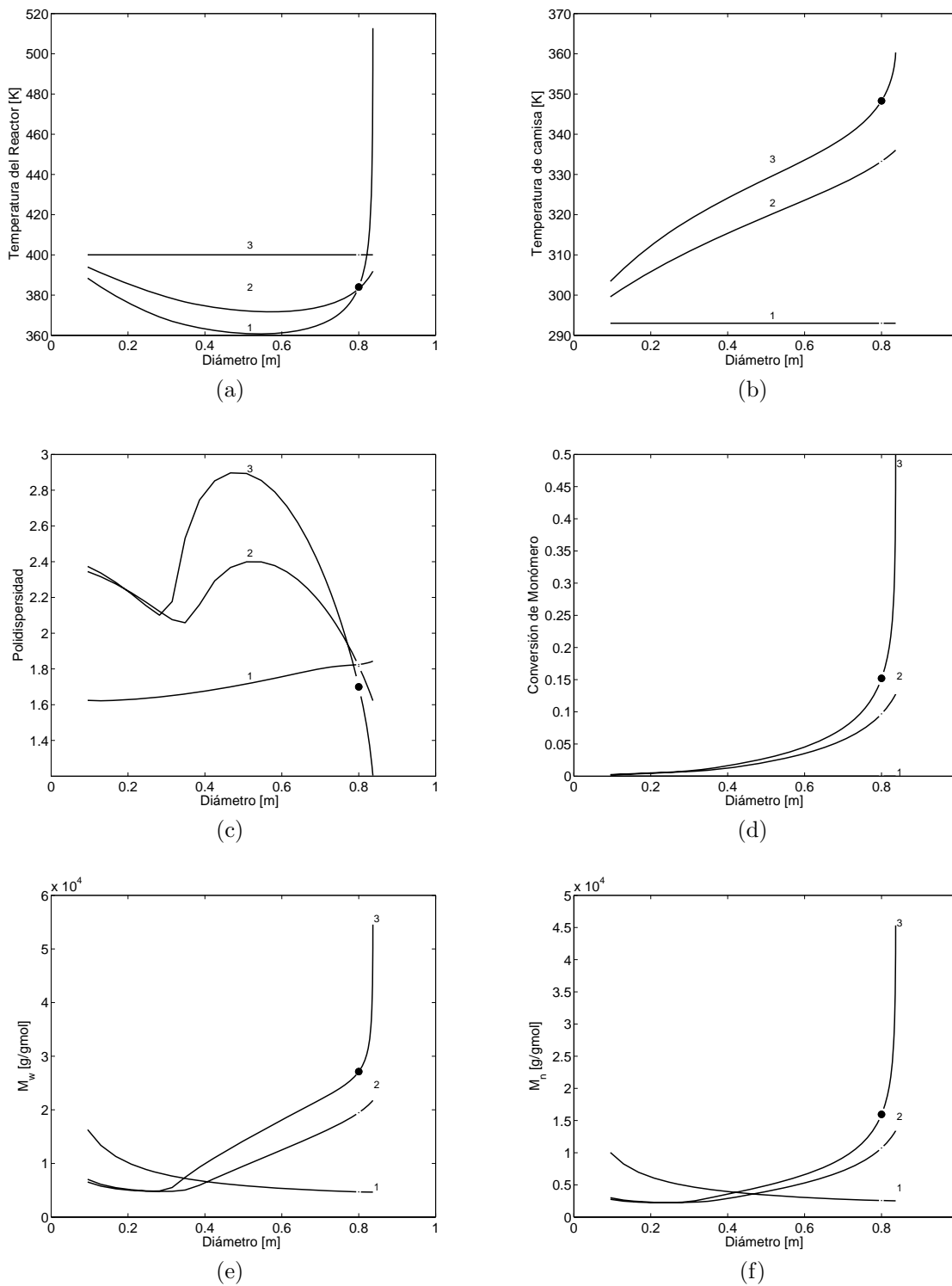


Figura 5.11: Diagramas con el diámetro como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. - - Estados Inestables - Estados Estables

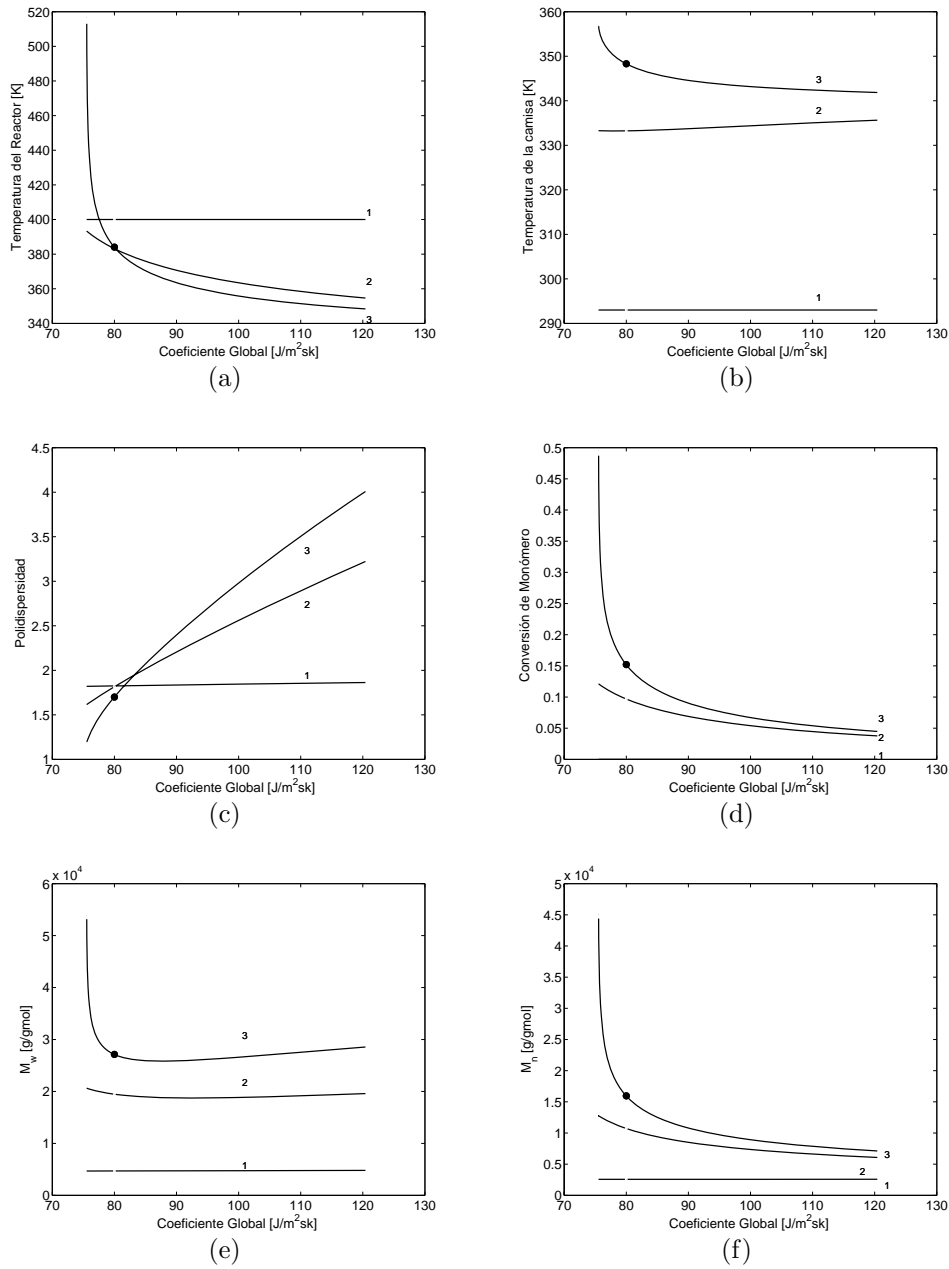


Figura 5.12: Diagramas con coeficiente global de transferencia de calor como parámetro de continuación: (a) Temperatura del reactor, (b) Temperatura de la camisa, (c) Polidispersidad, (d) Conversión de monómero, (e) M_w , (f) M_n . • Punto nominal de operación. Resultados mostrados en los siguientes puntos de discretización: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. - - Estados Inestables - Estados Estables

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6.1. Contribuciones y sumario de tesis

El propósito de este trabajo fue investigar el efecto de las variables manipuladas potenciales, tales como temperatura del reactor y de la camisa; adición de monómero y flujo de agua de enfriamiento, sobre el desempeño de la PRMN de estireno en un reactor tubular, durante las operaciones de transición de calidad entre productos. El problema se representa por un sistema de EDP altamente no lineal, el cual fue discretizado espacialmente usando el MOL. El sistema resultante es un sistema EDA el cual es entonces discretizado temporalmente usando colocación sobre elementos finitos. Usando la formulación de optimización dinámica fue posible calcular eficientemente todas las trayectorias de transición óptimas requeridas.

Aplicando la metodología de optimización usada en este trabajo, se encontró que para conversiones similares de monómero, el uso de la concentración alimentada de monómero como variable manipulada conduce a un problema de optimización más fácil de resolver, en comparación al caso donde la variable manipulada es el flujo del agua de enfriamiento. Por un lado, los perfiles de temperatura del reactor y la temperatura de la camisa descendieron cuando la concentración alimentada de monómero fue usada como variable manipulada. Por otro lado, ambas se incrementaron cuando el flujo de

agua de enfriamiento fue la variable manipulada. Si sólo una variable manipulada se usa, entonces los resultados indican que ya sea la temperatura de alimentación o el flujo de agua de enfriamiento, pueden ser buenos candidatos para llegar a ser variables manipuladas. Además, usando tales variables no disminuye la productividad del reactor. Sin embargo, un control estrecho debe ser implementado para evitar condiciones de disparo en el reactor.

La solución del problema de optimización dinámica conduce a perfiles óptimos de estado y de las variables manipuladas. El uso de algoritmos eficientes de programación no lineal a gran escala es fundamental para la solución de los problemas asociados. La mayor carga computacional es debida a la no linealidad inmersa en el modelo. En este trabajo, hemos utilizado los fundamentos teóricos que permiten que el enfoque simultáneo de optimización dinámica resuelva problemas de transición entre grados.

En lo referente al análisis no lineal el propósito de este estudio fue investigar el efecto potencial de variables manipuladas y variables de perturbación, tales como la temperatura de alimentación, la concentración alimentada de monómero, el flujo de agua de enfriamiento, la temperatura de alimentación de la camisa y el flujo de alimentación de monómero, sobre el desempeño de la PRMN de estireno en un reactor tubular. También el efecto de algunos parámetros de diseño y de operación fue abordado. Particularmente para el diseño del reactor caracterizado se encontró: (a) la concentración alimentada de monómero no es útil cuando decrece por debajo de 8.7 M; (b) el flujo de agua de enfriamiento puede ajustarse a un valor alrededor de 0.894 L/s, produciendo mejores conversiones de monómero; (c) la manipulación de la temperatura alimentada es restringida dentro de regiones muy estrechas; (d) la manipulación de la temperatura de alimentación de la camisa permite ajustar a polidispersidades y conversiones alrededor de valores deseados (sin embargo, esta condición se alcanza cuando el reactor está en la región indeseada de temperaturas altas); (e) el diámetro del reactor y el coeficiente

global de transferencia de calor presentaron similares patrones de comportamiento no lineal; y (f) cuando se manipula el flujo de monómero se encontró una región de estados estacionarios inestables donde no se presentaron problemas de disparo térmico. Claro, este punto de operación tiene la desventaja de requerir un sistema de control a lazo cerrado ajustado.

6.2. Direcciones para trabajo futuro

En una fase posterior un objetivo probable consistirá en abordar el problema de como controlar en tiempo real reactores tubulares de polimerizaciones viviente. Una de las razones para seguir esta línea se debe a que, como fue mencionado antes, en ocasiones las políticas óptimas de operación a lazo abierto resultan complicadas de implementar a lazo cerrado. En esta parte se puede proceder de alguna de las siguientes formas: a) implementación de las políticas de operación empleando un esquema de control robusto para tomar en cuenta la presencia de perturbaciones, y de errores de modelamiento, de tal forma que se puedan seguir dichas políticas tan cercanamente como sea posible. b) determinación simultánea tanto de las políticas óptimas de operación así como de los valores óptimos de las variables manipuladas de forma tal que se optimize una cierta función objetivo. A esta última parte normalmente se le llama control en tiempo real. Para el control en tiempo real puede emplearse control predictivo no-Lineal que es, probablemente, la ley de control más eficiente para el control a lazo cerrado de sistemas multivariables con fuertes no linealidades y con restricciones sobre las variables manipuladas. El control predictivo multiobjetivo así como el de scheduling y control son otras áreas de oportunidad.

APÉNDICE A

DISCRETIZACIÓN ESPACIAL DEL MODELO

En esta parte mostraremos como usar el **método de líneas** para la solución numérica de modelos descrito por las ecuaciones diferenciales parciales. Aunque existen algunas otras técnicas de discretización numérica bien establecidas, tales como métodos de elemento finito y volumen finito, el método de líneas es mucho más fácil de explicar y aplicar para la solución de modelos complejos de EDP.

El método de líneas consiste en la transformación del original modelo de EDP hacia un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias EDO. Esto es hecho por la aplicación de un procedimiento de discretización a las derivadas espaciales para transformarlas hacia una serie de ecuaciones algebraicas. Por consiguiente, el resultante sistema de EDO puede ser numéricamente integrado por procedimientos numéricos conocidos de EDO. En esta forma tanto el estado estacionario y el comportamiento dinámico del original modelo de EDP puede ser obtenido. Los procedimientos de discretización son ecuaciones de diferencias finitas de diferentes grados y precisión cuyo propósito es aproximar el comportamiento espacial lo mejor que sea posible. La discretización puede ser hecha ya sea fijando o variando el dominio de partición. Porque las fórmulas de discretización basadas en las particiones de dominio fijo son más fáciles de usar, en esta

parte solamente usaremos este tipo de fórmulas de discretización. De ahí, modelos de EDP que contienen términos difusivos, convectivos y de reacción son calificados modelos **reacción-difusión-convección**.

Los modelos matemáticos de **reacción-difusión-convección** de sistemas de parámetros distribuido, son caracterizados por sus términos característicos difusivo $\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)$, convectivo $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ y reacción. Tomando en cuenta sólo el término difusivo, el modelo es clasificado como una ecuación de EDP del tipo **parabólico**, mientras si solamente el término convectivo es considerado, entonces la ecuación de EDP es clasificado del tipo **hiperbólico**. Por tanto, el modelo del reactor tubular que presenta términos de difusión y convección es nombrado un modelo de EDP del tipo hiperbólico-parabólico. Se discuten las siguientes fórmulas de discretización para cada tipo de los términos. Para este propósito, el dominio espacial ha sido dividido como se representa en la Figura A.1. En esta Figura N_p significa el número total de puntos discretizados igualmente espaciados, x_l and x_u son los valores máximo y mínimo de la coordenada espacial x , mientras que Δx es la distancia constante entre alguno de los puntos discretos adyacentes.

A fin de calcular una solución numérica al modelo de EDP un conjunto de **condiciones frontera** debe ser especificada. El número de condiciones frontera es simplemente el grado máximo de la derivada espacial. Por ejemplo, el grado máximo de la derivada espacial es dos para el modelo de EDP descrito por las ecuaciones 2.4-2.26, entonces debemos especificar dos condiciones de frontera independientes en ciertas posiciones del reactor. Después, se discuten los tipos principales de condiciones frontera (en las ecuaciones u representa la variable dependiente, mientras x es la coordenada espacial).

- **Condiciones frontera Dirichelet**

en algun punto a lo largo del sistema la longitud denotada por $x = x_1$

$$f(u, x) = 0 \tag{A.1}$$

■ **Condiciones frontera Newmann**

en algun punto a lo largo del sistema la longitud denotada por $x = x_2$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = f(u, x) \quad (\text{A.2})$$

Como se muestra abajo, para el primer punto discreto las fórmulas de discretización son diferentes dependiendo el tipo de condiciones frontera .

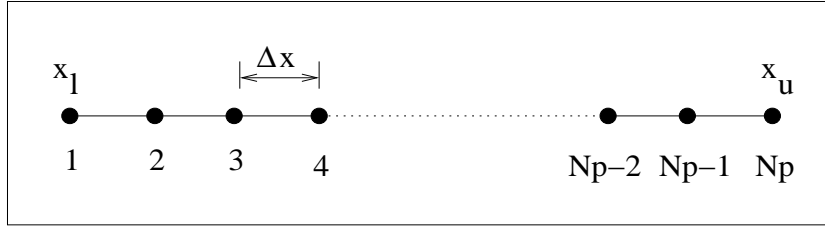


Figura A.1: El dominio espacial se dividió en n intervalos igualmente espaciados denotado por Δx , x_l y x_u son los valores superior e inferior de la coordenada espacial.

■ **Término Difusivo**

1. Primer Punto (Condiciones frontera Direchlet)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_1 = \beta(45u_1 - 154u_2 + 214u_3 - 156u_4 + 61u_5 - 10u_6) \quad (\text{A.3})$$

2. Primer Punto (Condiciones frontera Newmann)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_1 = \beta \left(-\frac{415}{6}u_1 + 96u_2 - 36u_3 + \frac{32}{3}u_4 - \frac{3}{2}u_5 - 50 \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_1 \Delta x \right) \quad (\text{A.4})$$

3. Último punto (Condiciones frontera Direchlet)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{N_p} = \beta(45u_{N_p} - 154u_{N_p-1} + 214u_{N_p-2} - 156u_{N_p-3} + 61u_{N_p-4} - 10u_{N_p-5}) \quad (\text{A.5})$$

4. Último punto (Condiciones frontera Newmann)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{N_p} = \beta \left(-\frac{415}{6}u_{N_p} + 96u_{N_p-1} - 36u_{N_p-2} + \frac{32}{3}u_{N_p-3} - \frac{3}{2}u_{N_p-4} + 50 \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{N_p} \Delta x \right) \quad (\text{A.6})$$

5. Puntos interiores de la malla

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_2 = \beta(10u_1 - 15u_2 - 4u_3 + 14u_4 - 6u_5 + u_6) \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_i &= \beta(-u_{i-2} + 16u_{i-1} - 30u_i + 16u_{i+1} - u_{i+2}), \\ i &= 3, \dots, N_p - 2 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_{N_p-1} &= \beta(10u_{N_p} - 15u_{N_p-1} - 4u_{N_p-2} + 14u_{N_p-3} - 6u_{N_p-4} \\ &\quad + u_{N_p-5}) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

donde,

$$\Delta x = \frac{x_u - x_l}{N_p - 1} \quad (\text{A.10})$$

$$\beta = \frac{1}{12\Delta x^2} \quad (\text{A.11})$$

 ■ **Término convectivo**

1. Primer punto

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_1 = \gamma(-25u_1 + 48u_2 - 36u_3 + 16u_4 - 3u_5) \quad (\text{A.12})$$

2. Puntos interiores de la malla

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_2 = \gamma(-3u_1 - 10u_2 + 18u_3 - 6u_4 + u_5) \quad (\text{A.13})$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_3 = \gamma(u_1 - 8u_2 + 8u_4 - u_5) \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_i &= \gamma(-u_{i-3} + 6u_{i-2} - 18u_{i-1} + 10u_i + 3u_{i+1}), \\ i &= 4, \dots, N_p - 1 \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

3. Último punto

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_n = \gamma(3u_{N_p-4} - 16u_{N_p-3} + 36u_{N_p-2} - 48u_{N_p-1} + 25u_{N_p}) \quad (\text{A.16})$$

donde,

$$\gamma = \frac{1}{12\Delta x} \quad (\text{A.17})$$

APÉNDICE B

DISCRETIZACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DEL MODELO

Después de la discretización espacial, por el método de líneas, y la discretización del tiempo, por colocación ortogonal sobre elementos finitos, las expresiones resultantes pueden ser expresadas como problema PNL estructurado de gran escala, de la forma

$$\begin{aligned} \text{Min } \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \Delta\tau \sum_{j=1}^{N_c} W_j \right. & [\omega_1(M_{ijN_p} - M_{des})^2 + \omega_2(D_{ijN_p} - D_{des})^2 + \omega_3(NO_{EijN_p} - NO_{Edes})^2 \\ & + \omega_4(D_{ijN_p} - D_{des})^2 + \omega_5(R_{ijN_p} - R_{des})^2 + \omega_6(M_{ijN_p} - M_{des})^2 \\ & + \omega_7(NO_{xijN_p} - NO_{xdes})^2 + \omega_8(M_{ON_xijN_p} - M_{ON_xdes})^2 \\ & + \omega_9(Y_{0ijN_p} - Y_{0des})^2 + \omega_{10}(Y_{1ijN_p} - Y_{1des})^2 + \omega_{11}(Y_{2ijN_p} - Y_{2des})^2 \\ & + \omega_{12}(Z_{0ijN_p} - Z_{0des})^2 + \omega_{13}(Z_{1ijN_p} - Z_{1des})^2 + \omega_{14}(Z_{2ijN_p} - Z_{2des})^2 \\ & + \omega_{15}(Q_{0ijN_p} - Q_{0des})^2 + \omega_{16}(Q_{1ijN_p} - Q_{1des})^2 + \omega_{17}(Q_{2ijN_p} - Q_{2des})^2 \\ & \left. + \omega_{18}(T_{ijN_p} - T_{des})^2 + \omega_{19}(T_{jijN_p} - T_{jdes})^2 + \omega_{20}(u_{ij} - u_{des})^2 \right\} \quad (\text{B.1}) \end{aligned}$$

sujeito a :

$$M_{ijn} = M_{in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{M}_{ikn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.2})$$

$$M_{in}^o = M_{i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{M}_{i-1kn}, \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ij2} = & \beta_2(10M_{ij1} - 15M_{ij2} - 4M_{ij3} + 14M_{ij4} - 6M_{ij5} + M_{ij6}) - \beta_1(-3M_{ij1} - 10M_{ij2} \\ & + 18M_{ij3} - 6M_{ij4} + M_{ij5}) + \bar{M}_{ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ij3} = & \beta_2(-M_{ij1} + 16M_{ij2} - 30M_{ij3} + 16M_{ij4} - M_{ij5}) - \beta_1(M_{ij1} - 8M_{ij2} \\ & + 8M_{ij4} - M_{ij5}) + \bar{M}_{ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ijn} = & \beta_2(-M_{ijn-2} + 16M_{ijn-1} - 30M_{ijn} + 16M_{ijn+1} - M_{ijn+2}) - \beta_1(-M_{ijn-3} + 6M_{ijn-2} \\ & - 18M_{ijn-1} + 10M_{ijn} + 3M_{ijn+1}) + \bar{M}_{ijn}, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ijNp-1} = & \beta_2(10M_{ijNp} - 15M_{ijNp-1} - 4M_{ijNp-2} + 14M_{ijNp-3} - 6M_{ijNp-4}) \\ & - \beta_1(-M_{ijNp-4} + 6M_{ijNp-3} - 18M_{ijNp-2} + 10M_{ijNp-1} + 3M_{ijNp}) \\ & + \bar{M}_{ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25M_{ij1} + 48M_{ij2} - 36M_{ij3} + 16M_{ij4} - 3M_{ij5}}{12\Delta x} + (M_{ij1} - M_a) = & 0, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{3M_{ijNp-4} - 16M_{ijNp-3} + 36M_{ijNp-2} - 48M_{ijNp-1} + 25M_{ijNp}}{12\Delta x} = & 0, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

$$\begin{aligned} M_{in}^o = & M_0, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$D_{ijn} = D_{in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{D}_{ikn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.11})$$

$$D_{in}^o = D_{i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{D}_{i-1kn}, \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ij2} = & \beta_2(10D_{ij1} - 15D_{ij2} - 4D_{ij3} + 14D_{ij4} - 6D_{ij5} + D_{ij6}) - \beta_1(-3D_{ij1} - 10D_{ij2} \\ & + 18D_{ij3} - 6D_{ij4} + D_{ij5}) + \bar{D}_{ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ij3} = & \beta_2(-D_{ij1} + 16D_{ij2} - 30D_{ij3} + 16D_{ij4} - D_{ij5}) - \beta_1(D_{ij1} - 8D_{ij2} \\ & + 8D_{ij4} - D_{ij5}) + \bar{D}_{ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ijn} = & \beta_2(-D_{ijn-2} + 16D_{ijn-1} - 30D_{ijn} + 16D_{ijn+1} - D_{ijn+2}) - \beta_1(-D_{ijn-3} + 6D_{ijn-2} \\ & - 18D_{ijn-1} + 10D_{ijn} + 3D_{ijn+1}) + \bar{D}_{ijn}, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ijNp-1} = & \beta_2(10D_{ijNp} - 15D_{ijNp-1} - 4D_{ijNp-2} + 14D_{ijNp-3} - 6D_{ijNp-4}) \\ & - \beta_1(-D_{ijNp-4} + 6D_{ijNp-3} - 18D_{ijNp-2} + 10D_{ijNp-1} + 3D_{ijNp}) \\ & + \bar{D}_{ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

$$\begin{aligned} -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25D_{ij1} + 48D_{ij2} - 36D_{ij3} + 16D_{ij4} - 3D_{ij5}}{12\Delta x} + (D_{ij1} - D_a) = & 0, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned} \frac{3D_{ijNp-4} - 16D_{ijNp-3} + 36D_{ijNp-2} - 48D_{ijNp-1} + 25D_{ijNp}}{12\Delta x} = & 0, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

$$\begin{aligned} D_{in}^o = & D_0, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

$$NO_{Eijn} = NO_{Eio} + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{NO}_{Eikn},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.20})$$

$$NO_{Eio} = NO_{Ei-1n} + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{NO}_{Ei-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.21})$$

$$\dot{NO}_{Eij2} = \beta_2(10NO_{Eij1} - 15NO_{Eij2} - 4NO_{Eij3} + 14NO_{Eij4} - 6NO_{Eij5} + NO_{Eij6})$$

$$- \beta_1(-3NO_{Eij1} - 10NO_{Eij2} + 18NO_{Eij3} - 6NO_{Eij4} + NO_{Eij5})$$

$$+ N\bar{O}_{Eij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.22})$$

$$\dot{NO}_{Eij3} = \beta_2(-NO_{Eij1} + 16NO_{Eij2} - 30NO_{Eij3} + 16NO_{Eij4} - NO_{Eij5})$$

$$- \beta_1(NO_{Eij1} - 8NO_{Eij2} + 8NO_{Eij4} - NO_{Eij5})$$

$$+ N\bar{O}_{Eij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.23})$$

$$\dot{NO}_{Eijn} = \beta_2(-NO_{Eijn-2} + 16NO_{Eijn-1} - 30NO_{Eijn} + 16NO_{Eijn+1} - NO_{Eijn+2})$$

$$- \beta_1(-NO_{Eijn-3} + 6NO_{Eijn-2} - 18NO_{Eijn-1} + 10NO_{Eijn} + 3NO_{Eijn+1})$$

$$+ N\bar{O}_{Eijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \quad (\text{B.24})$$

$$\dot{NO}_{EijNp-1} = \beta_2(10NO_{EijNp} - 15NO_{EijNp-1} - 4NO_{EijNp-2} + 14NO_{EijNp-3} - 6NO_{EijNp-4})$$

$$- \beta_1(-NO_{EijNp-4} + 6NO_{EijNp-3} - 18NO_{EijNp-2} + 10NO_{EijNp-1} + 3NO_{EijNp})$$

$$+ N\bar{O}_{EijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.25})$$

$$\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25NO_{Eij1} + 48NO_{Eij2} - 36NO_{Eij3} + 16NO_{Eij4} - 3NO_{Eij5}}{12\Delta x} + (NO_{Eij1} - NO_{Ea}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{3NO_{EijNp-4} - 16NO_{EijNp-3} + 36NO_{EijNp-2} - 48NO_{EijNp-1} + 25NO_{EijNp}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.27})$$

$$NO_{Eio} = NO_{E0},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.28})$$

$$D_{ijn}^{\cdot} = D_{in}^{\circ} + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{D}_{ikn}^{\cdot},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.29})$$

$$D_{in}^{\circ} = D_{i-1n}^{\circ} + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{D}_{i-1kn}^{\cdot},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.30})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ij2}^{\cdot} &= \beta_2(10D_{ij1}^{\cdot} - 15D_{ij2}^{\cdot} - 4D_{ij3}^{\cdot} + 14D_{ij4}^{\cdot} - 6D_{ij5}^{\cdot} + D_{ij6}^{\cdot}) \\ &\quad - \beta_1(-3D_{ij1}^{\cdot} - 10D_{ij2}^{\cdot} + 18D_{ij3}^{\cdot} - 6D_{ij4}^{\cdot} + D_{ij5}^{\cdot}) \\ &\quad + \bar{D}_{ij2}^{\cdot}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ij3}^{\cdot} &= \beta_2(-D_{ij1}^{\cdot} + 16D_{ij2}^{\cdot} - 30D_{ij3}^{\cdot} + 16D_{ij4}^{\cdot} - D_{ij5}^{\cdot}) - \beta_1(D_{ij1}^{\cdot} - 8D_{ij2}^{\cdot} \\ &\quad + 8D_{ij4}^{\cdot} - D_{ij5}^{\cdot}) + \bar{D}_{ij3}^{\cdot}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ijn}^{\cdot} &= \beta_2(-D_{ijn-2}^{\cdot} + 16D_{ijn-1}^{\cdot} - 30D_{ijn}^{\cdot} + 16D_{ijn+1}^{\cdot} - D_{ijn+2}^{\cdot}) - \beta_1(-D_{ijn-3}^{\cdot} + 6D_{ijn-2}^{\cdot} \\ &\quad - 18D_{ijn-1}^{\cdot} + 10D_{ijn}^{\cdot} + 3D_{ijn+1}^{\cdot}) + \bar{D}_{ijn}^{\cdot}, \\ &\quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

$$\begin{aligned} \dot{D}_{ijN_p-1}^{\cdot} &= \beta_2(10D_{ijN_p}^{\cdot} - 15D_{ijN_p-1}^{\cdot} - 4D_{ijN_p-2}^{\cdot} + 14D_{ijN_p-3}^{\cdot} - 6D_{ijN_p-4}^{\cdot}) \\ &\quad - \beta_1(-D_{ijN_p-4}^{\cdot} + 6D_{ijN_p-3}^{\cdot} - 18D_{ijN_p-2}^{\cdot} + 10D_{ijN_p-1}^{\cdot} + 3D_{ijN_p}^{\cdot}) \\ &\quad + \bar{D}_{ijN_p-1}^{\cdot}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

$$-\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25D_{ij1}^{\cdot} + 48D_{ij2}^{\cdot} - 36D_{ij3}^{\cdot} + 16D_{ij4}^{\cdot} - 3D_{ij5}^{\cdot}}{12\Delta x} + (D_{ij1}^{\cdot} - D_a) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.35})$$

$$\frac{3D_{ijN_p-4}^{\cdot} - 16D_{ijN_p-3}^{\cdot} + 36D_{ijN_p-2}^{\cdot} - 48D_{ijN_p-1}^{\cdot} + 25D_{ijN_p}^{\cdot}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.36})$$

$$D_{in}^{\circ} = D_0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.37})$$

$$\begin{aligned}
 R_{ijn} &= R_{in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{R}_{ikn}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.38}$$

$$\begin{aligned}
 R_{in}^o &= R_{i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{R}_{i-1kn}, \\
 & \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.39}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{R}_{ij2} &= \beta_2(10R_{ij1} - 15R_{ij2} - 4R_{ij3} + 14R_{ij4} - 6R_{ij5} + R_{ij6}) \\
 & \quad - \beta_1(-3R_{ij1} - 10R_{ij2} + 18R_{ij3} - 6R_{ij4} + R_{ij5}) \\
 & \quad + \bar{R}_{ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.40}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{R}_{ij3} &= \beta_2(-R_{ij1} + 16R_{ij2} - 30R_{ij3} + 16R_{ij4} - R_{ij5}) \\
 & \quad - \beta_1(R_{ij1} - 8R_{ij2} + 8R_{ij4} - R_{ij5}) \\
 & \quad + \bar{R}_{ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.41}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{R}_{ijn} &= \beta_2(-R_{ijn-2} + 16R_{ijn-1} - 30R_{ijn} + 16R_{ijn+1} - R_{ijn+2}) \\
 & \quad - \beta_1(-R_{ijn-3} + 6R_{ijn-2} - 18R_{ijn-1} + 10R_{ijn} + 3R_{ijn+1}) \\
 & \quad + \bar{R}_{ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.42}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{R}_{ijNp-1} &= \beta_2(10R_{ijNp} - 15R_{ijNp-1} - 4R_{ijNp-2} + 14R_{ijNp-3} - 6R_{ijNp-4}) \\
 & \quad - \beta_1(-R_{ijNp-4} + 6R_{ijNp-3} - 18R_{ijNp-2} + 10R_{ijNp-1} + 3R_{ijNp}) \\
 & \quad + \bar{R}_{ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.43}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25R_{ij1} + 48R_{ij2} - 36R_{ij3} + 16R_{ij4} - 3R_{ij5}}{12\Delta x} + (R_{ij1} - R_a) &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.44}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{3R_{ijNp-4} - 16R_{ijNp-3} + 36R_{ijNp-2} - 48R_{ijNp-1} + 25R_{ijNp}}{12\Delta x} &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.45}$$

$$R_{in}^o = R_0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \tag{B.46}$$

$$\begin{aligned}
 M_{ijn} &= M_{in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{M}_{ikn}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.47}$$

$$\begin{aligned}
 M_{in}^o &= M_{i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{M}_{i-1kn}, \\
 & \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.48}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{M}_{ij2} &= \beta_2(10M_{ij1} - 15M_{ij2} - 4M_{ij3} + 14M_{ij4} - 6M_{ij5} + M_{ij6}) \\
 & \quad - \beta_1(-3M_{ij1} - 10M_{ij2} + 18M_{ij3} - 6M_{ij4} + M_{ij5}) \\
 & \quad + \bar{M}_{ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.49}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{M}_{ij3} &= \beta_2(-M_{ij1} + 16M_{ij2} - 30M_{ij3} + 16M_{ij4} - M_{ij5}) \\
 & \quad - \beta_1(M_{ij1} - 8M_{ij2} + 8M_{ij4} - M_{ij5}) \\
 & \quad + \bar{M}_{ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.50}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{M}_{ijn} &= \beta_2(-M_{ijn-2} + 16M_{ijn-1} - 30M_{ijn} + 16M_{ijn+1} - M_{ijn+2}) \\
 & \quad - \beta_1(-M_{ijn-3} + 6M_{ijn-2} - 18M_{ijn-1} + 10M_{ijn} + 3M_{ijn+1}) \\
 & \quad + \bar{M}_{ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.51}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{M}_{ijN_p-1} &= \beta_2(10M_{ijN_p} - 15M_{ijN_p-1} - 4M_{ijN_p-2} + 14M_{ijN_p-3} - 6M_{ijN_p-4}) \\
 & \quad - \beta_1(-M_{ijN_p-4} + 6M_{ijN_p-3} - 18M_{ijN_p-2} + 10M_{ijN_p-1} + 3M_{ijN_p}) \\
 & \quad + \bar{M}_{ijN_p-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.52}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25M_{ij1} + 48M_{ij2} - 36M_{ij3} + 16M_{ij4} - 3M_{ij5}}{12\Delta x} + (M_{ij1} - M_a) &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.53}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{3M_{ijN_p-4} - 16M_{ijN_p-3} + 36M_{ijN_p-2} - 48M_{ijN_p-1} + 25M_{ijN_p}}{12\Delta x} &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.54}$$

$$\begin{aligned}
 M_{in}^o &= M_0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.55}$$

$$NO_{x'ij n} = NO_{x'in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{NO}_{x'ik n},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.56})$$

$$NO_{x'in}^o = NO_{x'i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{NO}_{x'i-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.57})$$

$$\dot{NO}_{x'ij 2} = \beta_2(10NO_{x'ij 1} - 15NO_{x'ij 2} - 4NO_{x'ij 3} + 14NO_{x'ij 4} - 6NO_{x'ij 5} + NO_{x'ij 6})$$

$$- \beta_1(-3NO_{x'ij 1} - 10NO_{x'ij 2} + 18NO_{x'ij 3} - 6NO_{x'ij 4} + NO_{x'ij 5})$$

$$+ N\bar{O}_{x'ij 2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.58})$$

$$\dot{NO}_{x'ij 3} = \beta_2(-NO_{x'ij 1} + 16NO_{x'ij 2} - 30NO_{x'ij 3} + 16NO_{x'ij 4} - NO_{x'ij 5})$$

$$- \beta_1(NO_{x'ij 1} - 8NO_{x'ij 2} + 8NO_{x'ij 4} - NO_{x'ij 5})$$

$$+ N\bar{O}_{x'ij 3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.59})$$

$$\dot{NO}_{x'ij n} = \beta_2(-NO_{x'ijn-2} + 16NO_{x'ijn-1} - 30NO_{x'ijn} + 16NO_{x'ijn+1} - NO_{x'ijn+2})$$

$$- \beta_1(-NO_{x'ijn-3} + 6NO_{x'ijn-2} - 18NO_{x'ijn-1} + 10NO_{x'ijn} + 3NO_{x'ijn+1})$$

$$+ N\bar{O}_{x'ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \quad (\text{B.60})$$

$$NO_{x'ij N_p-1} = \beta_2(10NO_{x'ij N_p} - 15NO_{x'ij N_p-1} - 4NO_{x'ij N_p-2} + 14NO_{x'ij N_p-3} - 6NO_{x'ij N_p-4})$$

$$- \beta_1(-NO_{x'ij N_p-4} + 6NO_{x'ij N_p-3} - 18NO_{x'ij N_p-2} + 10NO_{x'ij N_p-1} + 3NO_{x'ij N_p})$$

$$+ N\bar{O}_{x'ij N_p-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.61})$$

$$-\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25NO_{x'ij 1} + 48NO_{x'ij 2} - 36NO_{x'ij 3} + 16NO_{x'ij 4} - 3NO_{x'ij 5}}{12\Delta x} + (NO_{x'ij 1} - NO_{x'a}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.62})$$

$$\frac{3NO_{x'ij N_p-4} - 16NO_{x'ij N_p-3} + 36NO_{x'ij N_p-2} - 48NO_{x'ij N_p-1} + 25NO_{x'ij N_p}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.63})$$

$$NO_{x'in}^o = NO_{x'0},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.64})$$

$$M_{ON_xijn} = M_{ON_xin}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{M}_{ON_xikn},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.65})$$

$$M_{ON_xin}^o = M_{ON_xi-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{M}_{ON_xi-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.66})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ON_xij2} &= \beta_2(10M_{ON_xij1} - 15M_{ON_xij2} - 4M_{ON_xij3} + 14M_{ON_xij4} - 6M_{ON_xij5} + M_{ON_xij6}) \\ &\quad - \beta_1(-3M_{ON_xij1} - 10M_{ON_xij2} + 18M_{ON_xij3} - 6M_{ON_xij4} + M_{ON_xij5}) \\ &\quad + M_{ON_xij2}^-, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.67})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ON_xij3} &= \beta_2(-M_{ON_xij1} + 16M_{ON_xij2} - 30M_{ON_xij3} + 16M_{ON_xij4} - M_{ON_xij5}) \\ &\quad - \beta_1(M_{ON_xij1} - 8M_{ON_xij2} + 8M_{ON_xij4} - M_{ON_xij5}) \\ &\quad + M_{ON_xij3}^-, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ON_xijn} &= \beta_2(-M_{ON_xijn-2} + 16M_{ON_xijn-1} - 30M_{ON_xijn} + 16M_{ON_xijn+1} - M_{ON_xijn+2}) \\ &\quad - \beta_1(-M_{ON_xijn-3} + 6M_{ON_xijn-2} - 18M_{ON_xijn-1} + 10M_{ON_xijn} + 3M_{ON_xijn+1}) \\ &\quad + M_{ON_xijn}^-, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.69})$$

$$\begin{aligned} \dot{M}_{ON_xijNp-1} &= \beta_2(10M_{ON_xijNp} - 15M_{ON_xijNp-1} - 4M_{ON_xijNp-2} + 14M_{ON_xijNp-3} - 6M_{ON_xijNp-4}) \\ &\quad - \beta_1(-M_{ON_xijNp-4} + 6M_{ON_xijNp-3} - 18M_{ON_xijNp-2} + 10M_{ON_xijNp-1} + 3M_{ON_xijNp}) \\ &\quad + M_{ON_xijNp-1}^-, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.70})$$

$$\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25M_{ON_xij1} + 48M_{ON_xij2} - 36M_{ON_xij3} + 16M_{ON_xij4} - 3M_{ON_xij5}}{12\Delta x} + (M_{ON_xij1} - M_{ON_xia}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.71})$$

$$\frac{3M_{ON_xijNp-4} - 16M_{ON_xijNp-3} + 36M_{ON_xijNp-2} - 48M_{ON_xijNp-1} + 25M_{ON_xijNp}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.72})$$

$$M_{ON_xin}^o = M_{ON_x0},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.73})$$

$$Y_{0ijn} = Y_{0in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Y}_{0ikn},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.74})$$

$$Y_{0in}^o = Y_{0i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Y}_{0i-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.75})$$

$$\dot{Y}_{0ij2} = \beta_2(10Y_{0ij1} - 15Y_{0ij2} - 4Y_{0ij3} + 14Y_{0ij4} - 6Y_{0ij5} + Y_{0ij6})$$

$$- \beta_1(-3Y_{0ij1} - 10Y_{0ij2} + 18Y_{0ij3} - 6Y_{0ij4} + Y_{0ij5})$$

$$+ \bar{Y}_{0ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.76})$$

$$\dot{Y}_{0ij3} = \beta_2(-Y_{0ij1} + 16Y_{0ij2} - 30Y_{0ij3} + 16Y_{0ij4} - Y_{0ij5})$$

$$- \beta_1(Y_{0ij1} - 8Y_{0ij2} + 8Y_{0ij4} - Y_{0ij5})$$

$$+ \bar{Y}_{0ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.77})$$

$$\dot{Y}_{0ijn} = \beta_2(-Y_{0ijn-2} + 16Y_{0ijn-1} - 30Y_{0ijn} + 16Y_{0ijn+1} - Y_{0ijn+2})$$

$$- \beta_1(-Y_{0ijn-3} + 6Y_{0ijn-2} - 18Y_{0ijn-1} + 10Y_{0ijn} + 3Y_{0ijn+1})$$

$$+ \bar{Y}_{0ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \quad (\text{B.78})$$

$$\dot{Y}_{0ijNp-1} = \beta_2(10Y_{0ijNp} - 15Y_{0ijNp-1} - 4Y_{0ijNp-2} + 14Y_{0ijNp-3} - 6Y_{0ijNp-4})$$

$$- \beta_1(-Y_{0ijNp-4} + 6Y_{0ijNp-3} - 18Y_{0ijNp-2} + 10Y_{0ijNp-1} + 3Y_{0ijNp})$$

$$+ \bar{Y}_{0ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.79})$$

$$- \frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Y_{0ij1} + 48Y_{0ij2} - 36Y_{0ij3} + 16Y_{0ij4} - 3Y_{0ij5}}{12\Delta x} + (Y_{0ij1} - Y_{0a}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.80})$$

$$\frac{3Y_{0ijNp-4} - 16Y_{0ijNp-3} + 36Y_{0ijNp-2} - 48Y_{0ijNp-1} + 25Y_{0ijNp}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.81})$$

$$Y_{0in}^o = Y_{00},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.82})$$

$$\begin{aligned}
 Y_{1ijn} &= Y_{1in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Y}_{1ikn}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.83}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{1in}^o &= Y_{1i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Y}_{1i-1kn}, \\
 & \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.84}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{1ij2} &= \beta_2(10Y_{1ij1} - 15Y_{1ij2} - 4Y_{1ij3} + 14Y_{1ij4} - 6Y_{1ij5} + Y_{1ij6}) \\
 & \quad - \beta_1(-3Y_{1ij1} - 10Y_{1ij2} + 18Y_{1ij3} - 6Y_{1ij4} + Y_{1ij5}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{1ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.85}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{1ij3} &= \beta_2(-Y_{1ij1} + 16Y_{1ij2} - 30Y_{1ij3} + 16Y_{1ij4} - Y_{1ij5}) \\
 & \quad - \beta_1(Y_{1ij1} - 8Y_{1ij2} + 8Y_{1ij4} - Y_{1ij5}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{1ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.86}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{1ijn} &= \beta_2(-Y_{1ijn-2} + 16Y_{1ijn-1} - 30Y_{1ijn} + 16Y_{1ijn+1} - Y_{1ijn+2}) \\
 & \quad - \beta_1(-Y_{1ijn-3} + 6Y_{1ijn-2} - 18Y_{1ijn-1} + 10Y_{1ijn} + 3Y_{1ijn+1}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{1ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.87}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{1ijNp-1} &= \beta_2(10Y_{1ijNp} - 15Y_{1ijNp-1} - 4Y_{1ijNp-2} + 14Y_{1ijNp-3} - 6Y_{1ijNp-4}) \\
 & \quad - \beta_1(-Y_{1ijNp-4} + 6Y_{1ijNp-3} - 18Y_{1ijNp-2} + 10Y_{1ijNp-1} + 3Y_{1ijNp}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{1ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.88}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Y_{1ij1} + 48Y_{1ij2} - 36Y_{1ij3} + 16Y_{1ij4} - 3Y_{1ij5}}{12\Delta x} + (Y_{1ij1} - Y_{1a}) &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.89}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{3Y_{1ijNp-4} - 16Y_{1ijNp-3} + 36Y_{1ijNp-2} - 48Y_{1ijNp-1} + 25Y_{1ijNp}}{12\Delta x} &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.90}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{1in}^o &= Y_{10}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.91}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{2ijn} &= Y_{2in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Y}_{2ikn}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.92}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{2in}^o &= Y_{2i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Y}_{2i-1kn}, \\
 & \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.93}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{2ij2} &= \beta_2(10Y_{2ij1} - 15Y_{2ij2} - 4Y_{2ij3} + 14Y_{2ij4} - 6Y_{2ij5} + Y_{2ij6}) \\
 & \quad -\beta_1(-3Y_{2ij1} - 10Y_{2ij2} + 18Y_{2ij3} - 6Y_{2ij4} + Y_{2ij5}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{2ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.94}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{2ij3} &= \beta_2(-Y_{2ij1} + 16Y_{2ij2} - 30Y_{2ij3} + 16Y_{2ij4} - Y_{2ij5}) \\
 & \quad -\beta_1(Y_{2ij1} - 8Y_{2ij2} + 8Y_{2ij4} - Y_{2ij5}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{2ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.95}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{2ijn} &= \beta_2(-Y_{2ijn-2} + 16Y_{2ijn-1} - 30Y_{2ijn} + 16Y_{2ijn+1} - Y_{2ijn+2}) \\
 & \quad -\beta_1(-Y_{2ijn-3} + 6Y_{2ijn-2} - 18Y_{2ijn-1} + 10Y_{2ijn} + 3Y_{2ijn+1}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{2ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.96}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Y}_{2ijNp-1} &= \beta_2(10Y_{2ijNp} - 15Y_{2ijNp-1} - 4Y_{2ijNp-2} + 14Y_{2ijNp-3} - 6Y_{2ijNp-4}) \\
 & \quad -\beta_1(-Y_{2ijNp-4} + 6Y_{2ijNp-3} - 18Y_{2ijNp-2} + 10Y_{2ijNp-1} + 3Y_{2ijNp}) \\
 & \quad + \bar{Y}_{2ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.97}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Y_{2ij1} + 48Y_{2ij2} - 36Y_{2ij3} + 16Y_{2ij4} - 3Y_{2ij5}}{12\Delta x} + (Y_{2ij1} - Y_{2a}) &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.98}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{3Y_{2ijNp-4} - 16Y_{2ijNp-3} + 36Y_{2ijNp-2} - 48Y_{2ijNp-1} + 25Y_{2ijNp}}{12\Delta x} &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.99}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{2in}^o &= Y_{20}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.100}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{0ijn} &= Z_{0in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Z}_{0ikn}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.101}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{0in}^o &= Z_{0i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Z}_{0i-1kn}, \\
 & \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.102}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{0ij2} &= \beta_2(10Z_{0ij1} - 15Z_{0ij2} - 4Z_{0ij3} + 14Z_{0ij4} - 6Z_{0ij5} + Z_{0ij6}) \\
 & \quad - \beta_1(-3Z_{0ij1} - 10Z_{0ij2} + 18Z_{0ij3} - 6Z_{0ij4} + Z_{0ij5}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{0ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.103}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{0ij3} &= \beta_2(-Z_{0ij1} + 16Z_{0ij2} - 30Z_{0ij3} + 16Z_{0ij4} - Z_{0ij5}) \\
 & \quad - \beta_1(Z_{0ij1} - 8Z_{0ij2} + 8Z_{0ij4} - Z_{0ij5}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{0ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.104}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{0ijn} &= \beta_2(-Z_{0ijn-2} + 16Z_{0ijn-1} - 30Z_{0ijn} + 16Z_{0ijn+1} - Z_{0ijn+2}) \\
 & \quad - \beta_1(-Z_{0ijn-3} + 6Z_{0ijn-2} - 18Z_{0ijn-1} + 10Z_{0ijn} + 3Z_{0ijn+1}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{0ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.105}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{0ijNp-1} &= \beta_2(10Z_{0ijNp} - 15Z_{0ijNp-1} - 4Z_{0ijNp-2} + 14Z_{0ijNp-3} - 6Z_{0ijNp-4}) \\
 & \quad - \beta_1(-Z_{0ijNp-4} + 6Z_{0ijNp-3} - 18Z_{0ijNp-2} + 10Z_{0ijNp-1} + 3Z_{0ijNp}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{0ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.106}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Z_{0ij1} + 48Z_{0ij2} - 36Z_{0ij3} + 16Z_{0ij4} - 3Z_{0ij5}}{12\Delta x} + (Z_{0ij1} - Z_{0a}) &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.107}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{3Z_{0ijNp-4} - 16Z_{0ijNp-3} + 36Z_{0ijNp-2} - 48Z_{0ijNp-1} + 25Z_{0ijNp}}{12\Delta x} &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.108}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{0in}^o &= Z_{00}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.109}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{1ijn} &= Z_{1in}^{\circ} + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Z}_{1ikn}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.110}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{1in}^{\circ} &= Z_{1i-1n}^{\circ} + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Z}_{1i-1kn}, \\
 & \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.111}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{1ij2} &= \beta_2(10Z_{1ij1} - 15Z_{1ij2} - 4Z_{1ij3} + 14Z_{1ij4} - 6Z_{1ij5} + Z_{1ij6}) \\
 & \quad - \beta_1(-3Z_{1ij1} - 10Z_{1ij2} + 18Z_{1ij3} - 6Z_{1ij4} + Z_{1ij5}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{1ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.112}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{1ij3} &= \beta_2(-Z_{1ij1} + 16Z_{1ij2} - 30Z_{1ij3} + 16Z_{1ij4} - Z_{1ij5}) \\
 & \quad - \beta_1(Z_{1ij1} - 8Z_{1ij2} + 8Z_{1ij4} - Z_{1ij5}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{1ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.113}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{1ijn} &= \beta_2(-Z_{1ijn-2} + 16Z_{1ijn-1} - 30Z_{1ijn} + 16Z_{1ijn+1} - Z_{1ijn+2}) \\
 & \quad - \beta_1(-Z_{1ijn-3} + 6Z_{1ijn-2} - 18Z_{1ijn-1} + 10Z_{1ijn} + 3Z_{1ijn+1}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{1ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.114}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{Z}_{1ijNp-1} &= \beta_2(10Z_{1ijNp} - 15Z_{1ijNp-1} - 4Z_{1ijNp-2} + 14Z_{1ijNp-3} - 6Z_{1ijNp-4}) \\
 & \quad - \beta_1(-Z_{1ijNp-4} + 6Z_{1ijNp-3} - 18Z_{1ijNp-2} + 10Z_{1ijNp-1} + 3Z_{1ijNp}) \\
 & \quad + \bar{Z}_{1ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.115}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Z_{1ij1} + 48Z_{1ij2} - 36Z_{1ij3} + 16Z_{1ij4} - 3Z_{1ij5}}{12\Delta x} + (Z_{1ij1} - Z_{1ia}) &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.116}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{3Z_{1ijNp-4} - 16Z_{1ijNp-3} + 36Z_{1ijNp-2} - 48Z_{1ijNp-1} + 25Z_{1ijNp}}{12\Delta x} &= 0, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.117}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{1in}^{\circ} &= Z_{1i0}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.118}$$

$$Z_{2ijn} = Z_{2in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Z}_{2ikn},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.119})$$

$$Z_{2in}^o = Z_{2i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Z}_{2i-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.120})$$

$$\dot{Z}_{2ij2} = \beta_2(10Z_{2ij1} - 15Z_{2ij2} - 4Z_{2ij3} + 14Z_{2ij4} - 6Z_{2ij5} + Z_{2ij6})$$

$$- \beta_1(-3Z_{2ij1} - 10Z_{2ij2} + 18Z_{2ij3} - 6Z_{2ij4} + Z_{2ij5})$$

$$+ \bar{Z}_{2ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.121})$$

$$\dot{Z}_{2ij3} = \beta_2(-Z_{2ij1} + 16Z_{2ij2} - 30Z_{2ij3} + 16Z_{2ij4} - Z_{2ij5})$$

$$- \beta_1(Z_{2ij1} - 8Z_{2ij2} + 8Z_{2ij4} - Z_{2ij5})$$

$$+ \bar{Z}_{2ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.122})$$

$$\dot{Z}_{2ijn} = \beta_2(-Z_{2ijn-2} + 16Z_{2ijn-1} - 30Z_{2ijn} + 16Z_{2ijn+1} - Z_{2ijn+2})$$

$$- \beta_1(-Z_{2ijn-3} + 6Z_{2ijn-2} - 18Z_{2ijn-1} + 10Z_{2ijn} + 3Z_{2ijn+1})$$

$$+ \bar{Z}_{2ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \quad (\text{B.123})$$

$$\dot{Z}_{2ijNp-1} = \beta_2(10Z_{2ijNp} - 15Z_{2ijNp-1} - 4Z_{2ijNp-2} + 14Z_{2ijNp-3} - 6Z_{2ijNp-4})$$

$$- \beta_1(-Z_{2ijNp-4} + 6Z_{2ijNp-3} - 18Z_{2ijNp-2} + 10Z_{2ijNp-1} + 3Z_{2ijNp})$$

$$+ \bar{Z}_{2ijNp-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.124})$$

$$-\frac{\alpha}{u_x} \frac{-25Z_{2ij1} + 48Z_{2ij2} - 36Z_{2ij3} + 16Z_{2ij4} - 3Z_{2ij5}}{12\Delta x} + (Z_{2ij1} - Z_{2ia}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.125})$$

$$\frac{3Z_{2ijNp-4} - 16Z_{2ijNp-3} + 36Z_{2ijNp-2} - 48Z_{2ijNp-1} + 25Z_{2ijNp}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.126})$$

$$Z_{2in}^o = Z_{2i0},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.127})$$

$$Q_{0ijn} = Q_{0in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Q}_{0ikn},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.128})$$

$$Q_{0in}^o = Q_{0i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Q}_{0i-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.129})$$

$$\dot{Q}_{0ij2} = \beta_2(10Q_{0ij1} - 15Q_{0ij2} - 4Q_{0ij3} + 14Q_{0ij4} - 6Q_{0ij5} + Q_{0ij6})$$

$$- \beta_1(-3Q_{0ij1} - 10Q_{0ij2} + 18Q_{0ij3} - 6Q_{0ij4} + Q_{0ij5})$$

$$+ \bar{Q}_{0ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.130})$$

$$\dot{Q}_{0ij3} = \beta_2(-Q_{0ij1} + 16Q_{0ij2} - 30Q_{0ij3} + 16Q_{0ij4} - Q_{0ij5})$$

$$- \beta_1(Q_{0ij1} - 8Q_{0ij2} + 8Q_{0ij4} - Q_{0ij5})$$

$$+ \bar{Q}_{0ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.131})$$

$$\dot{Q}_{0ijn} = \beta_2(-Q_{0ijn-2} + 16Q_{0ijn-1} - 30Q_{0ijn} + 16Q_{0ijn+1} - Q_{0ijn+2})$$

$$- \beta_1(-Q_{0ijn-3} + 6Q_{0ijn-2} - 18Q_{0ijn-1} + 10Q_{0ijn} + 3Q_{0ijn+1})$$

$$+ \bar{Q}_{0ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \quad (\text{B.132})$$

$$\dot{Q}_{0ijN_p-1} = \beta_2(10Q_{0ijN_p} - 15Q_{0ijN_p-1} - 4Q_{0ijN_p-2} + 14Q_{0ijN_p-3} - 6Q_{0ijN_p-4})$$

$$- \beta_1(-Q_{0ijN_p-4} + 6Q_{0ijN_p-3} - 18Q_{0ijN_p-2} + 10Q_{0ijN_p-1} + 3Q_{0ijN_p})$$

$$+ \bar{Q}_{0ijN_p-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.133})$$

$$- \frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Q_{0ij1} + 48Q_{0ij2} - 36Q_{0ij3} + 16Q_{0ij4} - 3Q_{0ij5}}{12\Delta x} + (Q_{0ij1} - Q_{0a}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.134})$$

$$\frac{3Q_{0ijN_p-4} - 16Q_{0ijN_p-3} + 36Q_{0ijN_p-2} - 48Q_{0ijN_p-1} + 25Q_{0ijN_p}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.135})$$

$$Q_{0in}^o = Q_{00},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.136})$$

$$Q_{1ijn} = Q_{1in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Q}_{1ikn},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.137})$$

$$Q_{1in}^o = Q_{1i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Q}_{1i-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.138})$$

$$\dot{Q}_{1ij2} = \beta_2(10Q_{1ij1} - 15Q_{1ij2} - 4Q_{1ij3} + 14Q_{1ij4} - 6Q_{1ij5} + Q_{1ij6})$$

$$- \beta_1(-3Q_{1ij1} - 10Q_{1ij2} + 18Q_{1ij3} - 6Q_{1ij4} + Q_{1ij5})$$

$$+ \bar{Q}_{1ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.139})$$

$$\dot{Q}_{1ij3} = \beta_2(-Q_{1ij1} + 16Q_{1ij2} - 30Q_{1ij3} + 16Q_{1ij4} - Q_{1ij5})$$

$$- \beta_1(Q_{1ij1} - 8Q_{1ij2} + 8Q_{1ij4} - Q_{1ij5})$$

$$+ \bar{Q}_{1ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.140})$$

$$\dot{Q}_{1ijn} = \beta_2(-Q_{1ijn-2} + 16Q_{1ijn-1} - 30Q_{1ijn} + 16Q_{1ijn+1} - Q_{1ijn+2})$$

$$- \beta_1(-Q_{1ijn-3} + 6Q_{1ijn-2} - 18Q_{1ijn-1} + 10Q_{1ijn} + 3Q_{1ijn+1})$$

$$+ \bar{Q}_{1ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \quad (\text{B.141})$$

$$\dot{Q}_{1ijN_p-1} = \beta_2(10Q_{1ijN_p} - 15Q_{1ijN_p-1} - 4Q_{1ijN_p-2} + 14Q_{1ijN_p-3} - 6Q_{1ijN_p-4})$$

$$- \beta_1(-Q_{1ijN_p-4} + 6Q_{1ijN_p-3} - 18Q_{1ijN_p-2} + 10Q_{1ijN_p-1} + 3Q_{1ijN_p})$$

$$+ \bar{Q}_{1ijN_p-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.142})$$

$$- \frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Q_{1ij1} + 48Q_{1ij2} - 36Q_{1ij3} + 16Q_{1ij4} - 3Q_{1ij5}}{12\Delta x} + (Q_{1ij1} - Q_{1a}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.143})$$

$$\frac{3Q_{1ijN_p-4} - 16Q_{1ijN_p-3} + 36Q_{1ijN_p-2} - 48Q_{1ijN_p-1} + 25Q_{1ijN_p}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.144})$$

$$Q_{1in}^o = Q_{10},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.145})$$

$$Q_{2ijn} = Q_{2in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{Q}_{2ikn},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.146})$$

$$Q_{2in}^o = Q_{2i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{Q}_{2i-1kn},$$

$$i = 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.147})$$

$$\dot{Q}_{2ij2} = \beta_2(10Q_{2ij1} - 15Q_{2ij2} - 4Q_{2ij3} + 14Q_{2ij4} - 6Q_{2ij5} + Q_{2ij6})$$

$$- \beta_1(-3Q_{2ij1} - 10Q_{2ij2} + 18Q_{2ij3} - 6Q_{2ij4} + Q_{2ij5})$$

$$+ \bar{Q}_{2ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.148})$$

$$\dot{Q}_{2ij3} = \beta_2(-Q_{2ij1} + 16Q_{2ij2} - 30Q_{2ij3} + 16Q_{2ij4} - Q_{2ij5})$$

$$- \beta_1(Q_{2ij1} - 8Q_{2ij2} + 8Q_{2ij4} - Q_{2ij5})$$

$$+ \bar{Q}_{2ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.149})$$

$$\dot{Q}_{2ijn} = \beta_2(-Q_{2ijn-2} + 16Q_{2ijn-1} - 30Q_{2ijn} + 16Q_{2ijn+1} - Q_{2ijn+2})$$

$$- \beta_1(-Q_{2ijn-3} + 6Q_{2ijn-2} - 18Q_{2ijn-1} + 10Q_{2ijn} + 3Q_{2ijn+1})$$

$$+ \bar{Q}_{2ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c; n = 4, \dots, N_p \quad (\text{B.150})$$

$$\dot{Q}_{2ijN_p-1} = \beta_2(10Q_{2ijN_p} - 15Q_{2ijN_p-1} - 4Q_{2ijN_p-2} + 14Q_{2ijN_p-3} - 6Q_{2ijN_p-4})$$

$$- \beta_1(-Q_{2ijN_p-4} + 6Q_{2ijN_p-3} - 18Q_{2ijN_p-2} + 10Q_{2ijN_p-1} + 3Q_{2ijN_p})$$

$$+ \bar{Q}_{2ijN_p-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.151})$$

$$- \frac{\alpha}{v_x} \frac{-25Q_{2ij1} + 48Q_{2ij2} - 36Q_{2ij3} + 16Q_{2ij4} - 3Q_{2ij5}}{12\Delta x} + (Q_{2ij1} - Q_{2a}) = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.152})$$

$$\frac{3Q_{2ijN_p-4} - 16Q_{2ijN_p-3} + 36Q_{2ijN_p-2} - 48Q_{2ijN_p-1} + 25Q_{2ijN_p}}{12\Delta x} = 0,$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.153})$$

$$Q_{2in}^o = Q_{20},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.154})$$

$$T_{ijn} = T_{in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{T}_{ikn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.155})$$

$$T_{in}^o = T_{i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{T}_{i-1kn}, \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (\text{B.156})$$

$$\begin{aligned} \dot{T}_{ij2} = & \beta_2(10T_{ij1} - 15T_{ij2} - 4T_{ij3} + 14T_{ij4} - 6T_{ij5} + T_{ij6}) - \beta_1(-3T_{ij1} - 10T_{ij2} \\ & + 18T_{ij3} - 6T_{ij4} + T_{ij5}) + \bar{T}_{ij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.157})$$

$$\begin{aligned} \dot{T}_{ij3} = & \beta_2(-T_{ij1} + 16T_{ij2} - 30T_{ij3} + 16T_{ij4} - T_{ij5}) - \beta_1(T_{ij1} - 8T_{ij2} \\ & + 8T_{ij4} - T_{ij5}) + \bar{T}_{ij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.158})$$

$$\begin{aligned} \dot{T}_{ijn} = & \beta_2(-T_{ijn-2} + 16T_{ijn-1} - 30T_{ijn} + 16T_{ijn+1} - T_{ijn+2}) - \beta_1(-T_{ijn-3} + 6T_{ijn-2} \\ & - 18T_{ijn-1} + 10T_{ijn} + 3T_{ijn+1}) + \bar{T}_{ijn}, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.159})$$

$$\begin{aligned} \dot{T}_{ijNp-1} = & \beta_2(10T_{ijNp} - 15T_{ijNp-1} - 4T_{ijNp-2} + 14T_{ijNp-3} - 6T_{ijNp-4}) - \beta_1(-T_{ijNp-4} + 6T_{ijNp-3} \\ & - 18T_{ijNp-2} + 10T_{ijNp-1} + 3T_{ijNp}) + \bar{T}_{ijNp-1}, \\ & i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.160})$$

$$-\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25T_{ij1} + 48T_{ij2} - 36T_{ij3} + 16T_{ij4} - 3T_{ij5}}{12\Delta x} + (T_{ij1} - T_a) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{B.161})$$

$$\begin{aligned} \frac{3T_{ijNp-4} - 16T_{ijNp-3} + 36T_{ijNp-2} - 48T_{ijNp-1} + 25T_{ijNp}}{12\Delta x} = 0, \\ i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \end{aligned} \quad (\text{B.162})$$

$$\begin{aligned} T_{in}^o = T_0, \\ i = 1, 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \end{aligned} \quad (\text{B.163})$$

$$\begin{aligned}
 T_{jijn} &= T_{jin}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \dot{T}_{jikn}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.164}$$

$$\begin{aligned}
 T_{jin}^o &= T_{ji-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \dot{T}_{ji-1kn}, \\
 & \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.165}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{T}_{jij2} &= -\beta_1(-3T_{jij1} - 10T_{jij2} + 18T_{jij3} - 6T_{jij4} + T_{jij5}) \\
 & \quad + \bar{T}_{jij2}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.166}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{T}_{jij3} &= -\beta_1(T_{jij1} - 8T_{jij2} + 8T_{jij4} - T_{jij5}) \\
 & \quad + \bar{T}_{jij3}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.167}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{T}_{jijn} &= -\beta_1(-T_{jijn-3} + 6T_{jijn-2} - 18T_{jijn-1} + 10T_{jijn} + 3T_{jijn+1}) \\
 & \quad + \bar{T}_{jijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p
 \end{aligned} \tag{B.168}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{T}_{jijNp-1} &= -\beta_1(-T_{jijNp-4} + 6T_{jijNp-3} \\
 & \quad - 18T_{jijNp-2} + 10T_{jijNp-1} + 3T_{jijNp}) + \bar{T}_{jijNp-1}, \\
 & \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c
 \end{aligned} \tag{B.169}$$

$$T_{jin}^o = T_{j0},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \tag{B.170}$$

donde:

$$\begin{aligned} \bar{M}_{ijn} &= -2K_{dimijn}M_{ijn}^2 - K_{ijn}D_{ijn}M_{ijn} - K_{pijn}M_{ijn}(D_{ijn} + M_{ijn} + R_{ijn}) \\ &\quad + K_{decompijn}M_{ONxijn} - K_{pijn}M_{ijn}Y_{0ijn} - K_{trmijn}M_{ijn}Y_{0ijn} \end{aligned} \quad (\text{B.171a})$$

$$\bar{D}_{ijn} = +K_{dimijn}M_{ijn}^2 - K_{ijn}D_{ijn}M_{ijn} - K_{trd}D_{ijn}Y_{0ijn} - K_{h3}D_{ijn}NO_{xijn} \quad (\text{B.171b})$$

$$N\bar{O}_{Eijn} = -K_{a2ijn}NO_{Eijn} + K_{d2ijn}NO_{xijn}R_{ijn} \quad (\text{B.171c})$$

$$\begin{aligned} \bar{M}_{ijn} &= K_{ijn}D_{ijn}M_{ijn} - K_{pijn}M_{ijn}M_{ijn} - K_{dijn}NO_{xijn}M_{ijn} + K_{aijn}M_{ONxijn} \\ &\quad + K_{trm}M_{ijn}Y_{0ijn} \end{aligned} \quad (\text{B.171d})$$

$$\bar{R}_{ijn} = -K_{pijn}R_{ijn}M_{ijn} + K_{a2ijn}NO_{Eijn} - K_{d2ijn}R_{ijn}NO_{xijn} \quad (\text{B.171e})$$

$$\bar{D}_{ijn} = K_{ijn}D_{ijn}M_{ijn} - K_{pijn}D_{ijn}M_{ijn} + K_{trd}D_{ijn}Y_{0ijn} + K_{h3}D_{ijn}NO_{xijn} \quad (\text{B.171f})$$

$$\begin{aligned} N\bar{O}_{xijn} &= -K_{dijn}NO_{xijn}Y_{0ijn} + K_{aijn}Z_{0ijn} + K_{a2ijn}NO_{Eijn} - K_{dijn}NO_{xijn}M_{ijn} + K_{aijn}M_{ONxijn} \\ &\quad - K_{d2ijn}NO_{xijn}R_{ijn} - k_{h3}D_{ijn}NO_{xijn} \end{aligned} \quad (\text{B.171g})$$

$$M\bar{O}_{Nxijn} = K_{dijn}NO_{xijn}M_{ijn} - K_{aijn}M_{ONxijn} - K_{decompijn}M_{ONxijn} \quad (\text{B.171h})$$

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{0ijn} &= K_{pijn}M_{ijn}(D_{ijn} + M_{ijn} + R_{ijn}) + K_{aijn}Z_{0ijn} \\ &\quad - Y_{0ijn}(K_{dijn}NO_{xijn} + K_{trm}M_{ijn} + K_{trd}D_{ijn} + (K_{tcijn} + k_{td})Y_{0ijn}) \end{aligned} \quad (\text{B.171i})$$

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{1ijn} &= K_{pijn}M_{ijn}(D_{ijn} + M_{ijn} + R_{ijn}) + K_{pijn}M_{ijn}Y_{0ijn} + K_{aijn}Z_{1ijn} \\ &\quad - Y_{1ijn}(K_{dijn}NO_{xijn} + K_{trm}M_{ijn} + K_{trd}D_{ijn} + (K_{tcijn} + k_{td})Y_{0ijn}) \end{aligned} \quad (\text{B.171j})$$

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{2ijn} &= K_{pijn}M_{ijn}(D_{ijn} + M_{ijn} + R_{ijn} + Y_{0ijn} + 2Y_{1ijn}) + K_{aijn}Z_2 \\ &\quad - Y_{2ijn}(K_{dijn}NO_{xijn} + K_{trm}M_{ijn} + K_{trd}D_{ijn} + (K_{tcijn} + k_{td})Y_{0ijn}) \end{aligned} \quad (\text{B.171k})$$

$$\bar{Z}_{0ijn} = K_{dijn}NO_{xijn}Y_{0ijn} - K_{aijn}Z_{0ijn} \quad (\text{B.171l})$$

$$\bar{Z}_{1ijn} = K_{dijn}NO_{xijn}Y_{1ijn} - K_{aijn}Z_{1ijn} \quad (\text{B.171m})$$

$$\bar{Z}_{2ijn} = K_{dijn}NO_{xijn}Y_{2ijn} - K_{aijn}Z_{2ijn} \quad (\text{B.171n})$$

$$\bar{Q}_{0ijn} = (1/2K_{tcijn} + K_{td})Y_{0ijn}^2 + Y_{0ijn}(K_{trm}M_{ijn} + K_{trd}D_{ijn}) \quad (\text{B.171ñ})$$

$$\bar{Q}_{1ijn} = (K_{tcijn} + K_{td})Y_{0ijn}Y_{1ijn} + Y_{1ijn}(K_{trm}M_{ijn} + K_{trd}D_{ijn}) \quad (\text{B.171o})$$

$$\bar{Q}_{2ijn} = K_{td}Y_{0ijn}Y_{2ijn} + K_{tcijn}Y_{1ijn}^2 + Y_{2ijn}(K_{trm}M_{ijn} + K_{trd}D_{ijn}) \quad (\text{B.171p})$$

$$\bar{T}_{ijn} = \frac{-Ud\pi(T_{ijn} - T_{jijn})/A + \Delta H_r K_{pijn}M_{ijn}(D_{ijn} + M_{ijn} + R_{ijn} + Y_{0ijn})}{\rho C p} \quad (\text{B.171q})$$

$$\bar{T}_{jijn} = \frac{U d \pi (T_{ijn} - T_{jijn})}{\rho_w C p_w A_n} \quad (\text{B.172})$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p$$

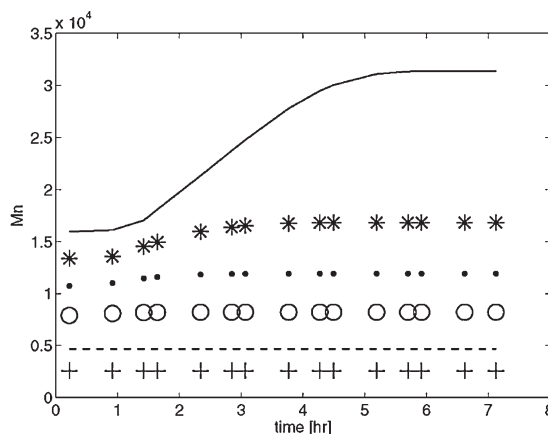
APÉNDICE C

ARTÍCULOS PUBLICADOS Y/O ACEPTADOS

Grade Transition Dynamic Optimization of the Living Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor

Angel Guillermo Zitlalpopoca-Soriano, Eduardo Vivaldo-Lima, Antonio Flores-Tlacuahuac*

In this work, the dynamic optimization of tubular reactors where nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) of styrene takes place is performed. The effect of potential manipulated variables is addressed. The system is governed by partial differential equations (PDEs). The PDEs are discretized spatially giving rise to a differential-algebraic equation (DAE) system. The DAE optimization problem is then solved using a simultaneous approach wherein the differential and the algebraic variables are fully discretized leading to a large-scale nonlinear programming (NLP) problem. The resulting optimization problem is solved using an interior point algorithm capable of handling large-scale NLPs.



Introduction

Controlled/“living” radical polymerization (CLRP) is one of the most rapidly developing areas of polymer science and engineering. Its versatility and ability to produce novel polymer structures (e.g., block and gradient copolymers; star, comb, and hyperbranched architectures) are perhaps the main reasons for the increased academic interest.

Nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) is one of the three currently most popular approaches toward controlled radical polymerization. Polymeric materials synthesized by NMRP have the potential to use as coatings, adhesives, lubricants, gels, thermoplastic elastomers, as well as materials for biomedical applications. Some commercial materials produced by NMRP are already available.^[1,2]

The chemistry^[3] and other kinetic/mechanistic aspects^[4–12] of NMRP are nowadays relatively well understood. Detailed kinetic models that describe polymerization rate and molecular weight development of bulk NMRP of vinyl monomers are available in the open literature.^[13–17]

CLRP processes are usually carried out in batch or semi-batch operation, but these processes are discontinuous. The use of tubular reactors for CLRP allows to increase productivity and also to influence the molecular structure by proper manipulation of the operating conditions.^[18]

A. G. Zitlalpopoca-Soriano, E. Vivaldo-Lima
Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química,
Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F.,
México

A. Flores-Tlacuahuac
Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad
Iberoamericana Prolongación Paseo de la Reforma 880, 01210
México D.F., México
Fax: +52(55)59504074; E-mail: antonio.flores@uia.mx

Simultaneous dynamic simulation and optimization of plug flow tubular reactors (PFRs) is hard to perform because of the distributed nature of tubular reactors. Moreover, the highly nonlinear nature of polymerization reactions, measured in terms of multiple steady states and oscillatory behavior, to name just a few nonlinearity patterns frequently presented in such reaction systems, leads to a model difficult to deal with especially for process optimization purposes.

In the polymer industry, profitability depends not only on steady-state operation, but also on grade transition policies. In a continuous plant, the term grade transition refers to the application of a set of heuristic rules, based mainly on plant experience, for carrying out product plant transitions. The use of heuristic rules leads to nonhomogeneous grade products. Therefore, to minimize the production of off-specification products, there is a clear need for systematic grade transition procedures. Usually, several polymer grades are produced with the same equipment in continuous plants. Market demands motivate periodic changes from one grade to another, so optimal grade transition operation is an essential feature of a profitable process.

Much work has been devoted to grade transition optimization. Flores-Tlacuahuac et al.^[19] applied simultaneous dynamic optimization (SDO) techniques to solve unstable transitions problems for high-impact polystyrene reactors on open-loop unstable polymerization that were conducted between fully specified steady states. In another approach, where steady states are not known *a priori*, the only known parameters are the target molecular weights to be produced at each steady state.^[20] PSE-oriented publications concerning CLRP processes are increasing. Lemoine-Nava et al.^[21] worked on the nonlinear behavior of the NMRP of styrene in a continuous stirred tank reactor (CSTR). They analyzed several manipulated variables as bifurcation parameters. In a second work, they extended this study to obtain optimal operating policies for the industrial-level semi-batch CLRP of styrene. They applied an SDO approach to solve the resulting problem.^[22]

Intense research has been performed on steady-state optimization processes. Costa et al.^[23] reviewed the topic, emphasizing on the different modeling assumptions for polymerizations in tubular reactors. They also optimized the steady-state operation of a three-zone tubular styrene polymerization reactor. Using the wall temperature of each reactor zone as the only manipulated variable, they solved a multiobjective optimization problem in order to simultaneously maximize monomer conversion and minimize polydispersity.

Related to the specific topic of CLRP processes carried out in tubular reactors, Enright et al.^[24] showed the feasibility of NMRP of styrene in such reactors. Zhang and Ray^[13] developed a mathematical model for NMRP in a tubular

reactor with axial dispersion, and compared their model predictions against experimental data for batch polymerization. Faliks et al.^[25] carried out an optimization study for NMRP in a tubular reactor, considering average values of molecular weight. Asteasuain et al.^[26] developed a model for NMRP considering the full molecular weight distribution (MWD), and addressed the optimization of such system using the gPROMS software (Asteasuain et al.^[18]). The study of tubular reactors for ATRP (Noda et al.^[27], Müller et al.^[28], Chan et al.^[29]) and (miniemulsion) RAFT (Russum et al.^[30–32]) polymerizations has also been addressed in the literature.

In this work, our aim is to develop a dynamic optimization study and compute the optimal grade transition policies for the NMRP of styrene carried out in a tubular reactor. For this purpose we cast this problem as a dynamic optimization problem that can be used to get optimal operation policies around regions with potential operability problems.

The outline of this paper is as follows. In the second section, the polymerization dynamic mathematical model is described. The third section describes the SDO strategy used to compute the optimal transition trajectories. The fourth section contains the computation of the optimal transition trajectories as well as the discussion of there-sults. Finally, the conclusion of this work is presented in the fifth section.

Process Mathematical Model

The mathematical models of tubular reactors are of distributed nature. This means that properties related to the reactor behavior can, in principle, change along a three-coordinate system giving rise to a steady-state mathematical model. If these reactor properties in fixed spatial positions also depend upon time, the resulting model will be dynamic in nature. In both cases, the underlying mathematical models will be cast in terms of a system of nonlinear partial differential equations (PDEs). Common sources of nonlinear behavior are associated to the Arrhenius-like kinetic expressions and/or bilinearities, just to name a few of them. The present state of the art in numerical analysis and computing makes relatively easy to simulate the performance of tubular reactors in one and two dimensions using dynamic models. The simulation of tubular reactors using three-dimensional dynamic may require special numerical procedures, depending on the complexity of the kinetic expressions, and the nonlinear behavior embedded into the models. The complexity in simulating tubular reactors stems from the fact that the numerical solution of PDEs requires of a discretization approach. Such discretization approach might give rise to large scale systems of equations, whose efficient and robust

solution may represent computational challenges. Moreover, as additional modeling details are incorporated (i.e., particle size distribution), the numerical solution of the underlying model might demand the use of advanced computing facilities. After realizing that the dynamic simulation of tubular reactors can be handled efficiently (at least for one- and two-dimensional systems), one of the next natural steps would be to address both the steady-state and dynamic optimization of such complex systems. The optimization of systems governed by systems of PDEs is presently a relevant and challenging research problem,^[33] and much effort is needed to propose new optimization algorithms to address the robust and efficient optimization of such large-scale systems. Even when optimization can be conducted by a heuristic searching mechanism (i.e., using process simulation to detect improved operational and economic features), there is not a guarantee that the optimized process will have embedded optimality characteristics, namely, that better optimal solutions could have been overlooked. From our point of view, process optimization should be conducted using both sound theoretical and numerical procedures, aimed at detecting improved operational and economic characteristics.

In this work, the corresponding mass and energy balances, as well as the kinetic expressions for each species, are considered for the calculation of the concentrations and temperatures (both the reactor and the cooling jacket). As discussed,^[13] an axial dispersion model is employed to represent the tubular reactor for living free-radical polymerization. Both the mechanism of the NMRP considered in this work, and their mathematical model were previously reported by Bonilla et al.^[14] The general kinetic mechanism for the NMRP of styrene via the monomolecular process is described in Table 1, whereas Table 2 contains the numerical values of the activation energy and pre-exponential factors of the Arrhenius kinetic rate constants. The one-dimensional PDE model reads as follows:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M}{\partial x} - 2K_{\text{dim}}M^2 - K_iDM - K_pM(D + M + R) + K_{\text{decomp}}M_{\text{ON}_x} - K_pMY_0 - K_{\text{trm}}MY_0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_{\text{dim}}M^2 - K_iDM - K_{\text{trd}}DY_0 - K_{h_3}DNO_x \quad (2)$$

Table 1. NMRP kinetic scheme.

Nitroxyl ether decomposition	$\text{NO}_E \xrightleftharpoons[k_{d2}]{k_{a2}} R + \text{NO}_x$
Mayo dimerization	$M + M \xrightarrow{k_{\text{dim}}} D$
Thermal initiation	$D + M \xrightarrow{k_i} M + D$
First propagation (primary radicals)	$R + M \xrightarrow{k_p} P_1$
First propagation (monomeric radicals)	$M + M \xrightarrow{k_p} P_1$
First propagation	$D + M \xrightarrow{k_p} P_1$
Propagation	$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$
Dormant-living exchange (monomeric alkoxyamine)	$M + \text{NO}_x \xrightleftharpoons[k_{d2}]{k_d} M_{\text{ON}_x}$
Dormant-living exchange (polymeric alkoxyamine)	$P_n + \text{NO}_x \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} P_n\text{ON}_x$
Alkoxyamine decomposition	$M_{\text{ON}_x} \xrightarrow{k_{\text{decomp}}} M + \text{HON}_x$
Rate enhancement reaction	$D + \text{NO}_x \xrightarrow{k_{h_3}} D + \text{HON}_x$
Termination by combination	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{\text{tc}}} D_{n+m}$
Termination by disproportionation	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{\text{td}}} D_n + D_m$
Transfer to monomer	$P_n + M \xrightarrow{k_{\text{trm}}} M + D_n$
Transfer to dimer	$P_n + D \xrightarrow{k_{\text{trd}}} D + D_n$

Table 2. NMRP kinetic parameters, T in K and $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

k_i	$e^{-7.0233} e^{-7616.7/T}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{dim}	$10^{4.4} e^{-93.5/RT}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_p	$10^{7.63} e^{-32.51/RT}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{tc}	$1.7 \times 10^9 e^{-843/T}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{td}	0	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{trm}	0	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{trd}	0	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{decomp}	$5.7 \times 10^{14} e^{-153/RT}$	$\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{h_3}	0.1	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_d	$4.7 \times 10^9 e^{-9.6296/RT}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_a	$3 \times 10^{13} e^{-124/RT}$	$\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{d_2}	k_d	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{a_2}	k_a	$\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\frac{\partial \text{NO}_x}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 \text{NO}_x}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial \text{NO}_x}{\partial x} - K_{a_2} \text{NO}_x + K_{d_2} \text{NO}_x R \quad (3)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M}{\partial x} + K_i DM - K_p MM - K_d \text{NO}_x M + K_a M_{\text{ON}_x} + K_{\text{trm}} MY_0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial R}{\partial x} - K_p R M + K_{a_2} \text{NO}_x - K_{d_2} R \text{NO}_x \quad (5)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_i DM - K_p D M + K_{\text{trd}} DY_0 + K_{h_3} D \text{NO}_x \quad (6)$$

$$\frac{\partial \text{NO}_x}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 \text{NO}_x}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial \text{NO}_x}{\partial x} - K_d \text{NO}_x Y_0 + K_a Z_0 + K_{a_2} \text{NO}_x - K_d \text{NO}_x M + K_a M_{\text{ON}_x} - K_{d_2} \text{NO}_x R - k_{h_3} D \text{NO}_x \quad (7)$$

$$\frac{\partial M_{\text{ON}_x}}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 M_{\text{ON}_x}}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M_{\text{ON}_x}}{\partial x} + K_d \text{NO}_x M - K_a M_{\text{ON}_x} - K_{\text{decomp}} M_{\text{ON}_x} \quad (8)$$

$$\frac{\partial Y_0}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Y_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_0}{\partial x} + K_p M(D + M + R) + K_a Z_0 - Y_0(K_d \text{NO}_x + K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D + (k_{\text{tc}} + k_{\text{td}}) Y_0) \quad (9)$$

$$\frac{\partial Y_1}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_1}{\partial x} + K_p M(D + M + R) + K_p MY_0 + K_a Z_1 - Y_1(K_d \text{NO}_x + K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D + (k_{\text{tc}} + k_{\text{td}}) Y_0) \quad (10)$$

$$\frac{\partial Y_2}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Y_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_2}{\partial x} + K_p M(D + M + R + Y_0 + 2Y_1) + K_a Z_2 - Y_2(K_d \text{NO}_x + K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D + (k_{\text{tc}} + k_{\text{td}}) Y_0) \quad (11)$$

$$\frac{\partial Z_0}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Z_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_0}{\partial x} + K_d \text{NO}_x Y_0 - K_a Z_0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Z_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_1}{\partial x} + K_d \text{NO}_x Y_1 - K_a Z_1 \quad (13)$$

$$\frac{\partial Z_2}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Z_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_2}{\partial x} + K_d \text{NO}_x Y_2 - K_a Z_2 \quad (14)$$

$$\frac{\partial Q_0}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Q_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_0}{\partial x} + (1/2 K_{\text{tc}} + K_{\text{td}}) Y_0^2 + Y_0(K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D) \quad (15)$$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_1}{\partial x} + (K_{\text{tc}} + K_{\text{td}}) Y_0 Y_1 + Y_1(K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D) \quad (16)$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_2}{\partial x} + (K_{\text{tc}} + K_{\text{td}}) Y_0 Y_2 + K_{\text{tc}} Y_1^2 + Y_2(K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D) \quad (17)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_{\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{-Ud\pi(T - T_j)/A + \Delta H_i K_p M(D + M + R + Y_0)}{\rho C_p} \quad (18)$$

$$\frac{\partial T_j}{\partial t} = -v_w \frac{\partial T_j}{\partial x} + \frac{Ud\pi(T - T_j)}{\rho_w C_{p_w} A_n} \quad (19)$$

whereas the initial and boundary conditions, respectively, are given as:

$$t = 0 \quad C_i = C_{0i}, \quad T = T_0, \quad T = T_{j0} \quad (20)$$

$$x = 0 \quad C_i = C_{i,\text{inlet}} + \frac{D_{\text{eff}}}{v_x} \frac{dC_i}{dx}, \quad T = T_{\text{inlet}} + \frac{\alpha_{\text{eff}}}{v_x} \frac{dT}{dx} \quad (21)$$

$$x = L \quad \frac{dC_i}{dx} = 0, \quad \frac{dT}{dx} = 0 \quad (22)$$

$$X = \frac{Y_1 + Z_1 + Q_1}{Y_1 + Z_1 + Q_1 + M} \quad (23)$$

where $C_i = M, D, \text{NO}_E, M', R', D', \text{NO}_X, M_{\text{ON}_X}, Y_0, Y_1, Y_2, Q_0, Q_1, Q_2, Z_0, Z_1, Z_2$ represent the different chemical species, and $\alpha_{\text{eff}} = k/\rho C_p$. The set of design parameters at the nominal point, as well as thermodynamic properties, are shown in Table 3. It should be noticed that the aforementioned dynamic mathematical model of the polymerization reactor tubular, given in Equation (1)–(19), corresponds to convection–diffusion–reaction system whose numerical solution has been widely addressed in the literature.^[34,35]

Dynamic Optimization

When addressing the optimization of distributed parameter systems some previous work has to be done before proceeding with the optimization procedure. Since numerical optimization solvers are unable to directly solve optimization problems formulated in terms of PDEs, these systems have to be transformed, through a proper approximation, into a set of algebraic equations. The transformation (or discretization) approach has to be chosen with care. Although several discretization schemes have been proposed (finite element, spectral methods, finite differences, etc.)^[34–36] to approximate the behavior of distributed parameter systems, presently there is not a clear

and definite evidence about the best way to address this issue. It is probably true that the best discretization scheme is problem-dependent. Anyhow, and without further evidence, in this work we used a simple finite differences approximation scheme, since it is relatively simple to use and implement and it also seems to be right for the geometry of the distributed system considered in this paper. Some partial evidence that supports the approximation by finite differences, at least when addressing the dynamic simulation of distributed systems, can be found elsewhere.^[36] Two approaches have been considered when finite difference discretization methods for distributed parameter systems are used. In the past, the usual approach was to discretize both the spatial and time components, giving rise to a system of algebraic equations.^[37] However, with the advent of powerful algorithms for the numerical integration of differential equations, only the spatial components have to be discretized. Therefore, the resulting set of ordinary differential equations (ODEs) is numerically integrated. This kind of approach for the numerical solution of distributed system is known as the method of lines (MOL).^[38] In this work, we followed this approximation scheme: the spatial components are discretized by finite differences, whereas the time component is discretized using orthogonal collocation on finite elements,^[39] an approach that has nice numerical properties if only ODEs are involved.

In this section, the dynamic optimization problem for a tubular reactor where living free-radical polymerization takes place is shown. As mentioned before, the MOL^[38] was used for spatial discretization, thus converting the PDE system into a differential-algebraic equation (DAE) system.

Table 3. Simulation data.

Monomer initial concentration, M^o	8.7	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Feed stream volumetric flow rate, Q^o	1.9604	$\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
Cooling water volumetric flow rate, Q_w^o	1.1	$\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
Feed stream temperature, T^o	403	K
Cooling water temperature, T_j^o	293	K
Heat of reaction, ΔH_r	−73 000	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cross-sectional area of jacket annulus, A_n	1	m^2
Heat Transfer area, A	0.5026	m^2
Global heat-transfer coefficient, U	80	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Cooling water density, ρ_w	1.00	$\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$
Feed stream density, ρ	0.915	$\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$
Polymer heat capacity, C_p	1647.27	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Cooling water heat capacity, C_{p_w}	4045.7	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Thermal conductivity, α_{eff}	0.1227	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Mass diffusivity, D_{eff}	2×10^{-9}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Length of tubular reactor, L	20	m

A fourth order upwind difference approach was used to approximate the diffusive term, and a fourth order upwind difference one to approximate the convection term. Details on the spatial discretization approach are offered in the Appendix. It has been claimed^[38] that because convection–diffusion–reaction systems involve parabolic and hyperbolic terms, different approximation schemes should be used for each term. In fact, parabolic systems, featuring only diffusive terms, are relatively easy to integrate. However, when convective terms are also incorporated, the numerical integration of the resulting hyperbolic–parabolic distributed system can be hard to perform if proper discretization schemes are not used. By implementing a finite differences spatial discretization approach for the distributed parameter system, and by incorporating the boundary conditions, the original problem is transformed into a DAE optimization problem. There are two main approaches to solve dynamic optimization problems. In the sequential approach, the optimization is performed in the space of the independent variables only. The DAE state profiles are determined by using a numerical integration scheme. Inequality constraints are typically penalized in the objective function. On the other hand, in the so-called simultaneous approach all the time-dependent variables are discretized and the optimization is performed in the space of the discretized variables. Although the size of the problem in this approach tends to be large, there is scope for exploiting the structure of the equations.^[40] In this work a simultaneous approach using orthogonal collocation on finite elements for temporal discretization is used to solve the DAE optimization problem. Therefore, the temporal and spatial discretizing approaches of the PDE system give rise to a large-scale nonlinear programming (NLP) which is solved with an NLP code tailored to handle that type of problems such as IPOPT.^[40]

It should be stressed that in industrial polymer reactor operation, when a grade transition scenario is enforced, such grade transition operations should feature minimum grade transition time. This is so because minimum transition time assures that few off-spec material is produced. Moreover, the amount of both raw material and energy required during grade transition will also be reduced, especially when nonoptimal grade transition policies are used. The computation of optimal grade transition policies in the aforementioned distributed system is carried out by solving the following optimization formulation:

$$\text{Min} \int_0^{t_f} \omega_i (\theta(t) - \theta_{\text{des}})^2 + \omega_f (u - u_{\text{des}})^2 \quad (24)$$

s.t. PDAE model:

$$\frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = F(\theta(t), y(t), u(t), t, p, \theta_x, \theta_{xx}) \quad (25)$$

$$G(\theta(t), y(t), u(t), t, p) = 0 \quad (26)$$

Initial conditions:

$$\theta(0, x) = \theta^0 \quad (27)$$

Boundary conditions:

$$\theta_x(t, x=0) = H(\theta, p) \quad (28)$$

$$\theta_x(t, x=L) = 0 \quad (29)$$

Bounds:

$$\begin{aligned} \theta^L &\leq \theta(t, x) \leq \theta^U \\ y^L &\leq y(t, x) \leq y^U \\ u^L &\leq u(t, x) \leq u^U \end{aligned} \quad (30)$$

where F is the vector of the right-hand sides of the differential equations in the PDAE model, G is the vector of algebraic equations, θ is the differential state vector, θ^0 are the initial values of θ , θ_{des} is the new desired transition state, y is the algebraic state vector, u is the control profile vector, u_{des} is the reference control vector, p is a time-independent parameter, θ_x is the first-order derivative with respect to the x position, θ_{xx} is the second-order derivative with respect to the x position, t_f is the transition horizon, H is the right-hand side of the boundary conditions at $x=0$ as given in Equation (21), ω_i are weighting factors for the approximation of the decision variables to the desired values, and w_f are weighting factors to attain smooth profiles for the manipulated variables. Finally, the superscripts L and U stand for lower and upper values, respectively.

As mentioned before, by using the MOL, the PDAE system was spatially discretized to turn it into a DAE system. In this work, due to stability and numerical robustness reasons, we have used different finite difference schemes for the approximation of both θ_x and θ_{xx} . Because this is standard material, it has been moved to the Appendix. No more details about the PDAE spatial discretization procedure will be provided here. After spatial discretization of the PDAE system, the resulting DAE optimization problem is converted into an NLP by approximating state and control profiles by a family of polynomials on finite elements ($t_0 < t_1 \dots t_{\text{ne}} = t_f$). Here, we use a monomial basis representation for the differential profiles, as indicated in Equation (31):

$$\theta(t) = \theta_{i-1} + h_i \sum_{q=1}^{N_{\text{col}}} \Omega_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} \frac{d\theta}{dt_{i,q}} \quad (31)$$

where θ_{i-1} is the value of the differential variable at the beginning of element i , h_i is the length of element i , $d\theta/dt_{i,q}$ is the value of its first derivative in element i at the collocation point q , and Ω_q is the polynomial of order N_{col} satisfying

$$\Omega_q(0) = 0 \quad \text{for } q = 1, \dots, N_{\text{col}}$$

$$\Omega'_q(\rho_r) = \delta_{q,r} \quad \text{for } q, r = 1, \dots, N_{\text{col}}$$

where ρ_r is the location of the r th collocation point within each element. Continuity of the differential profile is enforced by

$$\theta_i = \theta_{i-1} + h_i \sum_{q=1}^{N_{\text{col}}} \Omega_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} \frac{d\theta}{dt_{i,q}} \quad (32)$$

Here, Radau collocation points are used because they allow constraints to be set easily at the end of each element and to stabilize the system more efficiently if high-index DAEs are present. In addition, the control and algebraic profiles are approximated using a similar monomial basis representation that takes the form

$$y(t) = \sum_{q=1}^{N_{\text{col}}} \psi_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} y_{i,q} \quad (33)$$

$$u(t) = \sum_{q=1}^{N_{\text{col}}} \psi_q \frac{t - t_{i-1}}{h_i} u_{i,q} \quad (34)$$

Here, $y_{i,q}$ and $u_{i,q}$ represent the values of the algebraic and control variables, respectively, in element i at collocation point q , ψ_q is the Lagrange polynomial of order N_{col} satisfying

$$\psi_q(\rho_r) = \delta_{q,r} \quad \text{for } q, r = 1, \dots, N_{\text{col}}$$

According to Equation (31), the differential variables are required to be continuous throughout the time horizon, whereas the control and algebraic variables are allowed to have discontinuities at the boundaries of the elements. It should be mentioned that, with the representation given in Equation (31), the bounds on the differential variables are enforced directly at element boundaries; however, they can be enforced at all collocation points by writing appropriate point constraints. Moreover, the integral objective function is approximated with Radau quadrature with n_e finite elements and N_{col} quadrature points in each element. This

leads to the following objective function:

$$\min \Phi = \sum_{i=1}^{n_e} h_i \sum_{j=1}^{N_{\text{col}}} [\omega_j (\theta(t_{ij}) - \theta)^2 + \omega_f (u_{ij} - u_{\text{des}})^2] \quad (35)$$

In summary, after spatial discretization, by the MOL, and time discretization, by orthogonal collocation on finite elements, the resulting expressions can be expressed as a large scale, structured NLP problem of the form:

$$\text{Min} \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} h_i \sum_{j=1}^{N_c} W_j [\omega_i (\theta_{ijN_p} - \theta_{\text{des}})^2 + \omega_f (u_{ij} - u_{\text{des}})^2] \right\} \quad (36)$$

subject to:

$$\theta_{ijn} = \theta_{in}^o + \tau h_i \sum_{k=1}^{N_c} A_{kj} \theta_{ikn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad (37)$$

$$j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 1, 2, \dots, N_p$$

$$\theta_{in}^o = \theta_{i-1n}^o + \tau h_{i-1} \sum_{k=1}^{N_c} A_{kN_c} \theta_{i-1kn}, \quad i = 2, \dots, N_e; \quad n = 1, 2, \dots, N_p \quad (38)$$

$$\theta_{ij2} = \beta_2 (10 \theta_{ij1} - 15 \theta_{ij2} - 4 \theta_{ij3} + 14 \theta_{ij4} - 6 \theta_{ij5} + \theta_{ij6}) - \beta_1$$

$$(-3 \theta_{ij1} - 10 \theta_{ij2} + 18 \theta_{ij3} - 6 \theta_{ij4} + \theta_{ij5}) + R_{ij2},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \quad (39)$$

$$\theta_{ij3} = \beta_2 (-\theta_{ij1} + 16 \theta_{ij2} - 30 \theta_{ij3} + 16 \theta_{ij4} - \theta_{ij5})$$

$$- \beta_1 (\theta_{ij1} - 8 \theta_{ij2} + 8 \theta_{ij4} - \theta_{ij5}) + R_{ij3},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \quad (40)$$

$$\theta_{ijn} = \beta_2 (-\theta_{ijn-2} + 16 \theta_{ijn-1} - 30 \theta_{ijn} + 16 \theta_{ijn+1} - \theta_{ijn+2})$$

$$- \beta_1 (-\theta_{ijn-3} + 6 \theta_{ijn-2} - 18 \theta_{ijn-1} + 10 \theta_{ijn} + 3 \theta_{ijn+1})$$

$$+ R_{ijn}, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c; \quad n = 4, \dots, N_p \quad (41)$$

$$\theta_{ijN_p-1} = \beta_2 (10 \theta_{ijN_p} - 15 \theta_{ijN_p-1} - 4 \theta_{ijN_p-2}$$

$$+ 14 \theta_{ijN_p-3} - 6 \theta_{ijN_p-4}) - \beta_1 (-\theta_{ijN_p-4} + 6 \theta_{ijN_p-3}$$

$$- 18 \theta_{ijN_p-2} + 10 \theta_{ijN_p-1} + 3 \theta_{ijN_p}) + R_{ijN_p-1},$$

$$i = 1, 2, \dots, N_e; \quad j = 1, 2, \dots, N_c \quad (42)$$

$$\frac{\alpha}{v_x} \frac{-25 \theta_{ij1} + 48 \theta_{ij2} - 36 \theta_{ij3} + 16 \theta_{ij4} - 3 \theta_{ij5}}{12 \Delta x} + (\theta_{ij1} - \theta_a) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (43)$$

$$\frac{3 \theta_{ijN_p-4} - 16 \theta_{ijN_p-3} + 36 \theta_{ijN_p-2} - 48 \theta_{ijN_p-1} + 25 \theta_{ijN_p}}{12 \Delta x} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; j = 1, 2, \dots, N_c \quad (44)$$

$$\theta_{in}^o = \theta_0, \quad i = 1, 2, \dots, N_e; n = 1, 2, \dots, N_p \quad (45)$$

where $\beta_1 = v_x/12\Delta x$, $\beta_2 = \mathcal{D}_{\text{eff}}/12\Delta x^2$, N_e is the number of finite elements, N_c is the number of collocation points including the right boundary in each element, N_p is the equally spaced number of points for spatial discretization, θ_{ijn} stands for the state value evaluated at each discretized ij point and n th spatial discretization point, u_{ij} stands for the manipulated variable value evaluated at each discretized ij point, h_i is the finite element length of the i th element, W_j are the Radau quadrature weights, θ_{in}^o is the state at the beginning of each element on each axial point, A_{kj} is the collocation matrix, θ_{ikn} is the first-order derivative of the state on each axial point, and Δx is the constant distance between adjacent spatial discretization points as given in Equation (57). In this formulation τ stands for the desired transition time. Also notice that in this formulation the length of each finite element has been taken as the same and computed as $h_i = 1/N_e$. Finally R_{ijn} denotes the growth term of each species due to reactions evaluated at each discretized ij point and n th spatial discretization point. α is used in two ways, as effective thermal diffusivity for energy boundary condition and as dispersion coefficient for mass boundary condition. The optimization problem stated previously was solved using the mathematical modeling software AMPL and IPOPT algorithm for large scale solving the NLP problem. This algorithm follows a barrier approach, where the bound constraints in inequality 30 are replaced by logarithmic barrier terms that are added to the objective to give

$$\min f(x) - \mu \left[\sum_{i=1}^n \ln(x^{(i)} - x_L^{(i)}) + \sum_{i=1}^n \ln(x_U^{(i)} - x^{(i)}) \right] \quad (46)$$

$$\text{s.t. } c(x) = 0 \quad (47)$$

with a barrier parameter $\mu > 0$. Here, $x^{(i)}$ denotes the i th component of the vector x . Because the objective function of this barrier problem becomes arbitrarily large as $x^{(i)}$ approaches either of its bounds, a local solution $x_*(\mu)$ of this problem lies in the interior of this set, i.e.,

$x_U > x_*(\mu) > x_L$. The degree of influence of the barrier is determined by the size of μ , and under certain conditions, $x_*(\mu)$ converges to a local solution x_* of the original problem 35–45 as $\mu \rightarrow 0$. Consequently, a strategy for solving the original NLP is to solve a sequence of barrier problems 46 and 47 for decreasing barrier parameters μ_l , where l is the counter for the sequence of subproblems. IPOPT follows a primal–dual approach and applies a Newton method to the resulting Karush–Kuhn–Tucker (KKT) conditions. Exact first and second derivatives for this method are provided automatically through the AMPL interface.

Results and Discussion

In this section several grade transition problems are addressed. The objective is to compute optimal values of the corresponding manipulated variables featuring minimum transition time. This also leads to get minimum off-spec material during such grade transition scenarios. As mentioned in Flores-Tlacuahuac and Grossmann,^[41] rather than selecting the transition time as a decision variable, we have decided to compute the minimum transition time implicitly as function of the operating processing conditions. We have done so because when the transition time is included as decision variable, this tends to increase the convexity of the problem, leading to an optimization problem harder to solve. As explained in ref.,^[41] the optimal value of the transition time is computed in an iterative way. However, in our experience solving several types of MIDO problems, only a few iterations are usually needed in order to get the optimal transition time. The reader is referred to ref.^[41] for more details about this point.

Because of the strong nonlinearities involved in the kinetics of living free-radical polymerizations, and the mass and energy transport interactions, it is highly probable that the addressed tubular reactor might exhibit highly nonlinear behavior in the form of multiple steady states, input multiplicities, high parametric sensibility, chaotic oscillatory behavior, etc.^[42] The presence of nonlinear behavior might turn out to be adverse for the suitable operation of this type of reactor since this may make the closed-loop control of the process more complicated. Since grade transition operations can go through nonlinear operating regions, the computation of optimal dynamic transitions could be rather hard to achieve. This is especially true if some of the operating points turn out to be open-loop stable. In previous reports,^[43] we have discussed in detail the reasons why the approach used in this work for solving optimal grade transition problems, is perfectly suited for transition problems featuring highly nonlinear behavior and unstable open-loop operating points.

Table 4. Analyzed cases.

Cases	Initial point						Final point							
	Q_w	M_f	T_f	M	NO_E	T	T_j	Q_w	M_f	T_f	M	NO_E	T	T_j
A	1.1			7.48	4.18E-4	380.47	347.30	0.935			7.15	1.43e-4	396.81	356.94
B	1.1			7.48	4.18E-4	380.47	347.30	0.865			6.82	2.23e-5	411.47	361.52
C			403	7.48	4.18E-4	380.47	347.30			404	6.95	6.32e-5	399.03	351.77
D		8.7		7.48	4.18E-4	380.47	347.30		7.83		7.24	1.3e-3	359.76	340.16
E		8.7		7.48	4.18E-4	380.47	347.30		7.134		6.73	1.8e-3	354.20	337.64

M , NO_E , M_f in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; T , T_j , T_f in K, and Q_w in $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

In order to compute optimal grade transitions in NMRP of styrene in tubular reactors, different grade products were designed. Information regarding the analyzed cases is summarized in Table 4 and Table 6, where the information about the initial and final values of the manipulated variables and some system states are shown. It should be noted that system state values at the so-called initial and final points refer to values at the reactor outlet. In all the cases, it was assumed that the reaction system was initially operating under steady-state conditions and the transition also ended at a given steady-state operating point. Starting from the initial point, the optimal grade transition behavior to different hypothetical grade products was analyzed. Although the initial grade performs as a conventional free-radical polymerization but the final transitions, where higher monomer conversions were achieved, are typical controlled/living polymerizations (in Cases A, B, and C, polydispersity indexes lower than 1.5 are obtained). The grade transition problems were solved on an Intel Centrino Duo, 1.6-GHz PC running the Windows operating system. After some trials, we found that 51 points were adequate for spatial discretization, whereas 5 finite elements and 3 internal collocation points were enough for time discretization. Moreover, the application of both spatial and time discretization procedures gives rise to a 19 068 decision variables, and 19 065 constraints. Problem sizes and performance of the optimizer are shown in Table 5. As mentioned before, all of the transition trajectories always

Table 5. Statistics of the grade transition problem.

Cases	iters	CPU time
A	84	7.7127
B	67	5.0172
C	98	7.4226
D	44	3.4236
E	72	5.6986

CPU time is in hours using a Intel Centrino Duo running at 1.6 Ghz.

started from the same steady-state conditions, and only three of them ended up around a region of higher monomer conversion.

A Transition

For this transition, the flow rate of cooling water was taken as the manipulated variable (see Figure 1). From this, we notice that the dynamical optimal transition trajectory implies to keep constant the flow of cooling water for almost 2 h, and then reduce it by around 20%, followed by small increments until the final desired value is reached. The transition time is long (around 7 h), compared to the reactor time constant. The behavior observed in most of the state trajectories shown in Figure 1, is what we would normally expect to see in a polymerization reaction system. Because of the high sensitivity of monomer conversion to increasing temperature, monomer concentration drops after 140 min. The amount of heat released by the polymerization reaction system is enough to reach the final desired reactor temperature. Excess heating is withdrawn by the cooling system. It should be noticed that, because the cooling water temperature must lie below the 100 °C physical upper bound, the dynamic optimization formulation reaches this upper limit. In order to meet this constraint, the cooling water flow rate should be decreased to $0.935 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. Monomer conversion increases toward the end of the transition, ending up at a value higher than the initial one.

In the polydispersity index profile a notable improvement is observed, staying inside the permissible limits for living radical polymerization. As for the molecular weight a subdued transition is evident, and excellent control is once again confirmed.

B Transition

Although this grade transition problem is similar to the previous one in A, a larger monomer conversion is imposed.

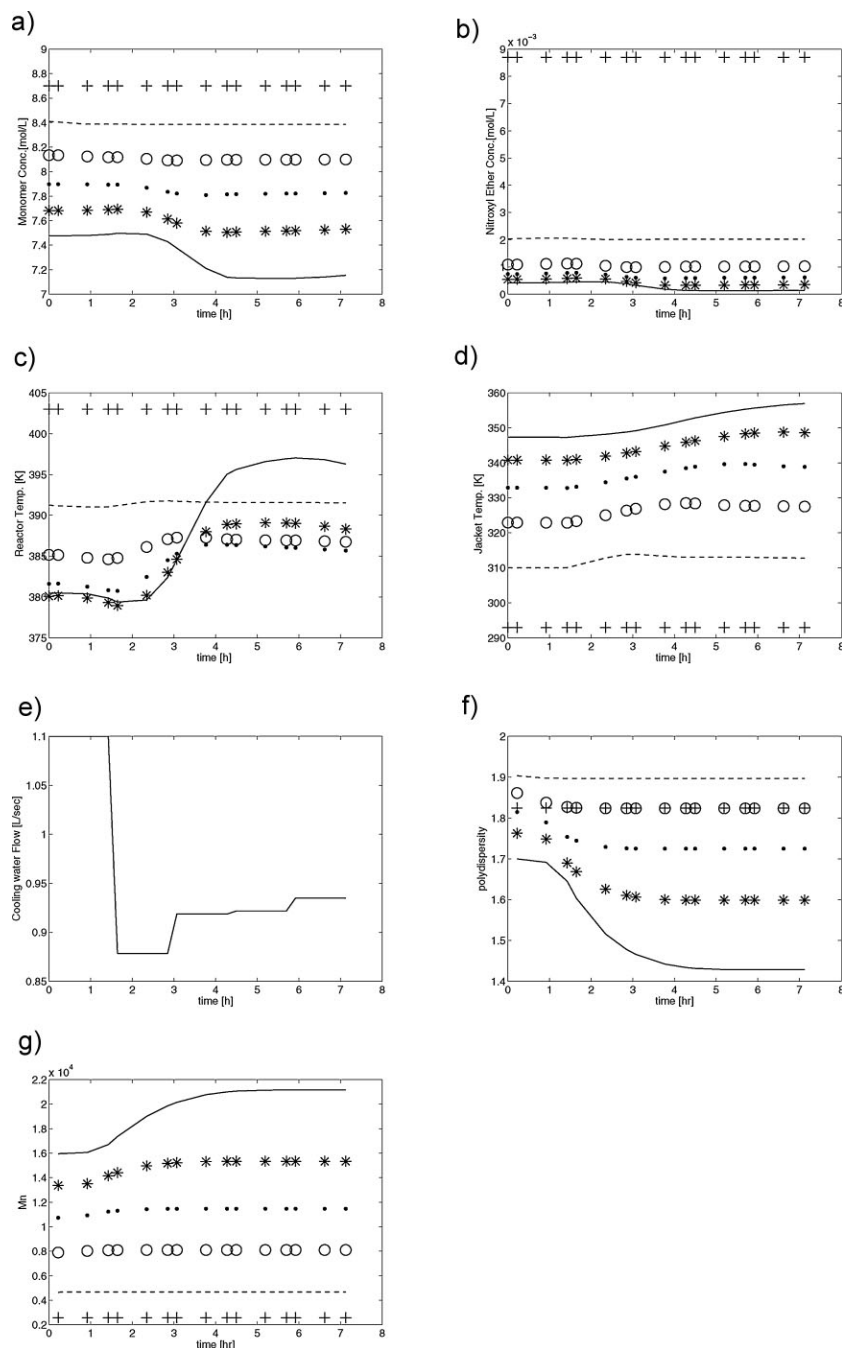


Figure 1. Case A. Time profiles of (a) monomer, (b) nitroxyl ether, (c) reactor temperature, (d) cooling jacket temperature, (e) flow rate of cooling water, (f) polydispersity index, (g) M_n , when the manipulated variable is flow rate of cooling water. Target monomer conversion: 21.08%. Results shown at the following discretization points: $+N_p = 1$, $-N_p = 11$, $oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $-N_p = 51$.

The objective was to assure that the flow rate of cooling water, taken as the only manipulated variable, would be able to deliver acceptable control. As expected, the B transition trajectory did not represent a computational

problem from an optimization convergence point of view. In Figure 2, we can see that the dynamic trajectories follow a pattern, similar to the one previously discussed under the A trajectory heading. It is observed, the temperature at reactor exit exceeds the feed stream temperature. This is an indication of the potential control problems of using the flow rate of cooling water as the only control variable. If we keep decreasing the flow rate of cooling water, this could lead to the emergence of a temperature peak, and to the presence of undesired runaway reaction conditions. It is well known that the presence of hot spots is one of the main problems for the proper closed-loop control of highly exothermic reactions.^[44] It is interesting to note that the internal reactor temperature profile, starts changing mainly from the middle part up to reactor outlet. The increase of the reactor temperature is more evident around the final part of the reactor. It is also interesting to note that larger monomer requirements seem to demand fewer iterations and smaller CPU time as seen from Table 5.

In this case the polydispersity index and the molecular weight again they turn out to be favored by the increase in the temperature of the reactor. The decrease in the flow rate of cooling water seems to favor this effect.

C Transition

For this transition the feed stream temperature was taken as the manipulated variable. The idea behind using different manipulated variables was to confirm potential advantages/difficulties of each candidate control variable during optimal grade transition dynamic optimization calculations. It is not claimed here that the feed stream temperature should be considered the best manipulated variable to carry out the type of product grade transition addressed in this paper. It is observed in Figure 3 that the best input policy is just a step change from the initial to the final value. However, the requested change in the value of the manipulated variable, does not occur right from the

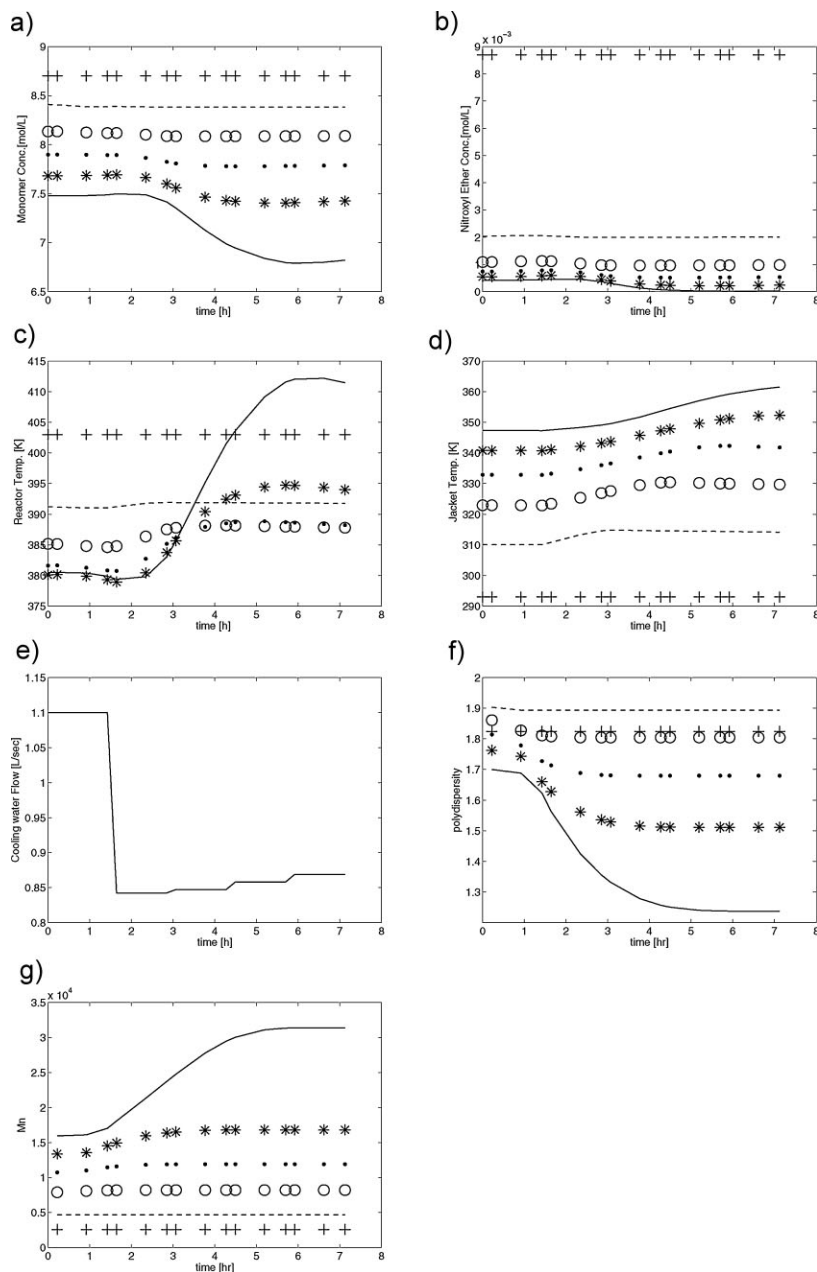


Figure 2. Case B. Time profiles of (a) monomer, (b) nitroxyl ether, (c) reactor temperature, (d) cooling jacket temperature, (e) flow rate of cooling water, (f) polydispersity index, (g) M_n , when the manipulated variable is the flow rate of cooling water. Target monomer conversion: 25.36%. Results are shown at the following discretization points: $^+N_p = 1$, $^-N_p = 11$, $^{\circ}N_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $^*N_p = 41$, $^-N_p = 51$.

beginning of the transition. Without optimal grade transition calculations, it would be difficult to guess the instant for the application of the control signal. As observed in Figure 3, the total global transition time is around 6 h. As in the cases of A and B transitions, a lag period of around 2 h at the beginning of the transition is observed. When that lag period is over, the reactor starts responding to the effect of

the manipulated variable. The heat needed for the observed temperature rise is provided by the highly exothermic polymerization reaction. The concentration of living polymer is much lower in NMRP than in conventional free-radical polymerization, which causes a slower polymerization rate. However, when temperature increases, the overall radical concentration, although still slow compared to conventional radical polymerization, also increases, because of the combined effect of temperature on the several reactions that determine polymer radical concentration (not only rate of radical production by fast initiator decomposition and thermal self-initiation, but also polymer radical activation, deactivation, and chain transfer to small molecules, as illustrated in Equation 9). That is why nitroxides at elevated temperatures act as polymerization mediators. The C–O bond is weak enough to reversibly dissociate at temperatures greater than 100 °C, thus establishing the activation–deactivation equilibrium between dormant and active chains. The addressed grade transition shows the strong influence that small changes on the feed stream temperature have on reactor temperature. The development of viscosity gradients across the reactor which may lead to hydrodynamic instabilities such as plugging and heating withdrawn by the cooling system is less uniform due to the combination of high heats of polymerization and low heat transfer coefficient in laminar flow. Furthermore in tubular reactors with exothermic reactions, there is a problem controlling the temperature in large diameter tubes. Without tight reactor temperature control, relatively small changes in the temperature of feed stream may upset the reactor operation. We have observed that larger changes in the temperature of feed stream are difficult to handle, giving rise to hot spots. An additional potential problem can also be observed in Figure 3: although a relatively large reactor temperature change is observed, the corresponding change in monomer concentration is modest. If we keep raising the temperature of the feed stream, eventually reactor runaway conditions will emerge. However, monomer conversion will not be increased in the same magnitude.

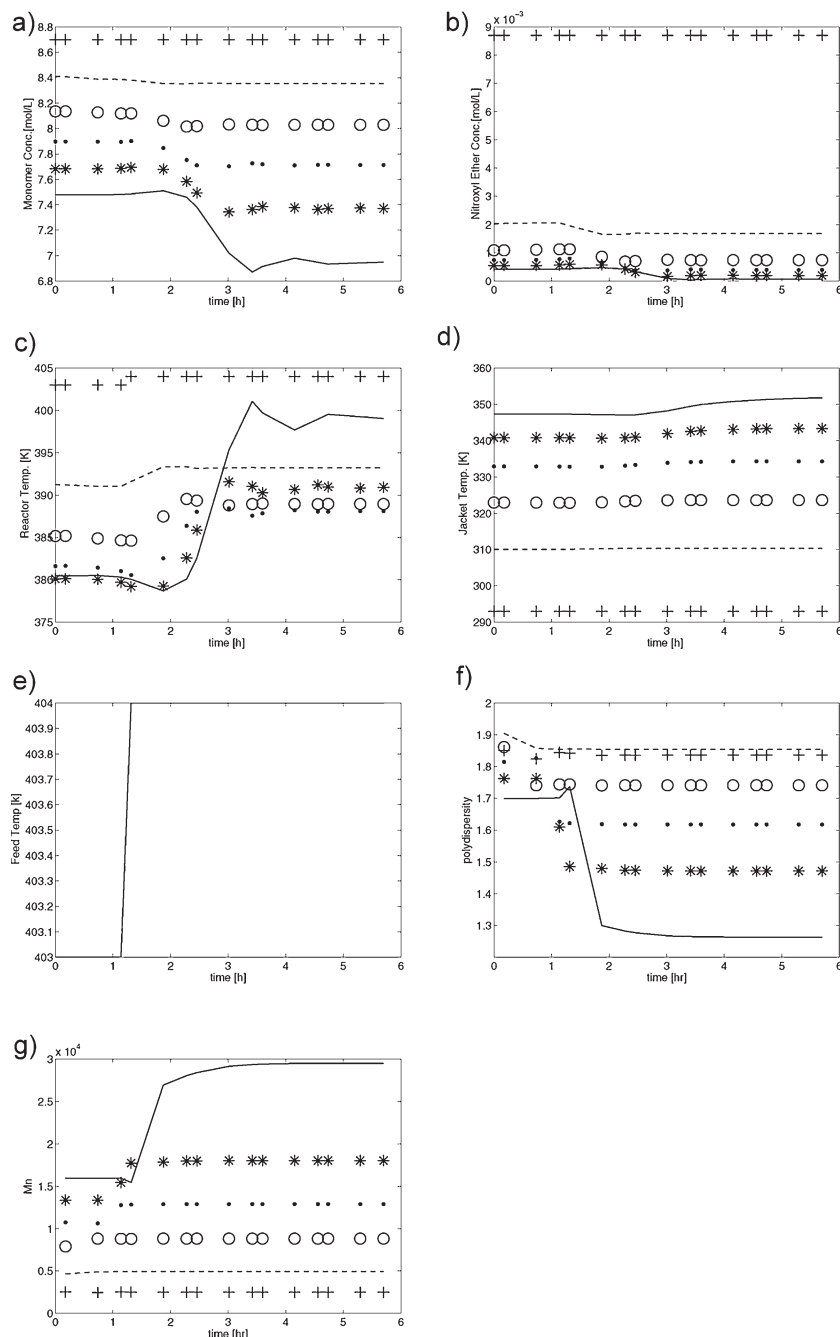


Figure 3. Case C. Time profiles of (a) monomer, (b) nitroxyl ether, (c) reactor temperature, (d) cooling jacket temperature, (e) Feed stream temperature, (f) polydispersity index, (g) M_n , when the manipulated variable is the temperature of feed stream. Results are shown at the following discretization points: $^+N_p = 1$, $^-N_p = 11$, $^{\circ}N_p = 21$, $^{\cdot}N_p = 31$, $^*N_p = 41$, $^-N_p = 51$.

The polydispersity index and the molecular weight profiles are highly sensitive to changes in the temperature of the reactor. This is mainly observed at the final section of the reactor length; at the beginning the behavior of the profiles is steady.

In the Cases A, B, and C, polydispersity and chain length were favored because exchange between active radicals and dormant species allows slow but simultaneous growth of all chains while keeping the concentration of radicals low enough to minimize termination. The initiator should decompose at once or in a very short time period so that all propagating radicals grow for the same time interval, therefore yielding polymer chains that are virtually of the same chain length.

D Transition

In this case the manipulated variable is the monomer feed concentration. The total transition time is about 7 h, as displayed in Figure 4. The transition implies changing the monomer feed concentration 10% from its nominal value. As observed from Figure 4, there is also an initial lag period. Monomer propagation stops almost completely during this lag period, until both the reactor and jacket temperatures reach their final values, as partial effect of the control action. When this happens, at around 140 min, propagation resumes; this is in part what allows the monomer concentration to reach its final value. However, because the reactor temperature remains at about 90 °C, a more likely cause for the suppression of the polymerization reaction has to do with the absence of primary radicals, and a stable-free radical supplied by the nitroxyl ether controller.

Furthermore, the loss of control in the structure of the polymer, expressed as high polydispersity index and a reduction on molecular weight, is evident. If the process operated in that region, it would not be controlled anymore. Finally, around the fourth hour of operation all the states come to their desired final transition values. The optimal grade transition calculations demonstrate that if our aim is to reach high monomer conversions, then it is probably safe to state that the monomer concentration feed stream should not be used for this purpose.

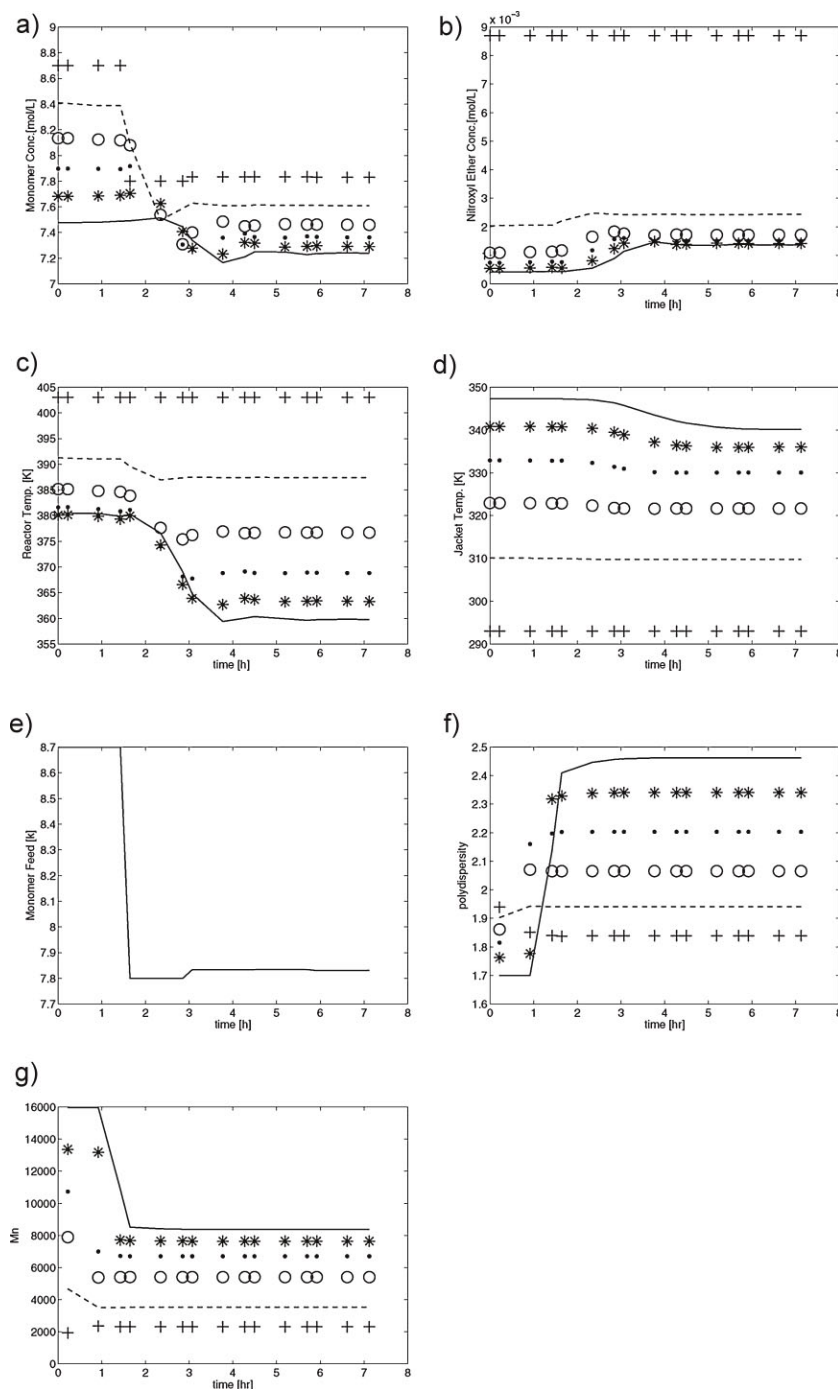


Figure 4. Case D. Time profiles of (a) monomer, (b) nitroxyl ether, (c) reactor temperature, (d) cooling jacket temperature, (e) monomer feed concentration, (f) polydispersity index, (g) M_n , when the concentration of the monomer feed stream is used as the manipulated variable. Target monomer conversion: 7.72%. Results are shown at the following discretization points: $^+N_p = 1$, $^-N_p = 11$, $^oN_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $-N_p = 51$.

E Transition

In this case, as in Case D, the manipulated variable is also the monomer feed concentration. However, the target mono-

mer conversion is different. In Figure 5, the time profiles of the optimal states and manipulated variable are displayed. No computational problems were observed for the computation of the dynamic optimal transition trajectory using the SDO approach. It is also observed in Figure 5 that the dynamic behavior of the different states follow similar patterns as in Case D. However, in this case the manipulated variable has an interesting interaction with the nitroxyl ether concentration. So, although the concentration of the monomer feed stream decreases, the increase in the concentration of free radicals allows the advance of the polymerization reaction. The use of lower feed monomer concentrations would certainly imply using solvents. The corresponding transfer to solvent rate constants would be needed if that reaction was important. However, in the case of styrene polymerization using conventional solvents, that reaction is usually negligible. However, if the reaction was important for a given solvent, the calculations could be easily repeated, and the effect was analyzed. Additionally, it is possible to observe that among all the transitions analyzed, this one presents the lowest values in both the reactor temperature and temperature of cooling water. Finally, both CPU time and the number of iterations increases when a lower concentration of the monomer feed stream is enforced. At first glance, the results obtained for the addressed optimal grade transition, seem to suggest that, because of no hot spots emerge when manipulating the monomer feed stream concentration, this variable could be a good candidate of a manipulated variable. However, even when hot spots are avoided, it is clear that reactor productivity would be decreased, because smaller amounts of monomer are transformed into the desired polymer product. Furthermore, high polydispersities and low molecular weights were again observed.

In all grade transitions, there is a initial lag since the fluid velocity is v_x , and it is assumed constant, the time for each fluid element to transverse the required distance from the reactor inlet to the outlet is L/v_x . Since the reactor is also

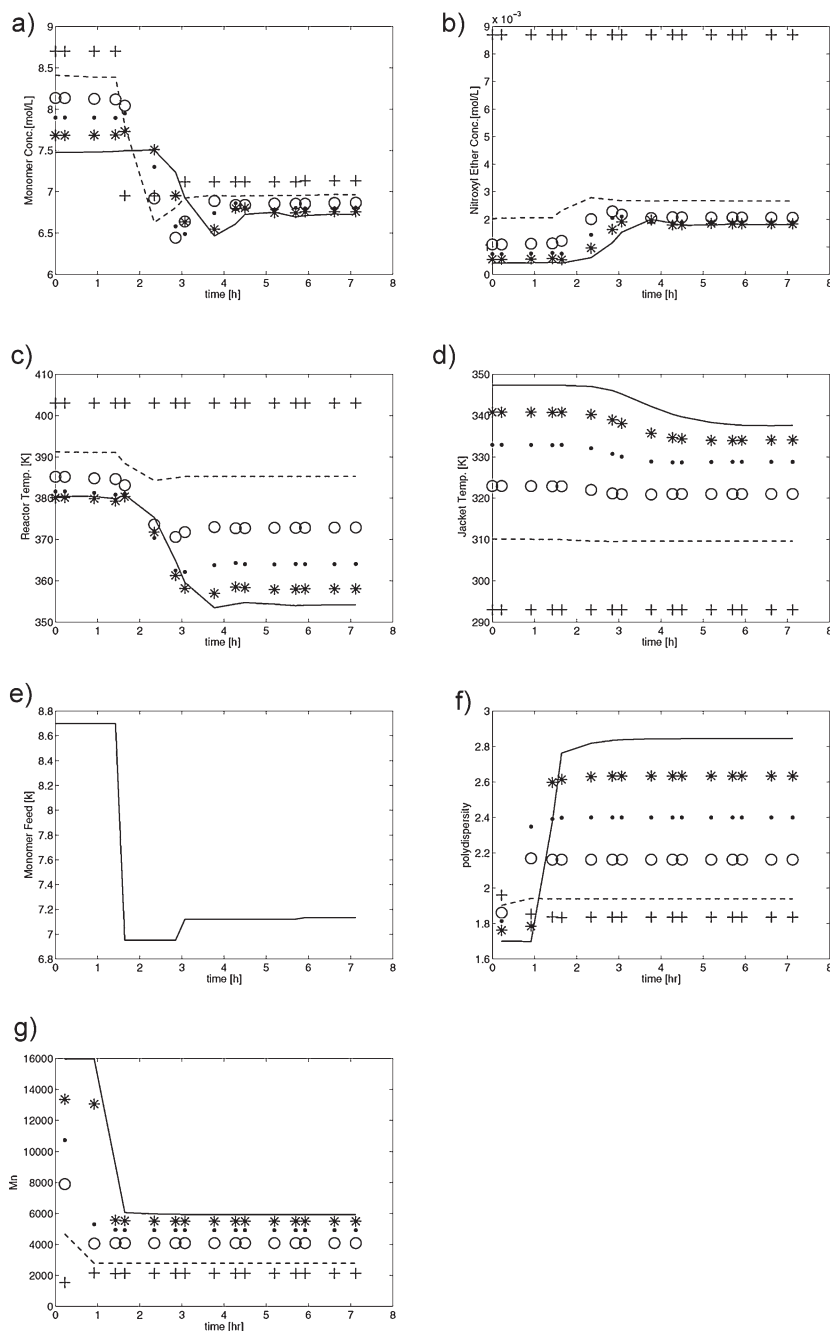


Figure 5. Case E. Time profiles of (a) monomer, (b) nitroxyl ether, (c) reactor temperature, (d) cooling jacket temperature, (e) monomer feed concentration, (f) polydispersity index, (g) M_n , when the concentration of the monomer feed stream is used as the manipulated variable. Target monomer conversion: 5.61%. Results are shown at the following discretization points: $+N_p = 1$, $--N_p = 11$, $^{\circ}N_p = 21$, $\cdot N_p = 31$, $*N_p = 41$, $-N_p = 51$.

assumed to be perfectly insulated, there will be no heat losses, or any other changes for that matter, experienced by each fluid element in the process. Thus, any changes implemented in the inlet will be preserved intact, to be

observed at the outlet after the time required to transverse the entire reactor length has elapsed.

Conclusion

The purpose of this study was to investigate the effect of potential manipulated variables, such as temperature, monomer addition, and volumetric flow rate of the cooling water, on the performance of NMRP of styrene in a tubular reactor, during grade transition operations. The problem is governed by a system of highly nonlinear PDEs, which are spatially discretized using the MOL. The resulting system is a DAE system which is then temporally discretized using collocation on finite elements. The dynamic optimization formulation was able to efficiently compute all the requested optimal transition trajectories.

By applying the optimization methodology described in this work, it was found that for similar target monomer conversions, the use of monomer feed concentration as manipulated variable leads to an optimization problem easier to solve, in comparison to the case where the manipulated variable is the flow rate of cooling water. On one hand, the profiles of reactor temperature and cooling jacket temperatures both decreased when monomer feed concentration was used as the manipulated variable. On the other hand, they both increased when flow rate of the cooling water jacket was the manipulated variable. If only a single manipulated variable should be used, then the results indicate that either temperature of feed stream or flow rate of the cooling water could be good candidates for becoming manipulated variables. Moreover, using such variables no decrease in reactor productivity is observed. However, tight control should be provided to avoid reactor runaway conditions.

The solution of the dynamic optimization problem led to optimal profiles of state and manipulated variables. The use of robust and efficient large-scale NLP algorithms is fundamental for the solution of the associated large-scales NLP problems. The greater compu-

Table 6. Weight factors used for each case of study.

Weight	A	B	C	D	E
ω_1	1	1	1	1	1
ω_2	500	150	10	10	1
ω_3	10^4	100	1	1	1
ω_4	1	1	1	1	1
ω_5	1	1	1	1	1
ω_6	1	1	1	1	1
ω_7	1	1	1	1	1
ω_8	1	1	1	1	1
ω_9	1	1	1	1	1
ω_{10}	1	1	1	1	1
ω_{11}	1	1	1	1	1
ω_{12}	1	1	1	1	1
ω_{13}	1	1	1	1	1
ω_{14}	1	1	1	1	1
ω_{15}	1	1	1	1	1
ω_{16}	1	1	1	1	1
ω_{17}	1	1	1	1	1
ω_{18}	1	1	1	1	1
ω_{19}	1	1	1	1	1
ω_{20}	1	1	1	1	1

tational load is due to the nonlinearity embedded in the model. In this work, we have shown the theoretical foundations that allow the SDO approach to solve transition problems.

Nomenclature

A_r	reactor cross-sectional area (m^2)
A_n	cross-sectional area of jacket annulus (m^2)
C_{pm}	feed stream heat capacity ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
C_{pw}	cooling water heat capacity ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
U	heat transfer coefficient ($J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$)
ΔH_r	heat of reaction ($J \cdot mol^{-1}$)
ρ_w	cooling water density ($kg \cdot L^{-1}$)
ρ_m	feed stream density ($kg \cdot L^{-1}$)
M	Monomer ($mol \cdot L^{-1}$)
D	Dimer
NO_E	Nitroxyl ether
$D\cdot$	Dimer radical
$R\cdot$	primary radical
$M\cdot$	Monomeric radical
$NO_x\cdot$	Nitroxyl radical
M_{ON_x}	Monomeric alkoxyamine
Y_n	n th moment of living polymer

Z_n	n th moment of dormant polymer
Q_n	n th moment of dead polymer
M_n	number average molecular weight
X	Monomer conversion
Q_w	volumetric flow rate of cooling water ($L \cdot s^{-1}$)
T	reactor temperature (K)
T_j	cooling jacket temperature (K)
k	thermal conductivity ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
D_{eff}	mass diffusivity ($m^2 \cdot s^{-1}$)
L	length of tubular reactor (m)
α_{eff}	effective thermal diffusivity ($m^2 \cdot s^{-1}$)
v_x	bulk average axial velocity ($m \cdot s^{-1}$)
v_w	cooling water average axial velocity ($m \cdot s^{-1}$)

Spatial Model Discretization

In this part we will show how to use the so-called MOL for the numerical solution of models described by PDEs. Although there are some other well-established numerical discretization techniques, such as the finite and volume element methods, the MOL is easier to explain and apply to the solution of complex PDE models.

The MOL consists in the transformation of the original PDE model into a system of ODE system. This is done by applying a discretization procedure to the spatial derivatives to transform them into a set of algebraic equations. Hence, the resulting set of ODEs can be numerically integrated by standard ODEs numerical procedures. In this way both the steady state and dynamic behavior of the original PDE model can be obtained. The discretization procedures are finite difference equations of different degrees and precision whose aim is to approximate the spatial behavior as best as it can be done. The discretization can be performed by using either as fixed or variable domain partition. Because discretization formulas based on fixed domain partitions are easier to use, in this part we will only use this type of discretization formulas. Hence, PDE models containing diffusive, convective, and reaction terms are termed diffusion–convection–reaction models.

Mathematical models of diffusion–convection–reaction distributed parameter systems, are characterized by featuring diffusive ($\partial^2 C / \partial x^2$), convective ($\partial C / \partial x$), and reaction terms. Taking into account only the diffusive term, the model is classified as a PDE of parabolic type, whereas if only the convective term is considered, then the PDE is classified as of hyperbolic type. Therefore, the model of the tubular reactor featuring diffusion and convection terms is named a PDE model of parabolic–hyperbolic type. Next the discretization formulas for each type of terms are discussed. For this purpose, the spatial domain has been divided as depicted in Figure A1. In this figure N_p stands for

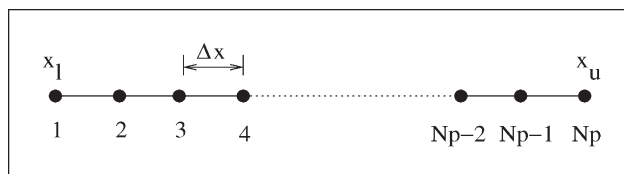


Figure A1. The spatial domain is divided into n equally sized discretization intervals denoted by Δx , x_1 and x_u are the lower and upper values of the spatial coordinate.

the total number of equally spaced discrete points, x_1 and x_u are the minimum and maximum values of the spatial coordinate x , whereas Δx is the constant distance between any two adjacent discrete points.

In order to compute a numerical solution to a PDE model, a set of so-called boundary conditions must be specified. The number of boundary conditions is simply the degree of the maximum spatial derivative. For instance, since the maximum spatial derivative degree is two for the PDE model described in Equation (1)–(22), then we have to specify two independent boundary conditions at certain locations of the reactor. Next, the main types of boundary conditions are discussed (in the equations below u stands for the dependent variable whereas x is the spatial coordinate).

• Dirichlet boundary conditions

at some point along the system length denoted by $x = x_1$

$$f(u, x) = 0 \quad (48)$$

• Neumann boundary conditions

at some point along the system length denoted by $x = x_2$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = f(u, x) \quad (49)$$

As shown below, the discretization formulas are different for the first discrete point depending upon the type of boundary conditions.

• Diffusive term

1. First point (Dirichlet boundary conditions)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_1 = \beta(45u_1 - 154u_2 + 214u_3 - 156u_4 + 61u_5 - 10u_6) \quad (50)$$

2. First point (Neumann boundary conditions)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_1 = \beta \left(-\frac{415}{6}u_1 + 96u_2 - 36u_3 + \frac{32}{3}u_4 - \frac{3}{2}u_5 - 50 \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_1 \Delta x \right) \quad (51)$$

3. Last point (Dirichlet boundary conditions)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{N_p} &= \beta(45u_{N_p} - 154u_{N_p-1} + 214u_{N_p-2} - 156u_{N_p-3} \\ &\quad + 61u_{N_p-4} - 10u_{N_p-5}) \end{aligned} \quad (52)$$

4. Last point (Neumann boundary conditions)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{N_p} &= \beta \left(-\frac{415}{6}u_{N_p} + 96u_{N_p-1} - 36u_{N_p-2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{32}{3}u_{N_p-3} - \frac{3}{2}u_{N_p-4} + 50 \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{N_p} \Delta x \right) \end{aligned} \quad (53)$$

5. Interior grid points

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_2 = \beta(10u_1 - 15u_2 - 4u_3 + 14u_4 - 6u_5 + u_6) \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_i &= \beta(-u_{i-2} + 16u_{i-1} - 30u_i + 16u_{i+1} - u_{i+2}), \\ i &= 3, \dots, N_p - 2 \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{N_p-1} &= \beta(10u_{N_p} - 15u_{N_p-1} - 4u_{N_p-2} + 14u_{N_p-3} \\ &\quad - 6u_{N_p-4} + u_{N_p-5}) \end{aligned} \quad (56)$$

where,

$$\Delta x = \frac{x_u - x_1}{N_p - 1} \quad (57)$$

$$\beta = \frac{1}{12\Delta x^2} \quad (58)$$

• Convective term

1. First point

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_1 = \gamma(-25u_1 + 48u_2 - 36u_3 + 16u_4 - 3u_5) \quad (59)$$

2. Interior grid points

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_2 = \gamma(-3u_1 - 10u_2 + 18u_3 - 6u_4 + u_5) \quad (60)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_3 = \gamma(u_1 - 8u_2 + 8u_4 - u_5) \quad (61)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_i = \gamma(-u_{i-3} + 6u_{i-2} - 18u_{i-1} + 10u_i + 3u_{i+1}),$$

$$i = 4, \dots, N_p - 1 \quad (62)$$

3. Last point

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_n = \gamma(3u_{N_p-4} - 16u_{N_p-3} + 36u_{N_p-2} - 48u_{N_p-1} + 25u_{N_p}) \quad (63)$$

where,

$$\gamma = \frac{1}{12\Delta x} \quad (64)$$

Acknowledgements: Angel Guillermo Zitlalpopoca-Soriano acknowledges the graduate scholarships for PhD studies from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) and Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Received: September 30, 2009; Revised: December 21, 2009; Published online: XXX; DOI: 10.1002/mren.200900059

Keywords: dynamic optimization; living polymerization; modeling; transitions; tubular reactor

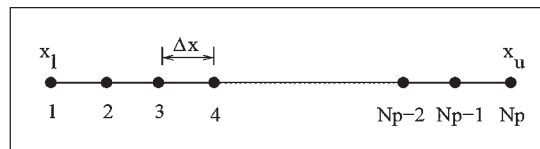
- [1] C. Auschra, E. Eckstein, A. Muhlebach, M. O. Zink, F. Rime, *Prog. Org. Coat.* **2002**, *45*, 83.
- [2] F. O. H. Pirrung, C. Auschra, *Polym. Prepr.* **2005**, *46*, 316.
- [3] C. J. Hawker, *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Eds., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken 2002, Ch. 10, p. 463.
- [4] T. Fukuda, A. Goto, Y. Tsujii, *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Eds., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken 2002, Ch. 9, pp. 407.
- [5] A. Goto, T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 329.
- [6] C. Yoshikawa, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5801.
- [7] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581.
- [8] C. Le Mercier, S. B. Acerbis, D. Bertin, F. Chauvin, D. Gimes, O. Guerret, M. Lansalot, S. Marque, F. Le Moigne, H. Fischer, P. Tordo, *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 225.
- [9] M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2830.
- [10] M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* **2002**, *35*, 248.
- [11] H. Fischer, *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Ed., ACS Symposium Series 854, American Chemical Society, Washington, DC 2003, Ch. 3.
- [12] E. Saldivar-Guerra, J. Bonilla, F. Becerril, G. Zacahua, M. Albores-Velasco, R. Alexander-Katz, L. Flores-Santos, L. Alexandrova, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 163.
- [13] M. Zhang, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1630.
- [14] J. Bonilla, E. Saldivar, E. Vivaldo-Lima, A. Flores Tlacuahuac, R. Pfaender, F. Tiscareno-Lechuga, *Polym. React. Eng.* **2002**, *10*, 227.
- [15] T. M. Kruse, R. Souleimonova, A. Cho, M. K. Gray, J. M. Torkelson, L. Broadbelt, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7812.
- [16] Y. Fu, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, *Macromol. React. Eng.* **2007**, *1*, 243.
- [17] J. Belicanta-Ximenes, P. V. R. Mesa, L. M. F. Lona, E. Vivaldo-Lima, t. N. McManus, A. Penlidis, *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 194.
- [18] M. Asteasuain, M. Soares, M. K. Lenzi, R. A. Hutchinson, M. Cunningham, A. Brandolin, J. C. Pinto, C. Sarmoria, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 414.
- [19] A. Flores-Tlacuahuac, L. T. Biegler, E. Saldivar-Guerra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2659.
- [20] M. Asteasuain, A. Bandoni, C. Sarmoria, A. Brandolin, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 3362.
- [21] R. Lemoine-Nava, A. Flores-Tlacuahuac, E. Saldivar-Guerra, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 370.
- [22] R. Lemoine-Nava, A. Flores-Tlacuahuac, E. Saldivar-Guerra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4637.
- [23] E. F. Costa, Jr. P. L. C. Lage, E. C. Biscaia, Jr. *Comput. Chem. Eng.* **2003**, *27*, 1591.
- [24] T. E. Enright, M. F. Cunningham, B. Keoshkerian, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 221.
- [25] A. Faliks, R. A. Yetter, C. A. Floudas, Y. Wei, H. Rabitz, *Polymer* **2001**, *42*, 2061.
- [26] M. Asteasuain, M. Soares, M. K. Lenzi, M. Cunningham, C. Sarmoria, J. C. Pinto, A. Brandolin, *Macromol. React. Eng.* **2007**, *1*, 622.
- [27] T. Noda, A. J. Grice, M. E. Levere, D. M. Haddleton, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2321.
- [28] M. Müller, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 31.
- [29] N. Chan, S. Boutti, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 222.
- [30] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1064.
- [31] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2484.
- [32] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *AIChE J.* **2006**, *52*(4), 1566.
- [33] *Large-Scale PDE-Constrained Optimization*, L. T. Biegler, O. Ghattas, M. Heinkenschloss, B. van Bloemen Waanders, Eds., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2003.
- [34] N. V. Mantzaris, *Comput. Chem. Eng.* **2001**, *25*, 1441.
- [35] N. V. Mantzaris, *Comput. Chem. Eng.* **2001**, *25*, 1463.
- [36] N. V. Mantzaris, *Comput. Chem. Eng.* **2001**, *25*, 1411.
- [37] B. Carnahan, H. A. Luther, J. O. Wilkes, *Applied Numerical Methods*, Wiley, New York 1969.
- [38] W. E. Schiesser, *The Numerical Method of Lines. Integration of Partial Differential Equation*, Academic Press, Inc., New York 1991.

- [39] B. Finlayson, *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, New York, México 1980.
- [40] L. T. Biegler, A. M. Cervantes, A. Watcher, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 575.
- [41] A. Flores-Tlacuahuac, I. E. Grossmann, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6698.
- [42] W. D. Seider, D. D. Brengel, A. M. Provost, S. Widagdo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 805.
- [43] A. Flores-Tlacuahuac, L. T. Biegler, E. Saldivar-Guerra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2659.
- [44] N. K. Read, S. X. Zhang, W. H. Ray, *AIChE J.* **1996**, *42*(10), 2911.

Bifurcation Analysis of a Tubular Reactor for Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene

Angel Guillermo Zitlalpopoca-Soriano, Eduardo Vivaldo-Lima,
Antonio Flores-Tlacuahuc*

In this work, the nonlinear bifurcation behavior of a tubular reactor where nitroxide-mediated radical polymerization of styrene takes place is analyzed. The effects of the cooling flow rate, feed stream temperature, cooling water temperature, feed stream monomer concentration, flow rate of monomer feed, diameter, and global heat transfer are addressed. The results showed that these changes have different impacts on the nonlinear operability characteristics of the polymerization reactor, and prompted for the development of a runaway boundary in the reactor. The mathematical model for this polymerization system is represented by a system of partial differential equations system (PDE) which is properly discretized by using the numerical method of lines. The resulting set of ordinary differential equations, representing heat and mass balances, as well as moment equations, are then used in the AUTO software to assess embedded nonlinear behavior patterns.



Introduction

Continuous production processes are important in the polymer industry. Continuous stirred tank reactors (CSTRs), tubular reactors (PFR), or a variation/combination of them, have been used in continuous plants for polymers manufacture. Both types of reactors have advantages and disadvantages. For instance, it is well known that polymerizations carried out in autoclaves are prone to suffer temperature runaway problems because of the presence of hot spots.^[1] Moreover, because some autoclave

polymerization reactors are operated around extreme temperature and pressure processing conditions, acceptable closed-loop control can be difficult to achieve. Some operability problems with CSTRs can be handled more adequately with tubular reactors. In fact, better temperature control in highly exothermic polymerizations can be achieved if PFRs are used. Moreover, a single PFR can provide the same productivity targets as a cascade of CSTRs, which may allow for significant reductions in capital and operation costs. The use of mathematical modeling techniques, coupled to efficient experimental programs, is a powerful way to improve our understanding of polymerization processes.

Living free-radical polymerization (LFRP) has been a topic of increasing interest in the last two decades for many research groups, worldwide, because of its capability for building polymers with well-defined structures, as well as improved, or even novel, physicochemical, and mechanical properties. One of the main limitations of conventional free radical polymerization is the poor control over some of the key elements of macromolecular microstructure, such as

A. Flores-Tlacuahuc
Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma 880, Mexico D.F., 01210, Mexico
Fax: (+52) 55 59504074; E-mail: antonio.flores@uia.mx
A. G. Zitlalpopoca-Soriano, E. Vivaldo-Lima
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México, D.F., México

molecular weight distribution (MWD), end functionality, chain microstructure, and copolymer composition. In contrast, LFRP offers both the capability of producing polymers in which the presence (or absence) of branches, number of functional groups, and the full MWDs can be properly controlled, thus overcoming the disadvantages of irreversible termination and chain transfer reactions.

There are several reviews on LFRP available in the literature.^[2,3] In this paper we focus on nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP), one of the main LFRP processes. Several kinetic models for LFRP, some of them incorporating diffusion-controlled effects, are available in the ref.^[4–6] Some of these models have been validated using experimental data that cover a wide range of experimental conditions of temperature, type of polymerization, and initiator type and concentration.^[7–9] Related to the specific topic of CLRP processes carried out in tubular reactors, Enright et al.^[10] showed the feasibility of NMRP of styrene in such reactors. Zhang and Ray^[11] developed a mathematical model for NMRP in a tubular reactor with axial dispersion, and compared their model predictions against experimental data for batch polymerization. Faliks et al.^[12] carried out an optimization study for NMRP in a tubular reactor, considering average values of molecular weight. Asteasuain et al.^[13] developed a model for NMRP considering the full MWD, and addressed the optimization of such system using the gPROMS software.^[14] The study of tubular reactors for ATRP^[15–17] and (miniemulsion) RAFT^[18–20] polymerizations has also been addressed in the literature. The study with microreactors have received significant interest for several polymerizations.^[21–27]

The large majority of published literature on free radical polymerization has been focused on the physical and chemical aspects of polymerization systems, such as structural aspects, kinetic studies, and polymer characterization. In contrast, the studies related to the use of process system engineering (PSE) skills applied to novel polymerization processes have been much less numerous.^[28,12] These techniques deal with the use of advanced tools for modeling, design, optimization, and control of chemical processes.

Although the study of tubular reactors for NMRP processes is already serious and systematic, there are several PSE issues, such as bifurcation analyses for NMRP tubular reactors, which are lacking. A short literature review on the use of this technique for conventional polymerization processes in CSTRs and tubular reactors is offered below.

Jensen et al.^[29] applied static and Hopf bifurcation theory to reaction systems modeled in terms of partial differential equations (PDEs) for the special case of a first order, irreversible reaction in a tubular reactor with axial dispersion. They classified and summarized the bifurcation behavior in parameter space plots. Shinar et al.^[30] presented a set of simple and practical guidelines for the design

of complex catalytic packed bed reactors. By using simulation studies, they showed that violation of the proposed criteria leads to control problems and difficulties in operating around the design point. Their design was derived from specific requirements about the radial temperature profile, temperature sensitivity, and tolerable pressure drop. A nonlinear open-loop bifurcation analysis was carried out using the model of an ethylene oxide process, obtaining saddle point bifurcations. Riggs and coworkers^[31] found that this reactor requires inclusion of the temperature dependence for all the physical properties of the system. Silva et al.^[32] used continuation algorithms and global multiplicity diagrams to detect changes in the process/design operation on the steady-state operability of a methyl methacrylate polymerization reactor. Garcia et al.^[33] studied the steady-state nonlinear bifurcation behavior of a continuous stirred-tank reactor that produced commercial high-impact polystyrene. Lemoine-Nava et al.^[34] worked on the nonlinear behavior in the NMRP of styrene in a CSTR. They analyzed several manipulated variables as bifurcation parameters. Most of the above studies are centered on the steady-state bifurcation analyses of chemical reactors. Such steady-state bifurcation analyses help to understand the input/output multiplicity behavior in the reactor and the stable/unstable operating regions with respect to certain physicochemical parameters. The objective of this work is to provide a first look into the operability problems encountered in LFRP in nonisothermal tubular reactors, taking the case of NMRP of styrene as case study. The paper is structured as follows: in second section, the process Mathematical Model is presented. In third section, the methodology followed for calculation of continuation diagrams is described, and in fourth section the bifurcation diagrams using the flow rate of cooling water, feed stream temperature, temperature of cooling water, flow rate of the monomer feed stream, feed stream monomer concentration, tube diameter, and global heat transfer coefficient as the bifurcation parameters, are displayed. The results and the impact that such variables can have on the operation of the reactor are discussed. Finally, the conclusions of this work are presented in fifth section.

Process Mathematical Model

The mathematical models for tubular reactors are of distributed nature, which means that the properties related to the reactor behavior can, in principle, change along a three coordinate system. Moreover, if reactor properties such as conversion and MWD depend on time, the resulting polymerization model will be dynamic in nature. In this case, the underlying mathematical model will be formulated in terms of a system of nonlinear PDEs. In

polymerization reaction systems, common sources of nonlinear behavior are associated to Arrhenius-like kinetic expression and/or bilinearities, to name just a few of them. For nonstiff systems, the present state of the art in numerical analysis and computing makes it relatively easy to simulate dynamic models of tubular reactors in one and probably two dimensions. The simulation of three-dimensional dynamic models for tubular reactors may require special numerical procedures, depending on the complexity of the kinetic expressions, and the nonlinear behavior embedded into the models. The complexity in simulating tubular reactors stems from the fact that the numerical solution of PDEs involves the use of discretization approaches. The discretization approach used may give rise to large scale systems of equations, whose efficient and robust solution may represent computational challenges because of stiffness and consistent initialization problems.^[35] Moreover, as additional modeling details are incorporated (i.e., particle size distribution), the numerical solution of the underlying model may demand the use of advanced parallel computing facilities.

Our aim in this work is to carry out the NMRP of styrene in a tubular reactor. The corresponding mass and energy balances, as well as the kinetic expressions for each species, are considered for the calculation of the concentrations, and temperatures (both the reactor and the cooling jacket). As discussed in the literature, the axial dispersion model is adequate to represent the NMRP of styrene in a tubular

reactor.^[11] Both the kinetic mechanism of the NMRP of styrene considered in this work and its mathematical model was previously reported by Bonilla et al.^[36] The general kinetic mechanism for the monomolecular NMRP of styrene is described in Table 1, whereas Table 2 contains the numerical values of the activation energies and pre-exponential factors of the Arrhenius kinetic rate constant. Only dynamic longitudinal variation in the tubular reactor is considered, i.e., variation of properties in the radial and angular directions are neglected.

The one-dimensional PDE model reads as follows:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M}{\partial x} - 2K_{\text{dim}} M^2 - K_i D M - K_p M(D \cdot + M \cdot + R \cdot) + K_{\text{decomp}} M_{\text{ON}_x} - K_p M Y_0 - K_{\text{trm}} M Y_0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_{\text{dim}} M^2 - K_i D M - K_{\text{trd}} D Y_0 - K_{h_3} D N O_x \quad (2)$$

$$\frac{\partial N O_E}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 N O_E}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial N O_E}{\partial x} - K_{a2} N O_E + K_{d2} N O_x R \cdot \quad (3)$$

$$\frac{\partial M \cdot}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 M \cdot}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M \cdot}{\partial x} + K_i D M - K_p M M \cdot - K_d N O_x M \cdot + K_a M_{\text{ON}_x} + K_{\text{trm}} M Y_0 \quad (4)$$

Table 1. NMRP kinetic scheme.

Nitroxyl ether decomposition	$N O_E \xrightarrow{k_{a2}} R \cdot + N O_x$
Mayo dimerization	$M + M \xrightarrow{k_{\text{dim}}} D$
Thermal initiation	$D + M \xrightarrow{k_i} M \cdot + D \cdot$
First propagation (primary radicals)	$R + M \xrightarrow{k_p} P_1$
First propagation (monomeric radicals)	$M + M \xrightarrow{k_p} P_1$
First propagation	$D + M \xrightarrow{k_p} P_1$
Propagation	$P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$
Dormant-living exchange (monomeric alkoxyamine)	$M + N O_x \xrightleftharpoons[k_{d2}]{k_d} M_{\text{ON}_x}$
Dormant-living exchange (polymeric alkoxyamine)	$P_n + N O_x \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} P_n \text{ON}_x$
Alkoxyamine decomposition	$M_{\text{ON}_x} \xrightarrow{k_{\text{decomp}}} M + H O N_x$
Rate enhancement reaction	$D + N O_x \xrightarrow{k_{h3}} D \cdot + H O N_x$
Termination by combination	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{\text{tc}}} D_{n+m}$
Termination by disproportionation	$P_n + P_m \xrightarrow{k_{\text{td}}} D_n + D_m$
Transfer to monomer	$P_n + M \xrightarrow{k_{\text{trm}}} M \cdot + D_n$
Transfer to dimer	$P_n + D \xrightarrow{k_{\text{trd}}} D \cdot + D_n$

Table 2. Kinetic parameters in the NMRP of styrene, T in K and $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

k_i	$e^{-7.0233} e^{-7616.7/T}$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{dim}	$10^{4.4} e^{-93.5/RT}$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_p	$10^{7.63} e^{-32.51/RT}$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{tc}	$1.7 \times 10^9 e^{-843/T}$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{td}	0	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{trm}	0	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{trd}	0	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{decomp}	$5.7 \times 10^{14} e^{-153/RT}$	$\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{h_3}	0.1	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_d	$4.7 \times 10^9 e^{-9.6296/RT}$	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_a	$3 \times 10^{13} e^{-124/RT}$	$\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{d_2}	k_d	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{a_2}	k_a	$\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial R}{\partial x} - K_p R M + K_{\text{a}_2} \text{NO}_x - K_{\text{d}_2} R \text{NO}_x \quad (5)$$

$$\frac{\partial D}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 D}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial D}{\partial x} + K_i D M - K_p D M + K_{\text{trd}} D Y_0 + K_{\text{h}_3} D \text{NO}_x \quad (6)$$

$$\frac{\partial \text{NO}_x}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 \text{NO}_x}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial \text{NO}_x}{\partial x} - K_d \text{NO}_x Y_0 + K_a Z_0 + K_{\text{a}_2} \text{NO}_x - K_d \text{NO}_x M + K_a M_{\text{ON}_x} - K_{\text{d}_2} \text{NO}_x R - k_{\text{h}_3} D \text{NO}_x \quad (7)$$

$$\frac{\partial M_{\text{ON}_x}}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 M_{\text{ON}_x}}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial M_{\text{ON}_x}}{\partial x} + K_d \text{NO}_x M - K_a M_{\text{ON}_x} - K_{\text{decomp}} M_{\text{ON}_x} \quad (8)$$

$$\frac{\partial Y_0}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Y_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_0}{\partial x} + K_p M (D + M + R) + K_a Z_0 - Y_0 (K_d \text{NO}_x + K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D + (k_{\text{tc}} + k_{\text{td}}) Y_0) \quad (9)$$

$$\frac{\partial Y_1}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Y_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_1}{\partial x} + K_p M (D + M + R) + K_p M Y_0 + K_a Z_1 - Y_1 (K_d \text{NO}_x + K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D + (k_{\text{tc}} + k_{\text{td}}) Y_0) \quad (10)$$

$$\frac{\partial Y_2}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Y_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Y_2}{\partial x} + K_p M (D + M + R + Y_0 + 2Y_1) + K_a Z_2 - Y_2 (K_d \text{NO}_x + K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D + (k_{\text{tc}} + k_{\text{td}}) Y_0) \quad (11)$$

$$\frac{\partial Z_0}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Z_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_0}{\partial x} + K_d \text{NO}_x Y_0 - K_a Z_0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Z_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_1}{\partial x} + K_d \text{NO}_x Y_1 - K_a Z_1 \quad (13)$$

$$\frac{\partial Z_2}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Z_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Z_2}{\partial x} + K_d \text{NO}_x Y_2 - K_a Z_2 \quad (14)$$

$$\frac{\partial Q_0}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Q_0}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_0}{\partial x} + (1/2 K_{\text{tc}} + K_{\text{td}}) Y_0^2 + Y_0 (K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D) \quad (15)$$

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_1}{\partial x} + (K_{\text{tc}} + K_{\text{td}}) Y_0 Y_1 + Y_1 (K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D) \quad (16)$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial Q_2}{\partial x} + (K_{\text{tc}} + K_{\text{td}}) Y_0 Y_2 + K_{\text{tc}} Y_1^2 + Y_2 (K_{\text{trm}} M + K_{\text{trd}} D) \quad (17)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_{\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{-U d \pi (T - T_j) / A + \Delta H_r K_p M (D + M + R + Y_0)}{\rho C_p} \quad (18)$$

$$\frac{\partial T_j}{\partial t} = -v_w \frac{\partial T_j}{\partial x} + \frac{U d \pi (T - T_j)}{\rho_w C_{p_w} A_n} \quad (19)$$

The initial and boundary conditions, respectively, are given as:

$$t = 0 C_i = C_{0i}, T = T_0, T = T_{j0} \quad (20)$$

$$x = 0 C_i = C_{i,\text{inlet}} + \frac{D_{\text{eff}}}{v_x} \frac{dC_i}{dx}, T = T_{\text{inlet}} + \frac{\alpha_{\text{eff}}}{v_x} \frac{dT}{dx} \quad (21)$$

$$x = L \frac{dC_i}{dx} = 0, \frac{dT}{dx} = 0 \quad (22)$$

where $C_i = M, D, \text{NO}_x, M, R, D, \text{NO}_x, M_{\text{ON}_x}, Y_0, Y_1, Y_2, Q_0, Q_1, Q_2, Z_0, Z_1, Z_2$ represents individual chemical species, and $\alpha_{\text{eff}} = k/\rho C_p$. The set of design parameters at the nominal operating point, as well as thermodynamic properties, are shown in Table 3. It should be noted that the aforementioned dynamic mathematical model of the polymerization tubular reactor, given by Equation (1–19),

Table 3. Simulation data.

Monomer initial concentration, M^0	8.7	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Feedstream volumetric flow rate, Q^0	1.9604	$\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
Cooling water volumetric flow rate, Q_w^0	1.1	$\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
Feedstream temperature, T^0	403	K
Cooling water temperature, T_j^0	293	K
Heat of reaction, ΔH_r	-73 000	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Cross-sectional area of jacket annulus, A_n	1	m^2
Heat Transfer area, A	50.26	m^2
Global heat-transfer coefficient, U	80	$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
Cooling water density, ρ_w	1.00	$\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}$
Feedstream density, ρ	0.915	$\text{Kg}\cdot\text{L}^{-1}$
Polymer heat capacity, C_p	1647.27	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Cooling water heat capacity, C_{pw}	4045.7	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Thermal conductivity, α_{eff}	0.1227	$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Mass diffusivity, D_{eff}	2×10^{-9}	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Length of tubular reactor, L	20	m

corresponds to convection–diffusion–reaction system whose numerical solution has been widely addressed in the literature.^[37]

Methodology

A typical nonlinear bifurcation analysis proceeds as follows: From the provided process information a steady state operating point is calculated. Parameter continuation techniques (zero order, first order, and arc-length) and eigenvalue analyses (linear stability analyses) are then used in order to explore parameters regions of interest and locate bifurcation points on the steady state branch of solution.^[38] In this work, results were obtained using AUTO, a software package developed by Doedel,^[39] which allows one to generate the continuation diagrams, as well as eigenvalue information for each one of states. Among other capabilities, AUTO generates one and two parameter bifurcation diagrams for steady state systems of nonlinear equations.

In order to run a bifurcation analysis on a distributed parameters system, a proper transformation (or discretization) of the spatial coordinates is needed. The discretization is required because AUTO deals with system of ordinary differential equations only. The discretization procedure presents some issues that require careful attention. Although several discretization schemes have been proposed to approximate the behavior of distributed parameter systems (finite element, spectral methods, finite differences, etc.),^[40–42] at present there is no clear and definite evidence about the best way to address this issue. It is probably true that the best discretization scheme is problem dependent. In

this work, we used a simple finite differences approximation scheme, since it is relatively simple to use and implement, and it seems to be right for the kind of geometry of the addressed distributed system. Some partial evidence that supports using a finite difference approximation, at least when addressing the dynamic simulation of distributed systems, can be found elsewhere.^[40] The method of lines (MOL)^[43] was used for spatial discretization, thus converting the PDE system into a ODE system. For this aim, a fourth order upwind difference can be used to approximate the diffusive term, and a fourth order upwind difference to approximate the convection term. Details of the discretization approach are provided in the following section.

Model Spatial Discretization

In this part, the MOL was used for the discretization of the spatial component of the partial derivatives^[43] embedded into the model. The aim of such a transformation is to replace the spatial partial derivatives by a set of finite difference equations, thus reducing the original PDE model to a set of ODEs. The resulting set of ODEs can be numerically integrated by standard ODEs numerical procedures. In this way both the steady-state and dynamic behavior of the original PDE model can be obtained. Although there are some other well established numerical discretization techniques, such as the finite element^[42] and spectral methods,^[41] the MOL is easier to apply to the solution of complex PDE models.

The discretization procedures used in the MOL are finite difference equations of different degrees and precision

whose aim is to approximate the spatial behavior. Either a fixed or variable domain partitions can be used for the discretization. Since the discretization formulas based on fixed domain partitions are easier to use, in this section we will only use this type of discretization formulas. Mathematical models of tubular reactors are characterized by featuring diffusive ($\partial^2 C/\partial x^2$), convective ($\partial C/\partial x$) and reaction terms. Hence, PDE models containing diffusive, convective, and reaction terms are termed either diffusion–convection–reaction or advection–convection–reaction models.

When only the diffusive term is taken into account, the model is represented by a parabolic PDE, whereas if only the convective term is considered, then the PDE equation is hyperbolic.^[43] Therefore, the model of a tubular reactor featuring both diffusion and convection terms is represented by a parabolic–hyperbolic PDE. This PDE model classification highlights the fact that different type of finite element approximations are required for either the parabolic or the hyperbolic terms. Let us consider now the discretization formulas for each one of terms discussed above. For this purpose, the spatial domain has been divided as depicted in Figure 1. In this Figure, n stands for the total number of equally spaced discrete points, x_1 and x_u are the minimum and maximum values of the spatial coordinate x , whereas Δx is the constant distance between any two adjacent discrete points.

In order to compute a numerical solution to a second degree PDE model, two independent boundary conditions at certain locations of the reactor must be specified. In this work, Dirichlet (at $x=0$) and Neumann (at $x=L$, where L is the reactor length) boundary conditions are enforced at the inlet and outlet sections of the reactor, respectively. As shown below, the discretization formulas are different, depending on the type of boundary conditions, the spatial location of the discretization points, and whether the spatial derivatives define a parabolic or hyperbolic PDE term.

Diffusive term

i. First point (Dirichlet boundary conditions)

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_1 = \beta(45u_1 - 154u_2 + 214u_3 - 156u_4 + 61u_5 - 10u_6) \quad (23)$$

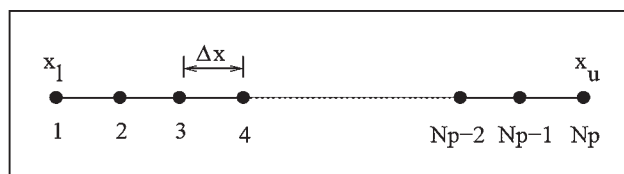


Figure 1. The spatial domain is divided into n equally sized discretization intervals denoted by Δx , x_1 , and x_u are the lower and upper values of the spatial coordinate.

ii. Interior grid points

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_2 = \beta(10u_1 - 15u_2 - 4u_3 + 14u_4 - 6u_5 + u_6) \quad (24)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_i = \beta(-u_{i-2} + 16u_{i-1} - 30u_i + 16u_{i+1} - u_{i+2}), \quad (25)$$

$$i = 3, \dots, n - 2$$

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_{n-1} = \beta(10u_n - 15u_{n-1} - 4u_{n-2} + 14u_{n-3} - 6u_{n-4} + u_{n-5}) \quad (26)$$

iii. Last point (Neumann boundary conditions)

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_n = \beta \left(-\frac{415}{6}u_n + 96u_{n-1} - 36u_{n-2} + \frac{32}{3}u_{n-3} - \frac{3}{2}u_{n-4} + 50 \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_n \Delta x \right) \quad (27)$$

where,

$$\Delta x = \frac{x_u - x_1}{n - 1} \quad (28)$$

$$\beta = \frac{1}{12\Delta x^2} \quad (29)$$

Convective term

i. First point

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x_1} = \gamma(-25u_1 + 48u_2 - 36u_3 + 16u_4 - 3u_5) \quad (30)$$

ii. Interior grid points

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_2 = \gamma(-3u_1 - 10u_2 + 18u_3 - 6u_4 + u_5) \quad (31)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_3 = \gamma(u_1 - 8u_2 + 8u_4 - u_5) \quad (32)$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_i = \gamma(-u_{i-3} + 6u_{i-2} - 18u_{i-1} + 10u_i + 3u_{i+1}), \quad (33)$$

$$i = 4, \dots, n - 1$$

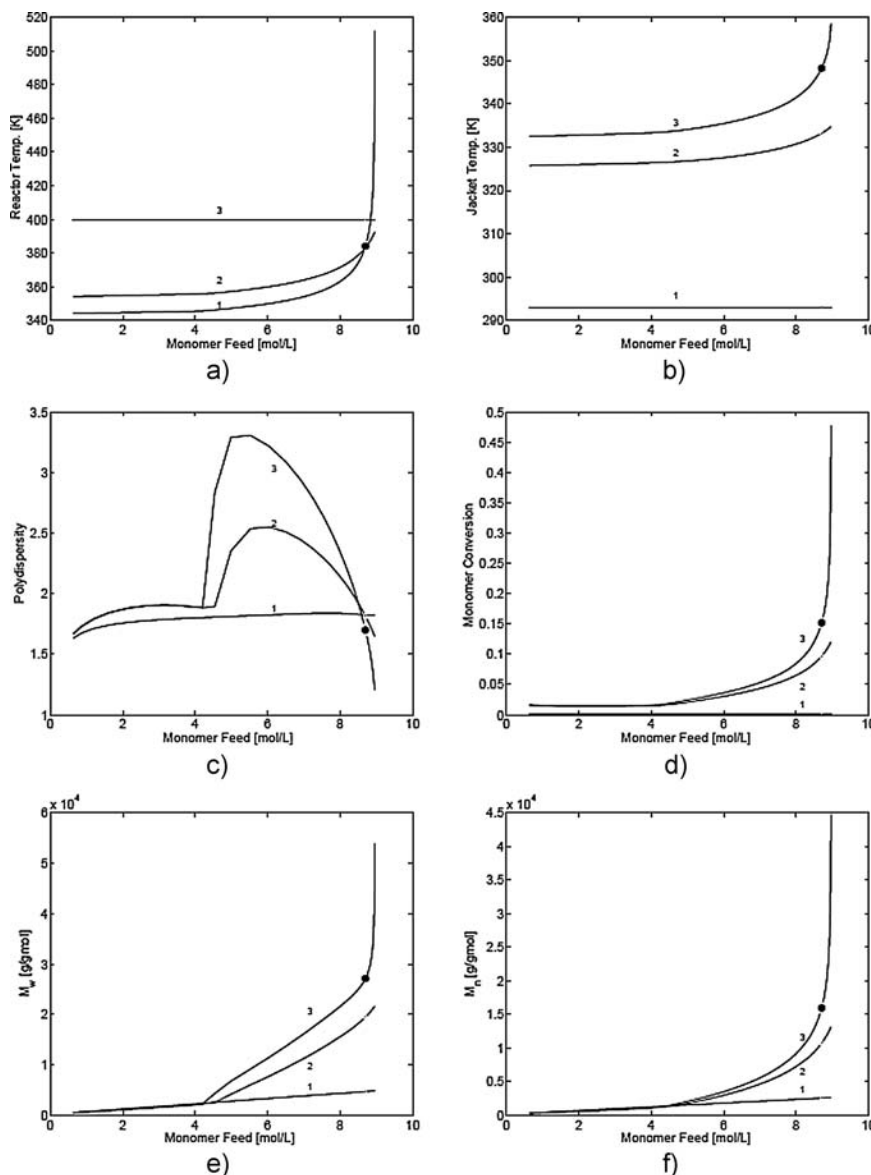


Figure 2. Diagrams with feed stream monomer concentration as the main continuation parameter. (a) Reactor temperature, (b) cooling jacket temperature, (c) polydispersity, (d) monomer conversion, (e) \bar{M}_w , (f) \bar{M}_n . ● Nominal operating point. Results are shown at the following discretization points: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. - - Unstable steady-state. - Stable steady-state.

Last point

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_n = \gamma(3u_{n-4} - 16u_{n-3} + 36u_{n-2} - 48u_{n-1} + 25u_n) \quad (34)$$

where,

$$\gamma = \frac{1}{12\Delta x} \quad (35)$$

Results and Discussion

Manipulated Variables and Approach Description

Because of the strong nonlinearities embedded in the kinetics of LFRP reactions, as well as mass and energy transport interactions, there is a high probability that the addressed mathematical model of the tubular reactor may exhibit highly nonlinear behavior, which may manifest as multiple steady-states, input multiplicities, high-parameter sensitivity, chaotic behavior, etc.^[44] The emergence of oscillatory operating regions might lead to higher overall monomer conversion when compared to steady-state values.^[45] The presence of nonlinear behavior may turn out to be adverse for suitable closed-loop process control purposes. Thermal runaway in conventional free radical polymerization may occur when there is a sudden increase in reactor temperature, caused by the large amounts of released heat from exothermic reactions. If the heat removal facilities are not adequate, sharp increases in the reactor temperature can occur, which may trigger explosions in certain cases. Some of the manipulated variables selected in this work such as flow rate of cooling water, feed stream temperature, cooling water temperature, feed stream monomer concentration, monomer feed flow rate, tube diameter, and global heat transfer are prone to trigger thermal runaway effects. The effect of some manipulated and processing variables on the pattern of nonlinear reactor behavior

is analyzed in Continuation Diagrams under fourth section. The idea is to highlight some potential operability or design conditions that might lead to control problems. When such potential nonlinear adverse behavior is detected from the nonlinear bifurcation behavior analysis, suggestions to remove such adverse effects, and assure that the process performs in the intended way, or at least to smooth such effects, are proposed. Before presenting the bifurcation results, the impact of model discretization on the nonlinear behavior patterns, should be emphasized. The size and type of the discretization should be adequate if representative

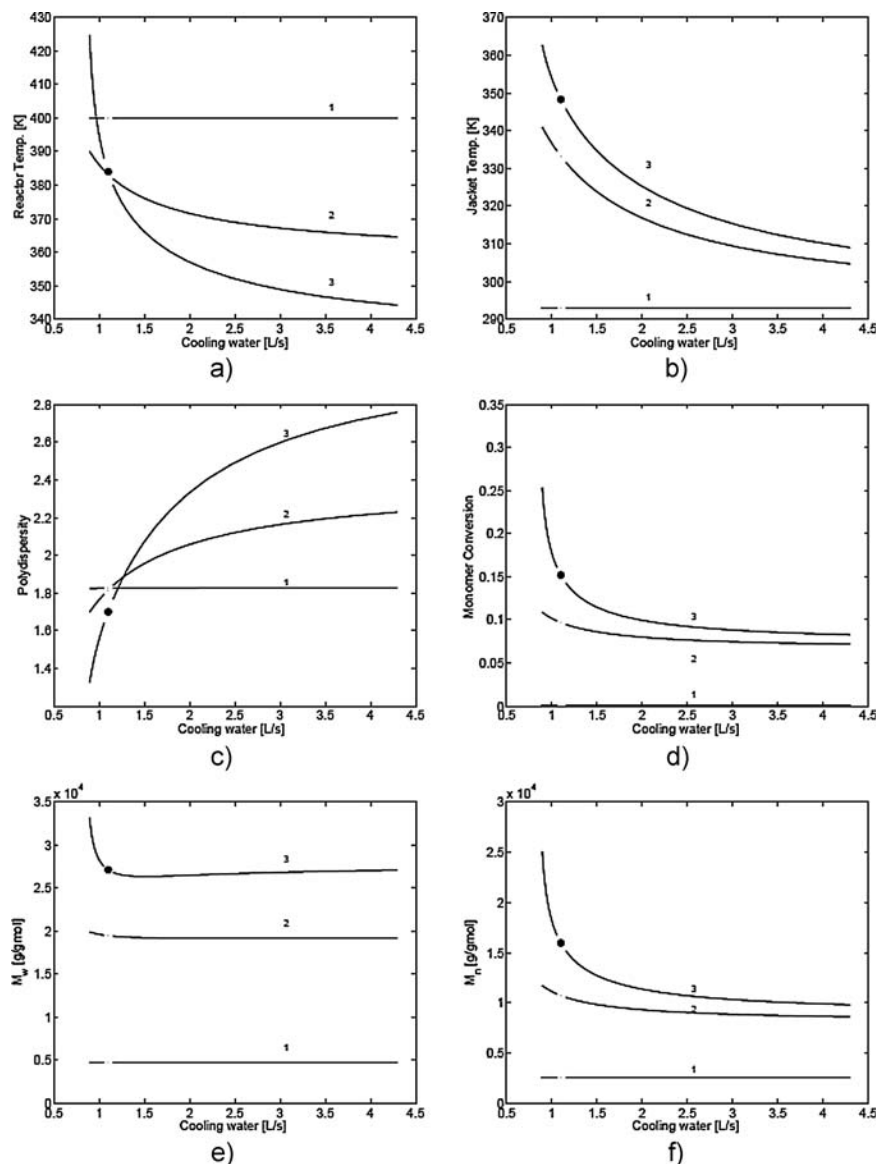


Figure 3. Diagrams with flow rate of cooling water as continuation parameter: (a) Reactor temperature, (b) cooling jacket temperature, (c) polydispersity, (d) monomer conversion, (e) \bar{M}_w , (f) \bar{M}_n . ● Nominal operating point. Results are shown at the following discretization points: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. - - Unstable steady-state. - Stable steady-state.

results of the addressed tubular reactor model are desired. Poor discretization procedures may give rise to results that may not match the behavior of the addressed system. After some trials, it was found that 51 points were adequate for spatial discretization of the case studies analyzed in this work. The application of the spatial discretization procedure gives rise to a set of 969 total state variables.

Continuation Diagrams

Feed Stream Monomer Concentration

Figure 2 shows the continuation diagrams for reactor temperature, cooling jacket temperature, polydispersity,

and monomer conversion using feed monomer concentration as the continuation parameter. The effect of the continuation parameter on the temperature of the reactor is clear for concentrations higher than $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. It is observed that the temperature at the exit of the reactor reaches more than 500 K (see solid line in Figure 2). This increase in temperature is caused by the faster polymerization rate obtained at higher monomer concentrations. In other words, the amount of released reaction heat is increased. In the practice, we can not exceed monomer concentrations beyond 8.7 M , and this gives us an idea of the thermal load that would be generated, leading to potential operability problems. The use of lower feed monomer concentrations would certainly imply using solvents. The corresponding transfer to solvent rate constants would be needed if that reaction was important. However, in the case of styrene polymerization using conventional solvents, that reaction is usually negligible. However, if the reaction was important for a given solvent, the calculations could be easily repeated, and the effect analyzed. On the other hand, although concentrations higher than 8.7 are not possible to achieve in practice, slightly higher concentrations ($9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ as upper limit) have been included in order to give an idea of the nonlinear behavior of the system.

The effect of feed monomer concentration on polymer polydispersity is observed in Figure 2(c). At 12 m of reactor length $N_p = 31$ the polydispersity is lower than 2.6 . As we advance in the reactor length, a sudden increase occurs for monomer concentrations higher than $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, reaching a maximum on polydispersity at about $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Thereafter, a decrease in polydispersity for monomer concentrations higher than $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ is observed. So, if we were operating at about $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ monomer concentration region, the process could not be considered as controlled. It is observed that high monomer conversions require feed monomer concentrations around $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, which is difficult or infeasible to achieve the given range of temperatures experienced by the process. From an operation point of view, small feed monomer concentrations are

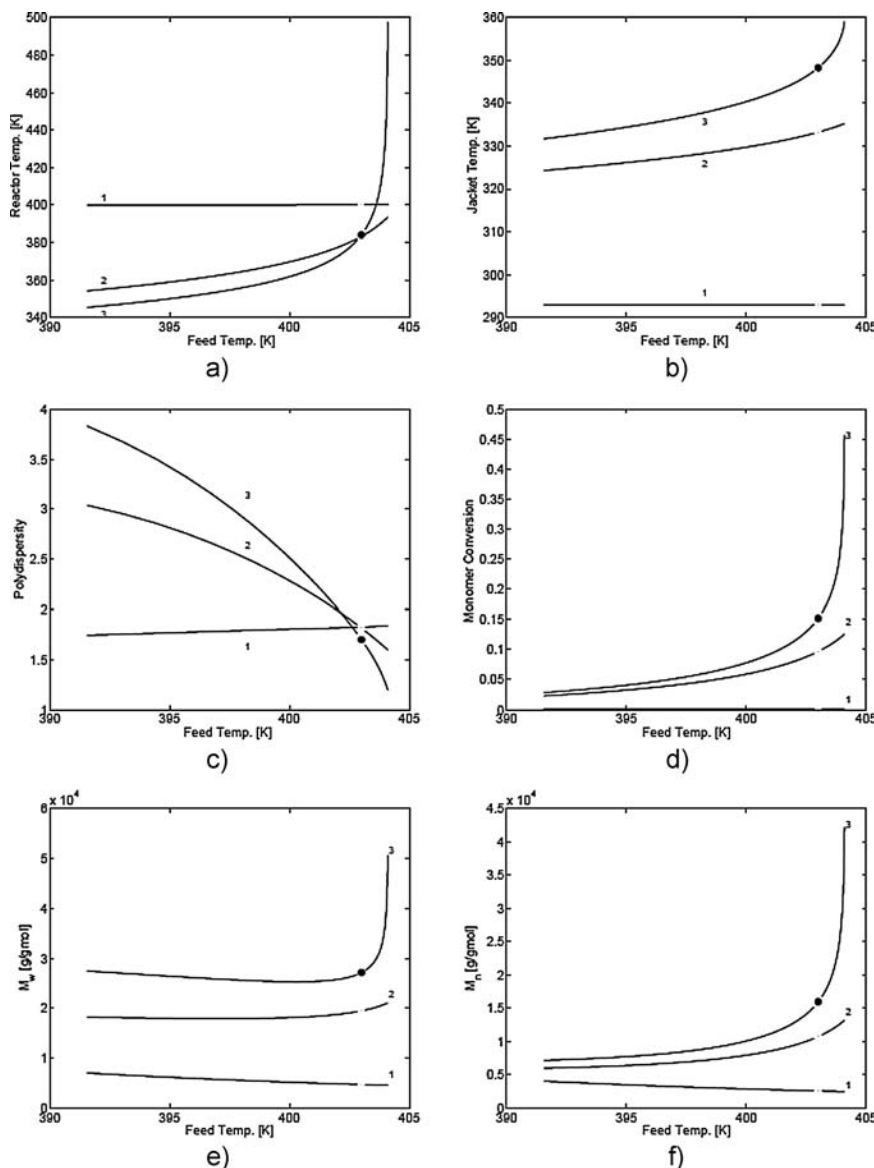


Figure 4. Diagrams with feed stream temperature as the main continuation parameter: (a) Reactor temperature, (b) cooling jacket temperature, (c) polydispersity, (d) monomer conversion, (e) \bar{M}_w , (f) \bar{M}_n . ● Nominal operating point. Results are shown at the following discretization points: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. --- Unstable steady-state. - Stable steady-state.

not desirable because monomer conversion is then rather negligible. On the other hand, the magnitude of the hot-spot temperature in the reactor must be bounded within specific limits because it could adversely affect reactor safety and performance.

Cooling Water Flow Rate

When the continuation parameter is the flow rate of cooling water, it is observed in (Figure 3) that the temperature of the reactor is predictable. As the flow rate of cooling water is increased, the temperature of the reactor is reduced. Likewise, if the flow rate of cooling water is decreased,

the reactor temperature increases substantially. This behavior is observed on different points along the reactor length, particularly at the exit of the reactor. This behavior is also observed for the reactor jacket temperature. Minimum cooling water flow rate for the featured reactor design was found at about $0.894 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. It is clearly observed in Figure 3(c) that increasing the flow rates of cooling water has an adverse effect on polydispersity. Finally, it was found that water flow rates around the $1.1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ nominal value lead to maximum monomer conversion. In summary, the flow rate of cooling water should be kept as close as possible to the intended nominal operating point. A safe operating region with polydispersity index less than 1.5 will be possible from 0.969 until $0.894 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ improving the initial design; on the other hand, reducing lower bound would appear a dangerous operating region.

Feed Temperature

High reactor temperature sensitivity along the reactor is observed in Figure 4 when using the temperature of feed stream as continuation parameter. It is observed that within the $400\text{--}404 \text{ K}$ feed stream temperature interval, the outlet reactor temperature increases exponentially. For points located prior to the reactor outlet, the temperature increase is smoother. A similar trend is observed for the jacket reactor temperature. A strong effect of the feed stream temperature on polymer

polydispersity is observed in Figure 6(c). Small polydispersity values indicate that the feed stream temperature should be as high as possible. Achieving high monomer conversions also requires high the feed stream temperatures. However, it is also observed in Figure 4(a) and (b) that allowing the feed stream temperature to reach high values, may lead to runaway problems. From the nonlinear behavior diagrams, it is interesting to notice that polydispersity improves (decreases) when the monomer conversion increases. There are several reasons why one should not operate around the high-feed stream temperature region: very high temperatures at the exit of the reactor

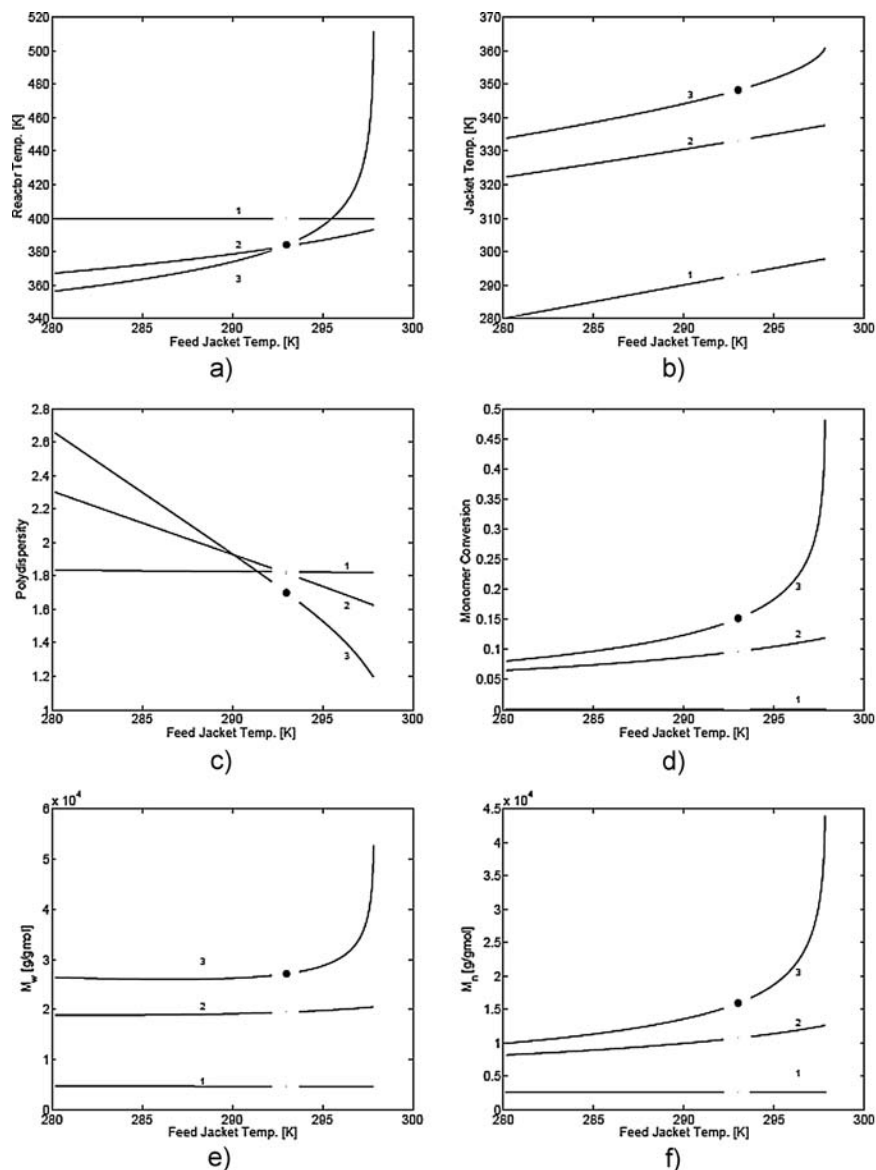


Figure 5. Diagrams with cooling water feed temperature as the main continuation parameter: (a) Reactor temperature, (b) cooling jacket temperature, (c) polydispersity, (d) monomer conversion, (e) \bar{M}_w , (f) \bar{M}_n . ● Nominal operating point. Results are shown at the following discretization points: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. — Unstable steady-state. - Stable steady-state.

violate the restriction of phase change of the cooling water not occurring. This provides the motivation to develop a practical runaway boundary for the NMRP of styrene in a tubular reactor. A safe operating point with 1.24 polydispersity index could be possible achieving 404 K improving the initial design, exceeding this point will appear a dangerous operating region.

Feed Jacket Temperature

Figure 5 depicts the effect of using the feed jacket temperature as the continuation parameter on the process

operating conditions along reactor length. It is observed that small changes on the continuation parameter have important effects on reactor performance. The most notable changes occur at the outlet of the reactor. Once again, in practical applications, it is desirable to avoid this operating region for safety reasons. The polymer polydispersity is adversely affected when the jacket temperature of the inlet stream is reduced below its nominal value (293 K). On the other hand, a small increase in the continuation parameter improves the polydispersity behavior. Small monomer conversion is observed when the feed jacket temperature is decreased below its nominal design value. A safe operating point with polydispersity index less than 1.3 could be possible achieving 297.4 K on feed jacket temperature improving the initial design, exceeding this point will appear a dangerous operating region.

Monomer Feed Flow Rate

Figure 6 shows the nonlinear reactor behavior when using the flow rate of the monomer feed stream as the continuation parameter. It is observed in Figure 6(a) that increasing the magnitude of the manipulated variable causes an increase in the reactor temperature, which is expected because of the larger magnitude of the released heat of reaction. A similar effect is observed with the jacket reactor temperature. However, for the same discretization points along the reactor, the reactor temperature turns out to be more uniform, when compared to the jacket reactor temperature. It is interesting to note that no runaway behavior was observed this time. It is also interesting to note the high sensitivity of polydispersity on monomer flow rates below the nominal design point. Polydispersities close to 1 are observed for monomer flow rates in a narrow region around of the lower bound, but polydispersity values close to 6.1 are observed for monomer flow rates around $0.35 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. This region behaves as standard free-radical polymerization. The dormant species are stable at low temperatures and the nitroxide group behaves as an inhibitor. These behavior

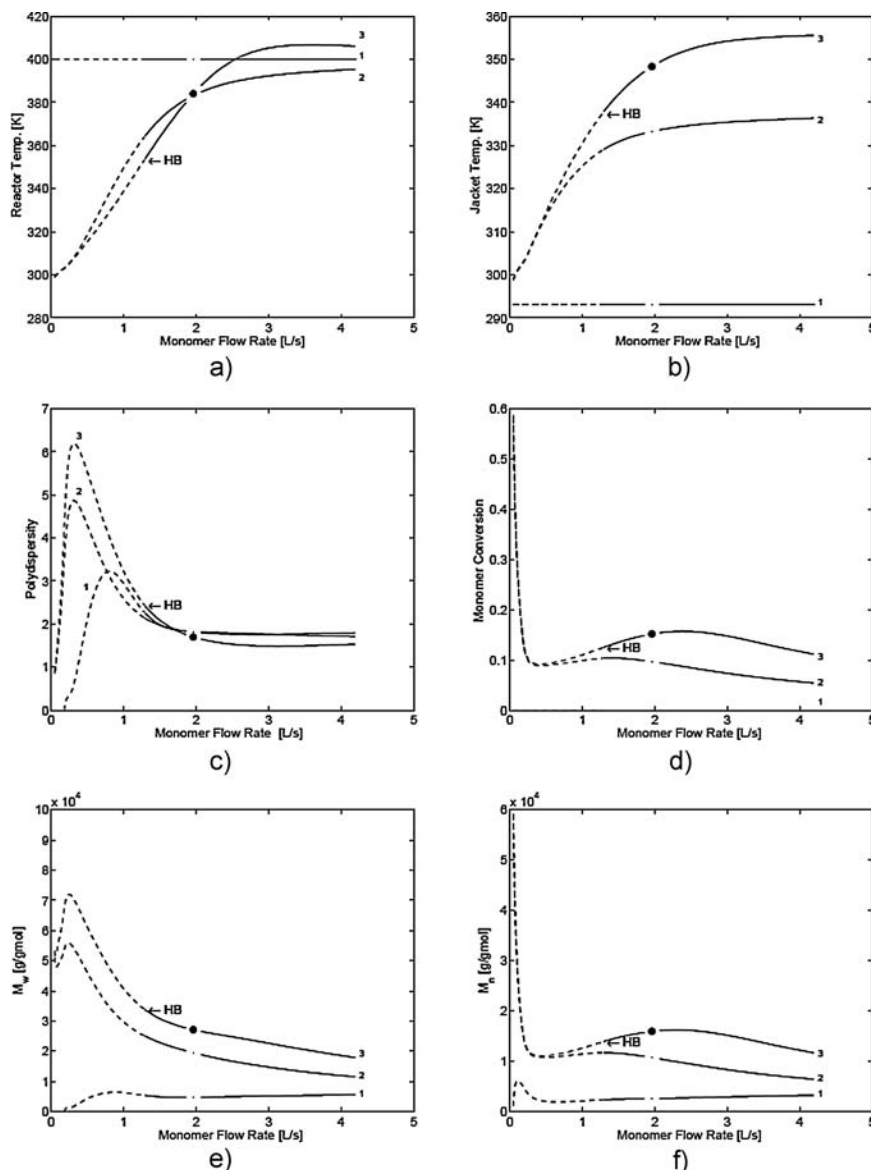


Figure 6. Diagrams with monomer feed flow rate as the main continuation parameter: (a) Reactor temperature, (b) cooling jacket temperature, (c) polydispersity, (d) monomer conversion, (e) \bar{M}_n , (f) \bar{M}_w . ● Nominal operating point. Results are shown at the following discretization points: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. --- Unstable steady-state. — Stable steady-state.

patterns occur in the zone of unstable steady states (the lower bound up to the value of $1.28441 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$). For monomer flow rates larger than the nominal one the polydispersity is close to 2. It is observed in Figure 6(d) that for low values of the monomer flow rate large monomer conversions are reached. This is achieved at expenses of reactor productivity. For larger values of the monomer flow rate, a monomer conversion around 16% is achieved.

These results could be somehow inexact. It must be kept in mind that no correlation for the gel-effect has been used

in our case; so, some inaccuracy in the high-conversion region results should be expected. Furthermore, it is clear that the presence of a Hopf bifurcation point found in this region brought operability problems. The emergence of oscillatory operating region led to higher overall monomer conversion.

Tube Diameter

The purpose of this case study was to analyze the effect of a design variable, namely, reactor diameter, on the nonlinear reactor behavior. A minimal reactor temperature is observed in Figure 7 when a reactor diameter of 60 cm is approached. Pronounced effects on reactor performance are observed for larger reactor diameters. In fact, this time runaway behavior is clearly observed. This behavior may be caused by poor cooling. The nonlinear analysis results are a helpful tool to avoid potential runaway operating problems. Poor cooling characteristics could be removed by using a different cooling fluid, or by increasing the flow rate of the cooling fluid. The effect that changes in the reactor diameter have on polymer polydispersity are less pronounced, compared to the continuation parameters analyzed before.

However, as observed in Figure 7(c), as we move away from the nominal reactor diameter, the living features of the polymerization are less notorious. Finally, it is observed that small reactor diameters lead to very low monomer conversions.

A safe operating point with polydispersity index less than 1.3 could be possible approaching to 83.4 cm on diameter improving the initial design,

exceeding this point will appear a dangerous operating region.

Global Heat Transfer

Because of reactor fouling, strong variations in heat transfer coefficient are expected during industrial polymer reactor operation. This is the reason why we decided to run a case study using the heat transfer coefficient as the continuation parameter. A decrease in reactor temperature because of

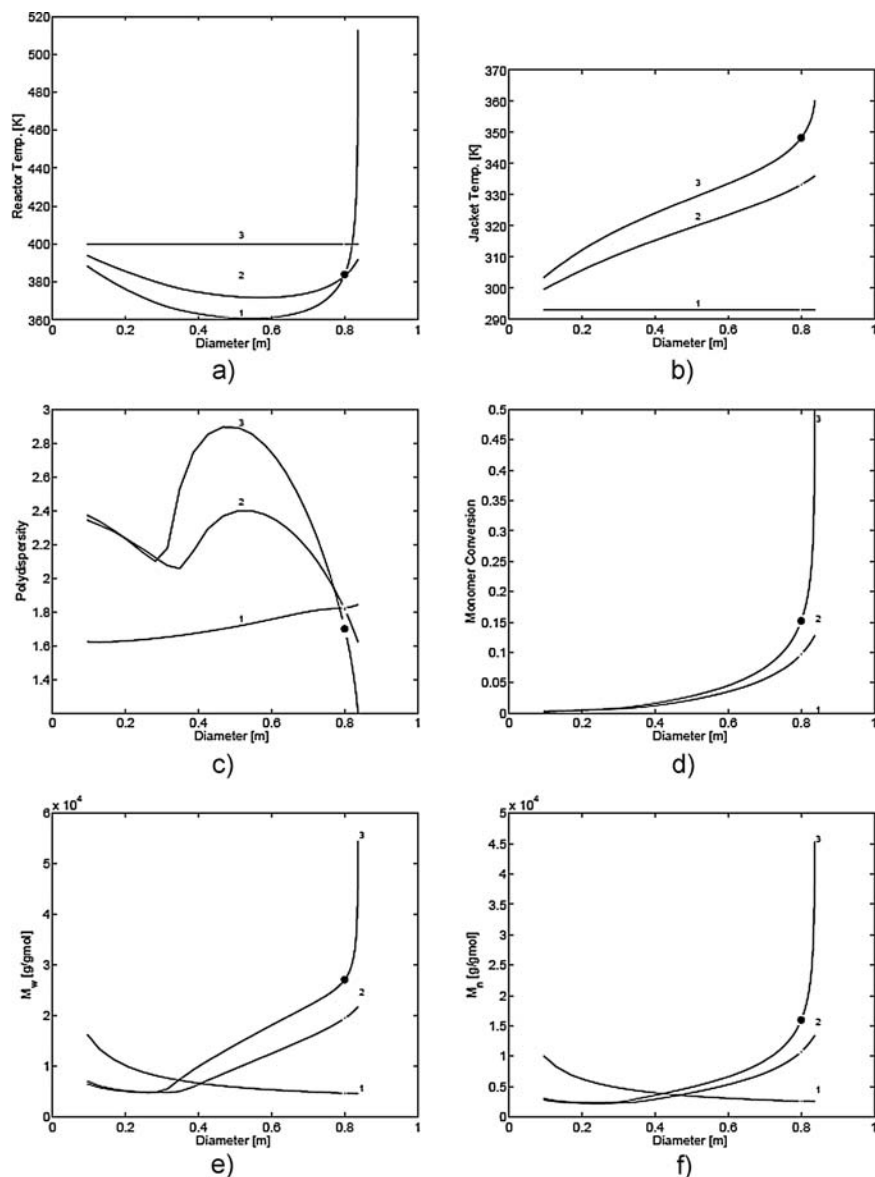


Figure 7. Diagrams with diameter as the main continuation parameter: (a) Reactor temperature, (b) cooling jacket temperature, (c) polydispersity, (d) monomer conversion, (e) \bar{M}_w , (f) \bar{M}_n . ● Nominal operating point. Results are shown at the following discretization points: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. -- Unstable steady-state. - Stable steady-state.

improved heat transfer characteristics is observed in Figure 8. On the other hand, small values of the heat transfer coefficient might be an indication of heat removal reduced capacity, which may give rise to potential runaway problems. The small sensitivity of the jacket reactor temperature to variations in the heat transfer coefficient should be highlighted. Such variations may be negligible, provided that large holdup values of the cooling fluid are used. It is also observed that the polydispersity is smaller when the reactor operation takes place in the lower region

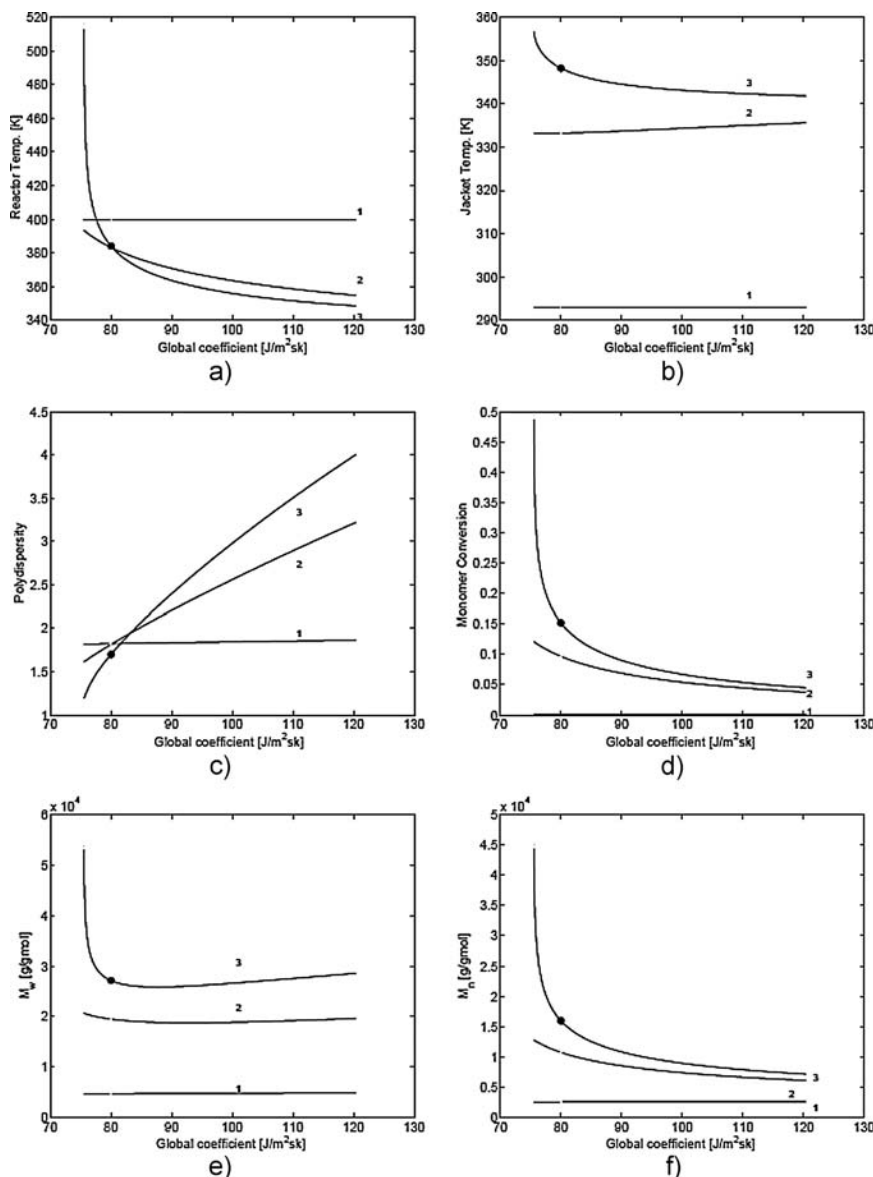
(unstable operating point) of this continuation parameter. Such behavior is different when the operation takes place in the upper region of the continuation parameter. A monomer conversion close to 50% was found for low values of the continuation parameter. Of course, this is due to large values of the reactor temperature.

A safe operating point with polydispersity index less than 1.3 could be possible with a value of $75.849 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ on global heat transfer coefficient; on the other hand, when this value is reduced will appear a dangerous operating region.

Conclusion

The purpose of this study was to investigate the effect of potential manipulated and disturbance variables, such as feed temperature, monomer feed concentration, flow rate of cooling water, feed jacket temperature, and flow rate monomer feed, on the performance of the NMRP of styrene in a tubular reactor. Also the effect of some design and operation parameters was also addressed. Particularly, for the featured reactor design we found that: (a) The monomer concentration of the feed stream does not fulfill its function when decreased below 8.7 M ; (b) the flow rate of cooling water can be increased up to $0.894 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, producing higher monomer conversions; (c) the manipulation of the feed stream temperature is restricted to lie within very narrow regions; (d) the manipulation of the feed jacket temperature allows one to

adjust the polydispersity and monomer conversion around desired values (however, this is achieved by running the reactor around the undesired high reactor temperature region); (e) the reactor diameter and the global heat transfer coefficient presented similar nonlinear reactor behavior patterns; and (f) by manipulating the monomer flow rate an unstable steady-state region was found where no thermal runaway problems were detected. Of course, this operating point has the drawback of requiring a tight closed-loop control system.



D	dimer
NO_E	nitroxyl ether
D	dimer radical
R	primary radical
M	monomeric radical
NO_x	nitroxyl radical
M_{ON_x}	monomeric alkoxyamine
Y_n	living species n th moment
Z_n	dormant species n th moment
Q_n	dead species n th moment
Q_w	cooling water volumetric flow rate, $L \cdot s^{-1}$
T	reactor temperature, K
T_j	cooling jacket temperature, K
k	thermal conductivity, $J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
D_{eff}	mass diffusivity, $m^2 \cdot s^{-1}$
L	length of tubular reactor, m
α_{eff}	effective thermal diffusivity, $m^2 \cdot s^{-1}$
v_x	bulk average axial velocity, $m \cdot s^{-1}$
v_w	cooling water average axial velocity, $m \cdot s^{-1}$

Acknowledgements: Angel Guillermo Zitlalpopoca-Soriano acknowledges the graduate scholarships for PhD studies from *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (CONACYT, México) and *Universidad Nacional Autónoma de México* (UNAM).

Received: January 1, 2010; Revised: April 8, 2010; Published online: DOI: 10.1002/mren.201000003

Keywords: bifurcation analysis; continuation diagrams; living polymerization; modeling; tubular reactor

Figure 8. Diagrams with global heat transfer coefficient as the main continuation parameter: (a) Reactor temperature, (b) cooling jacket temperature, (c) polydispersity, (d) monomer conversion, (e) \bar{M}_w , (f) \bar{M}_n . ● Nominal operating point. Results are shown at the following discretization points: $^1N_p = 1$, $^2N_p = 31$, $^3N_p = 51$. - - Unstable steady-state. - Stable steady-state.

Nomenclature

A_r	reactor cross-sectional area (m^2)
A_n	cross-sectional area of jacket annulus, m^2
c_{pm}	feed stream heat capacity, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
c_{pw}	cooling water heat capacity, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
U	heat transfer coefficient, $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$
ΔH_r	heat of reaction, $J \cdot mol^{-1}$
ρ_w	cooling water density, $kg \cdot L^{-1}$
ρ_m	feed stream density, $kg \cdot L^{-1}$
M	monomer, $mol \cdot L^{-1}$

- [1] N. K. Read, S. X. Zhang, W. H. Ray, *AIChE J.* **1996**, *42*, 2911.
- [2] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, 2002.
- [3] A. Nabifar, Investigations of kinetic aspect in nitroxide-mediated radical polymerization of styrene, *Master Science Thesis*, University of Waterloo, Ontario, Canada **2007**.
- [4] E. Vivaldo-Lima, A. J. Mendoza-Fuentes, *Polym. React. Eng.* **2002**, *10*, 193.
- [5] O. Delgadillo-Velazquez, E. Vivaldo-Lima, S. Zhu, I. A. Quintero-Ortega, *AIChE J.* **2002**, *48*, 2597.

- [6] M. Roa-Luna, M. P. Diaz-Barber, E. Vivaldo-Lima, L. M. F. Lona, T. N. McManus, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2007**, *44*, 193.
- [7] E. Tuinman, T. McManus Neil, M. Roa-Luna, E. Vivaldo-Lima, L. M. F. Lona, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2006**, *43*, 995.
- [8] J. Belicanta-Ximenes, V. R. Mesa, L. M. F. Lona, E. Vivaldo-Lima, T. N. McManus, A. Penlidis, *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 194.
- [9] M. Roa-Luna, A. Nabifar, M. P. Diaz-Barber, T. N. McManus, E. Vivaldo-Lima, L. M. F. Lona, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2007**, *44*, 337.
- [10] T. E. Enright, M. F. Cunningham, B. Keoshkerian, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 221.
- [11] Z. Min, W. Harmon Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1047.
- [12] A. Faliks, R. A. Yetter, C. A. Floudas, Y. Wei, H. Rabitz, *Polymer* **2001**, *42*, 2061.
- [13] M. Asteasuain, M. Soares, M. K. Lenzi, M. Cunningham, C. Sarmoria, J. C. Pinto, A. Brandolin, *Macromol. React. Eng.* **2007**, *1*, 622.
- [14] M. Asteasuain, M. Soares, M. K. Lenzi, R. A. Hutchinson, M. Cunningham, A. Brandolin, J. C. Pinto, C. Sarmoria, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 414.
- [15] T. Noda, A. J. Grice, M. E. Levere, D. M. Haddleton, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2321.
- [16] M. Müller, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 31.
- [17] N. Chan, S. Boutti, M. F. Cunningham, R. A. Hutchinson, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 222.
- [18] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1064.
- [19] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2484.
- [20] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *AIChE J.* **2006**, *52*, 1566.
- [21] T. Wu, Y. Mei, J. T. Cabral, C. Xu, K. L. Beers, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9880.
- [22] T. Iwasaki, J. Yoshida, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1159.
- [23] T. Iwasaki, N. Kawano, J. Yoshida, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 1126.
- [24] C. Xu, T. Wu, C. M. Drain, J. D. Batteas, K. L. Beers, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6.
- [25] C. Rosenfeld, C. Serra, C. Brochon, G. Hadziioannou, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5245.
- [26] A. Nagaki, K. Kawamura, S. Suga, T. Ando, M. Sawamoto, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14702.
- [27] A. Nagaki, Y. Tomida, A. Miyazaki, J. Yoshida, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4384.
- [28] M. Zhang, W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4336.
- [29] K. F. Jensen, W. H. Ray, *Chem. Eng. Sci.* **1982**, *37*, 199.
- [30] R. Shinar, F. J. Doyle III, H. M. Budman, M. Morari, *AIChE J.* **1992**, *38*, 1729.
- [31] K. G. Gudekar, J. B. Riggs, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3285.
- [32] A. Silva-Beard, A. F. Flores-Tlacuahuac, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 4970.
- [33] J. C. Verazaluce-Garcia, A. F. Flores-Tlacuahuac, E. Saldivar-Guerra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 1972.
- [34] R. Lemoine-Nava, A. Flores-Tlacuahuac, E. Saldivar-Guerra, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 370.
- [35] L. F. Shampine, C. W. Gear, *SIAM Rev.* **1979**, *21*, 1.
- [36] J. Bonilla, E. Saldivar, E. Vivaldo-Lima, A. Flores Tlacuahuac, R. Pfaender, F. Tiscareno-Lechuga, *Polym. React. Eng.* **2002**, *10*, 227.
- [37] W. Hundsdorfer, J. G. Verwer, *Numerical Solutions of Time-Dependent Advection-Diffusion-Reaction Equations*, Springer, Berlin, Heidelberg 2007.
- [38] E. L. Allgower, K. Georg, "Introduction to Numerical Continuation Methods, SIAM, New York 1987.
- [39] E. J. Doedel, AUTO: Software for Continuation and Bifurcation Problems in Ordinary Differential Equations, Computer Science Department, Concordia University, Montreal, Canada **1986**.
- [40] N. V. Mantzaris, Prodromos Daoutidis and Friedrich Srienc, *Comput. Chem. Eng.* **2001**, *25*, 1411.
- [41] N. V. Mantzaris, Prodromos Daoutidis and Friedrich Srienc, *Comput. Chem. Eng.* **2001**, *25*, 1441.
- [42] N. V. Mantzaris, Prodromos Daoutidis and Friedrich Srienc, *Comput. Chem. Eng.* **2001**, *25*, 1463.
- [43] W. E. Schiesser, *The Numerical Method of Lines. Integration of Partial Differential Equations*, Academic Press, Inc, New York 1991.
- [44] W. D. Seider, D. D. Brengel, A. M. Provost, S. Widagdo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 805.
- [45] R. L. Laurence, G. Vasudevan, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1968**, *7*, 427.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Afsaneh Nabifar. Investigations of kinetic aspect in nitroxide-mediated radical polymerization of styrene. Master's thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2007.
- [2] Georges M., Veregin R., Kazmaier R., and Hamer G. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules*, 26:2987–2988, 1993.
- [3] Shivakumar Kameswaran and Lorenz T. Biegler. Simultaneous dynamic optimization strategies: Recent advances and challenges. *Comput. Chem. Eng.*, 30:1560–1575, 2006.
- [4] Lorenz T. Biegler, Omar Ghattas, Matthias Heinkenschloss, and Bart van Bloemen Waanders, editors. *Large-Scale PDE-Constrained Optimization*. Springer-Verlag, 2003.
- [5] Min Zhang and W. Harmon Ray. Modeling of "living free-radical polymerization with raft chemistry. *Ind. Eng. Chem.Res.*, 40:4336–4352, 2001.
- [6] Min Zhang and W. Harmon Ray. Modeling of living free-radical polymerization processes. i. batch, semibatch and continuous tank reactors. *Journal Applied of Polymer Science*, 86:1630–1662, 2002.

- [7] Victor M. Zavala and Lorenz T. Biegler. Large-scale parameter estimation in low-density polyethylene tubular reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45:7867–7881, 2006.
- [8] Kitayama T., Ute K., and Jatada K. Synthesis of stereoregular polymers and copolymers fo methacrylate by living polymerization and their characterization by nmr spectroscopy. *Polymer Journal*, 23:5–17, 1990.
- [9] Quirk R.P., Kinning D.J., Fetters L.J., and Aggarwal S.L. *Comprehensive Polymer Science*, volume 7, page 1. Pergamon Press, London, 1989.
- [10] K. Matyjaszewski. *Controlled Radical Polymerization*, pages 2–30. American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
- [11] D. A. Shipp. Living radical polymerization: controlling molecular size and chemical functionality in vinyl polymers. *Polymers Reviews*, 45:171–194, 2005.
- [12] G. Odian. *Principles of Polymerization*, page 198. John Wiley and Sons, Inc., Hobokon, New Jersey, 2004.
- [13] Auschra C., E. Eckstein, A. Muhlebach, M. O. Zink, and F. Rime. Design of new pigment dispersants by controlled radical polymerization. *Progress in Organic Coatings*, 45:83–93, 2002.
- [14] Pirrung F. O. H. and C. Auschra. Nitroxide-mediated synthesis of acrylic block copolymers- and their use as coating additives. *Polymer Preprints*, 46:316–317, 2005.
- [15] Moad G., Rizzardo E., and Solomon D.H. A product study of the nitroxide inhibited thermal polymerization of styrene. *Polymer Bulletin*, 6:589–593, 1982.
- [16] Rizzardo E. and Solomon D.H. New method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization. *Polymer Bulletin*, 1:529–534, 1979.

- [17] Solomon D.H., Rizzardo E., and Cacioli. U.S. Patent 4,581,429, 1986.
- [18] Greszta D. and Matyjaszewski K. Mechanism of controlled/living radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals, kinetics and simulations. *Macromolecules*, 29:7661–7670, 1996.
- [19] Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T., Kobatake S., and Yamada B. Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization. *Macromolecules*, 29:6393–6398, 1996.
- [20] Krzysztof Matyjaszewski and Thomas P. Davis. *Handbook of Radical Polymerization*. Wiley-Interscience, 2002.
- [21] Vivaldo Lima Eduardo and Mendoza-Fuentes Arturo de Jesus. Development of a kinetic model for iniferter controlled/living free radical polymerization considering diffusion-controlled effects. *Polymer Reaction Engineering*, 10:193–226, 2002.
- [22] Delgadillo-Velazquez, Vivaldo-Lima Eduardo, Shiping Zhu, and Quintero-Ortega Irais A. Effects of diffusion-controlled reactions on atom-transfer radical polymerization. *AIChE Journal*, 48:2597–2608, 2002.
- [23] Roa-Luna M., Diaz-Barber M.P., Vivaldo-Lima E., Lona M.F. L., McManus T. N., and Penlidis A. Assessing the importance of diffusion-controlled effects on polymerization rate and molecular weight development in nitroxide-mediated radical polymerization of styrene. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44:193–223, 2007.
- [24] Tuinman Ellen, T. McManus Neil, Roa-Luna M., Vivaldo-Lima E., M.F. Lona L., and Penlidis A. Controlled free radical copolymerization kinetics of styrene and

- divinylbenzene by bimolecular nrmp using tempo and dibenzoyl peroxide. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43:995–1011, 2006.
- [25] Belicanta-Ximenes J., V.R. Mesa P., M.F. Lona L., Vivaldo-Lima E., McManus T.N., and Penlidis A. Simulation of styrene polymerization by molecular and bimolecular nitroxide-mediated radical processes over a range of reaction conditions. *Macromol. Theory Simul.*, 16:194–208, 2007.
- [26] Roa-Luna M., Nabifar A., Diaz-Barber M.P., McManus T. N., Vivaldo-Lima E., Lona M.F. L., and Penlidis A. Another perspective on the nitroxide mediated radical polymerization (nrmp) of styrene using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (tempo) and dibenzoyl peroxide (bpo). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44:337–349, 2007.
- [27] Hawker C.J. *In Handbook of Radical Polymerization*, chapter 10, pages 463–522. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, 2002.
- [28] Fukuda T., Goto A., and Tsujii Y. *In Handbook of Radical Polymerization*, chapter 9, pages 407–462. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, 2002.
- [29] Atsushi Goto and Takeshi Fukuda. Kinetics of living radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 29:329, 2004.
- [30] Chiaki Yoshikawa, Atsushi Goto, and Takeshi Fukuda. Quantitative comparison of theory and experiment on living radical polymerization kinetics. 1. nitroxide-mediated polymerization. *Macromolecules*, 35:5801, 2002.
- [31] Hans Fischer. The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chem Rev*, 101:3581, 2001.

- [32] Christophe Le Mercier, Sébastien Acerbis, Denis Bertin, Florence Chauvin, Didier Gignes, Olivier Guerret, Muriel Lansalot, Sylvain Marque, Francois Le Moigne, Hanns Fischer, and Paul Tordo. Design and use of b-phosphorus nitroxide and alkoxyamines in controlled/living free radical polymerizations. *Macromol Symp*, 182:225, 2002.
- [33] Marc Souaille and Hanns Fischer. Living free radical polymerizations mediated by the reversible combination of transient propagating and persistent nitroxide radicals. the role of hydroxylamine and alkene formation. *Macromolecules*, 34:2830, 2001.
- [34] Marc Souaille and Hanns Fischer. Rate enhancement and retardation strategies in living free radical polymerizations mediated by nitroxides and other persistent species: A theoretical assessment. *Macromolecules*, 35:248, 2002.
- [35] Hanns Fischer. *In Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, chapter 3. ACS Symposium Series 854. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, American Chemical Society: Washington D.C., 2003.
- [36] Saldivar-Guerra E., Bonilla J., Becerril F., Zacahua G., Albores-Velasco M., Alexander-Katz R., Flores-Santos L., and Alexandrova L. On the nitroxide quasi-equilibrium in the alkoamine-mediated radical polymerization of styrene. *Macromol. Theory Simul.*, 15:163, 2006.
- [37] Zhang Min and Harmon Ray W. Modeling of "living free-radical polymerization processes. ii. tubular reactors. *Journal Applied of Polymer Science.*, 86:1047–1056, 2002.
- [38] José Bonilla, E. Saldivar, E. Vivaldo-Lima, A. Flores Tlacuahuac, R. Pfaender, and F. Tiscareno-Lechuga. Detailed modeling, simulation and parameter estimation of

- nitroxide-mediated living free radical polymerization of styrene. *Poly. Reaction Eng.*, 10:227–263, 2002.
- [39] Todd M. Kruse, Razima Souleimonova, Andrew Cho, Maisha K. Gray, John M. Torkelson, and Linda J. Broadbelt. Limitations in the synthesis of high molecular weight polymers via nitroxide-mediated controlled radical polymerization: Modeling studies. *Macromolecules*, 36:7812, 2003.
- [40] Yao Fu, Michael F. Cunningham, and Robin A. Hutchinson. Modeling of nitroxide-mediated semibatch radical polymerization. *Macromol. React. Eng.*, 1:243–252, 2007.
- [41] Keoshkerian B., Georges M., Quinlan M., Veregin R., and Goodbrand B. Polyacrylates and polydienes to high conversion by a stable free radical polymerization process: Use of reducing agents. *Macromolecules*, 31:7559–7561, 1998.
- [42] Hawker C.J., Bosman A.W., and Harth E. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerization. *Chem. Rev.*, 101:3661–3688, 2001.
- [43] Mannan A., Ichikawa A., and Miura Y. Living radical polymerization of styrene mediated by a piperidinyl-n-oxyl radical having very bulky substituents. *Polymer*, 48:743–749, 2007.
- [44] Miura Y., Nakamura N., and Taniguchi I. Low-temperature living radical polymerization of styrene in the presence of nitroxides with spiro structures. *Macromolecules*, 34:447–455, 2001.
- [45] Mariano Asteasuain, Matheus Soares, Marcelo K. Lenzi, Robin A. Hutchinson, Michael Cunningham, Adriana Brandolin, Jose Carlos Pinto, and Claudia Sarmoria. "living" radical polymerization in tubular reactors, 2 - process optimization

- for tailor-made molecular weight distributions. *Macromol. React. Eng.*, 2:414–421, 2008.
- [46] L. F. Shampine and C. W. Gear. A users view of solving stiff ordinary differential equations. *SIAM Review*, 21(1):1972–1977, 1979.
- [47] Willem Hundsdorfer and Jan G. Verwer. *Numerical Solutions of Time-Dependent Advection-Diffusion-Reaction Equations*. Springer, 2007.
- [48] Arvind U. Raghunathan, Vipin Gopal, Dharmashankar Subramanian, Lorenz T. Biegler, and Tariq Samad. Dynamic optimization strategies for three-dimensional conflict resolution of multiple aircraft. *AIAA J. Guidance, Control and Dynamics*, 27:586–594, 2004.
- [49] John T. Betts. *Practical Methods for Optimal Control Using Nonlinear Programming, Advances in Design and Control*. SIAM, Philadelphia, PA, 2001.
- [50] Antonio Flores-Tlacuahuac, Lorenz T. Biegler, and Enrique Saldívar-Guerra. Dynamic optimization of hips open-loop unstable polymerization reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:2659–2674, 2005.
- [51] Mariano Asteasuain, Alberto Bandoni, Claudia Sarmoria, and Adriana Brandolin. Simultaneous process and control system design for grade transition in styrene polymerization. *Chemical Engineering Science*, 61:3362–3378, 2006.
- [52] Lemoine-Nava Roberto, Flores-Tlacuahuac Antonio, and Saldívar-Guerra Enrique. Non-linear bifurcation analysis of the living nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in a cstr. *Chem. Eng. Sci.*, 61:370–387, 2006.

- [53] Lemoine-Nava Roberto, Flores-Tlacuahuac Antonio, and Saldivar-Guerra Enrique. Optimal operating policies for the nitroxide-mediated radical polymerization of styren in a semibatch reactor. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 45:4637–4652, 2006.
- [54] E.F. Costa Jr., P.L.C. Lage, and E.C. Biscaia Jr. On the numerical solution and optimization of styrene polimerization in tubular reactors. *Computers and Chemical Engineering*, 27:1591–1604, 2003.
- [55] Thomas E. Enright, Michael F. Cunningham, and Barkev Keoshkerian. Nitroxide-mediated polymerization of styrene in a continuous tubular reactor. *Macromol. Rapid Commun.*, 26:221, 2005.
- [56] A.Faliks, R.A. Yetter, C.A. Floudas, Y.Wei, and H.Rabitz. Optimization of living polymerization through distributed control of a nitroxide radical. *Polymer*, 42:2061–2065, 2001.
- [57] Mariano Asteasuain, Matheus Soares, Marcelo K. Lenzi, Michael Cunningham, Claudia Sarmoria, Jos Carlos Pinto, and Adriana Brandolin. "living" free radical polymerization in tubularreactors. i. modeling of the complete molecular weight distribution using probability generating functions. *Macromol. React. Eng.*, 1:622–634, 2007.
- [58] Noda T., Grice A.J., Levere M.E., and Haddleton D.M. Continuous process for atrp: Synthesis of homo and block copolymers. *Eur. Polym. J.*, 43(6):2321–2330, 2007.
- [59] Matthias Müller, Michael F. Cunningham, and Robin A. Hutchinson. Continuous atom transfer radical polymerization in a tubular reactor. *Macromol. React. Eng.*, 2:31–36, 2008.

- [60] Nicky Chan, Salima Boutti, Michael F. Cunningham, and Robin A. Hutchinson. Continuous atom transfer radical polymerization with low catalyst concentration in a tubular reactor. *Macromol. React. Eng.*, 3:222–231, 2009.
- [61] Russum J.P., Jones C.W., and F.J. Schork. Continuous reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in miniemulsion utilizing a mini-tube reaction system. *Macromol. Rapid. Commun.*, 25(11):1064–1068, 2004.
- [62] Russum J.P., Jones C.W., and Schork F.J. Continuous living polymerization in miniemulsion using reversible addition-fragmentation chain transfer (raft) in a tubular reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(8):2484–2493, 2005.
- [63] Russum J.P., Jones C.W., and Schork F.J. Impact of flow regime on polydispersity in tubular raft miniemulsion polymerization. *AIChE J.*, 52(4):1566–1576, 2006.
- [64] Tao Wu, Ying Mei, Joao T. Cabral, Chang Xu, and Kathryn L. Beers. A new synthetic method for controlled polymerization using a microfluidic system. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:9880–9881, 2004.
- [65] Takeshi Iwasaki and Jun ichi Yoshida. Free radical polymerization in microreactors. significant improvement in molecular weight distribution control. *Macromolecules*, 38:1159–1163, 2005.
- [66] Takeshi Iwasaki, Naoya Kawano, and Jun ichi Yoshida. Radical polymerization using microflow system: Numbering-up of microreactors and continuous operation. *Org. Process Res. Dev.*, 10:1126–1131, 2006.
- [67] Chang Xu, Tao Wu, Charles Michael Drain, James D. Batteas, and Kathryn L. Beers. Microchannel confined surface-initiated polymerization. *Macromolecules*, 38:6–8, 2005.

- [68] Carine Rosenfeld, Christophe Serra, Cyril Brochon, and Georges Hadziioannou. High-temperature nitroxide-mediated radical polymerization in a continuous microtube reactor: Towards a better control of the polymerization reaction. *Chem. Eng.Sci.*, 62:5245–5250, 2007.
- [69] Aiichiro Nagaki, Kohsuke Kawamura, Seiji Suga, Tsuyoshi Ando, Mitsuo Sawamoto, and Jun ichi Yoshida. Cation pool-initiated controlled/living polymerization using microsystems. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:14702–14703, 2004.
- [70] Aiichiro Nagaki, Yutaka Tomida, Atsuo Miyazaki, and Jun ichi Yoshida. Microflow system controlled anionic polymerization of alkyl methacrylates. *Macromolecules*, 42:4384–4387, 2009.
- [71] Nikolaos V. Mantzaris, Prodromos Daoutidis, and Friedrich Srienc. Numerical solution of multi-variable cell population balance models: I. finite difference methods. *Computers and Chemical Engineering*, 25:1411–1440, 2001.
- [72] Nikolaos V. Mantzaris, Prodromos Daoutidis, and Friedrich Srienc. Numerical solution of multi-variable cell population balance models. ii. spectral methods. *Computers and Chemical Engineering*, 25:1441–1462, 2001.
- [73] Nikolaos V. Mantzaris, Prodromos Daoutidis, and Friedrich Srienc. Numerical solution of multi-variable cell population balance models. iii. finite element methods. *Computers and Chemical Engineering*, 25:1463–1481, 2001.
- [74] Brice Carnahan, H.A. Luther, and James O. Wilkes. *Applied Numerical Methods*. Wiley, 1969.
- [75] W. E. Schiesser. *The Numerical Method of Lines. Integration of Partial Differential Equations*, volume 10. Academic Press, Inc, New York, 1991.

- [76] Bruce A. Finlayson. *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. chemical engineering series. McGraw-Hill, 1980.
- [77] Uri M. Ascher and Lind R. Petzold. *Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations*. SIAM, Philadelphia, PA,USA, 1998.
- [78] Lev S. Pontryagin, Boltyanskii, R. Gamkrelidze, and E. Mishchenko. *The Mathematical Theory of Optimal Processes*. Interscience Publishers Inc., New York, NY, 1962.
- [79] Arthur E. Bryson Jr. and Yu-Chi Ho. *Applied Optimal Control*. Hemisphere Publishing Company, Washington D.C., 1975.
- [80] Miroslav Krstic and Hsin-Hsiung Wang. Stability of extremum seeking feedback for general nonlinear dynamic system. *Automatica*, 36:595–601, 2000.
- [81] B. Srinivasan, S. Palanki, , and D. Bonvin. Dynamic optimization of batch processes: I. characterization of the nominal solution. *Comp. Chem. Eng.*, 27:1–26, 2003.
- [82] Lorenz T. Biegler, Arturo M. Cervantes, and Andreas Wächter. Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization. *Chem.Eng.Sci.*, 57:575–593, 2002.
- [83] R. Seydel. *Practical Bifurcation and Stability Analysis*. Springer-Verlag, New York, 1994.
- [84] John Guckenheimer and Philip Holmes. *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields*. Springer-Verlag, New York, 1993.

- [85] Jensen K.F. and Ray W. H. The bifurcation behavior of tubular reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 37:199–222, 1982.
- [86] Reuel Shinar, Francis J. Doyle III, Hector M. Budman, and Manfred Morari. Design considerations for tubular reactors with highly exothermic reactions. *AIChE Journal*, 38(11):1729–1743, 1992.
- [87] Kishor G. Gudekar and James B. Riggs. Bifurcation and stability analysis of an ethylene oxide reactor system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:3285–3293, 2003.
- [88] Silva-Beard and Flores-Tlacuahuac A.F. Effect of process design/operation on the steady-state operability of a methyl methacrylate polymerization reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:4970–4804, 1999.
- [89] Verazaluce-Garcia J. C., Flores-Tlacuahuac A.F., and Saldivar-Guerra E. Steady-state nonlinear bifurcation analysis of a high-impact polystyrene continuous stirred tank reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:1972–1977, 2000.
- [90] R. Seydel. Tutorial on continuation. *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 1:3–11, 1991.
- [91] H. B. Keller. *Applications of Bifurcation Theory*, chapter Numerical solution of bifurcation and nonlinear eigenvalue problems, pages 159–384. Academic Press, New York, 1977.
- [92] J.Ñ. Shadid. *Experimental and Computational Study of the Stability of Natural Convection Flow in an Inclined Enclosure*. PhD thesis, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, 1987.

- [93] Antonio Flores-Tlacuahuac and Ignacio E. Grossmann. Simultaneous cyclic scheduling and control of a multiproduct cstr. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45:6698–6712, 2006.
- [94] Warren D. Seider, David D. Brengel, Alden M. Provost, and Soemantri Widagdo. Nonlinear analysis in process design. why overdesign to avoid complex nonlinearities? *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29:805–818, 1990.
- [95] Nolan K. Read Simon X. Zhang and W. Harmon Ray. Runaway phenomena in low-density polyethylene autoclave reactors. *AIChE J.*, 42(10):2911–2925, 1996.
- [96] Eugene L. Allgower and Kurt Georg. *Introduction to Numerical Continuation Methods*. SIAM, 1987.
- [97] E. J. Doedel. Auto: Software for continuation and bifurcation problems in ordinary differential equations. Technical report, Concordia University, Montreal, Canada, 1986.