



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Simulación y optimización del proceso de
polimerización de metacrilato de metilo”

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Ingeniero Químico

PRESENTA

Regina González Moguel

DIRECTOR DE TESIS

Martín Rivera Toledo



Ciudad Universitaria, Cd. Mx. , 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Martín Rivera Toledo

VOCAL: Eduardo Vivaldo Lima

SECRETARIO: Carlos Álvarez Maciel

1.º SUPLENTE: Juan Pablo Aguayo Vallejo

2.º SUPLENTE: Ileana Rodríguez Castañeda

Este trabajo se desarrolló en:

Facultad de Química, Ciudad Universitaria, México D.F.

Dr. Martín Rivera Toledo

Asesor

Regina González Moguel

Sustentante

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
Resumen	6
Símbolos y siglas	7
1.0 Objetivo	9
2.0 Descripción y justificación del problema a resolver	10
2.1 Descripción	10
2.2 Justificación	11
3.0 Antecedentes Teóricos	14
3.1 Mecanismo de reacción	14
3.1.1 Iniciación	15
3.1.2 Propagación	16
3.1.3 Terminación	16
3.2 Cinética de reacción	17
3.2.1 Suposición del estado estacionario	18
3.3 Método de los momentos	19
3.4 Efecto gel	21
3.5 Parámetros utilizados en el modelo cinético	24
3.6 Modelo para la viscosidad y densidad	25
3.7 Producción industrial de polímeros	26
3.7.1 Vía de polimerización	26
3.7.2 Selección del reactor	28
3.7.3 Factores a considerar	29

3.8	Resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE)...	31
3.8.1	Rigidez de un sistema de ODEs	33
3.8.2	“Solvers” ODE.....	34
3.8.3	Sistema algebraico-diferencial (DAE).....	36
3.9	Optimización en problemas de ingeniería	36
3.9.1	Algoritmo Genético	38
3.9.2	Algoritmo de Búsqueda Global	40
4.0	Metodología.....	42
5.0	Propuesta de solución	44
5.1	Selección de la tecnología	44
5.1.1	Iniciador	45
5.2	Delimitación de parámetros del sistema.....	46
5.2.1	Conversión	46
5.2.2	Temperatura	46
5.2.3	Peso molecular del polímero	46
5.2.4	Calor a remover	47
5.2.5	Concentraciones.....	47
5.3	Formulación matemática	47
5.3.1	Balance de masa	47
5.3.2	Balance de energía.....	49
5.4	Estrategia de solución	49
6.0	Resultados.....	52
6.1	Caso Base.....	52
6.2	Análisis de sensibilidad	58
6.3	Optimización	66

6.3.1	Muestreos aleatorios	66
6.3.2	Algoritmo Genético	68
6.3.3	Búsqueda global	70
6.4	Caso Óptimo	71
6.5	Dimensionamiento del equipo	72
6.5.1	Reactores	72
6.5.2	Intercambiadores de calor	73
7.0	Conclusiones.....	75
8.0	Referencias	76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la alimentación.....	10
Tabla 2. Parámetros para el modelo cinético.....	23
Tabla 3. “Solvers” disponibles en Matlab y tipo de problema que resuelve.....	33
Tabla 4. Datos para los iniciadores AIBN y TRIGONOX 421	45
Tabla 5. Datos para el caso base	51
Tabla 6. Desempeño de los algoritmos de optimización.....	70
Tabla 7. LMTD para intercambiadores	72
Tabla 8. Áreas de transferencia para los intercambiadores de calor	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de proceso para la polimerización de MMA.....	11
Figura 2. Producción y comercio exterior de resinas acrílicas en Toneladas...	12
Figura 3. Monómero de metacrilato de metilo y su polímero poli(metacrilato de metilo).....	14
Figura 4. Variaciones dinámicas para la conversión de MMA para los modelos de Chiu-Carratt-Soong y de Vivaldo-Lima, Hamielec-Wood.....	23
Figura 5. Secuencia del algoritmo genético.....	39
Figura 6. Secuencia del algoritmo de Búsqueda Global.....	41
Figura 7. Metodología.....	43
Figura 8. (a) Reactores CSTR acoplados y (b) reactores CSTR con intercambiadores de calor externos.....	44
Figura 9. Pasos en la estrategia de resolución.....	50
Figura 10. Diagrama de flujo con el algoritmo de cálculo.....	51
Figura 11. Variación de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) calor liberado y (d) peso molecular para el caso base.....	53
Figura 12. Variación de la (a) conversión y concentraciones de (b) monómero, (c) iniciador y (d) solvente del caso base para un tiempo de residencia de 30 minutos.....	54
Figura 13. Variación de (a) radicales libres, (b) cadenas muertas, (c) peso molecular promedio en peso y número y (d) Calor liberado por la reacción....	55
Figura 14. Cambio en la (a) viscosidad y (b) densidad de la mezcla.....	56
Figura 15. Variación de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor a diferentes concentraciones de iniciador.....	58
Figura 16. Variación de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor a diferentes concentraciones de solvente.....	59

Figura 17. Variación de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor a diferentes tiempos de residencia.....	61
Figura 18. Variación de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor con diferentes temperaturas de operación.....	63
Figura 19. Variación de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor con diferentes tipos de iniciador.....	65
Figura 20. Valores de la función objetivo en el muestreo aleatorio.....	67
Figura 21. (a) Valor de la mejor función objetivo por generación y (b) criterio de terminación del algoritmo genético.....	69
Figura 22. (a) Valor del mejor valor de función por búsqueda y (b) número de búsquedas locales por número de evaluaciones a la función.....	70
Figura 23. (a) Viscosidad, (b) conversión, (c) peso molecular promedio y (d) calor liberado para caso óptimo.....	72

Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos para la simulación y optimización del proceso de polimerización de metacrilato de metilo, el cual se lleva a cabo en una serie de reactores apilados verticalmente. Se han determinado las condiciones de operación óptimas para satisfacer simultáneamente una conversión y un peso molecular promedio en peso deseados. La formulación del modelo matemático considera la operación de reacción vía radicales libres en régimen permanente a lo largo de una serie de reactores de tanque agitado con mezcla perfecta. Se ha considerado la resistencia por el efecto viscoso para el cambio de fase líquida a gel. Las funciones objetivo consideradas toman en cuenta la maximización de la conversión de monómero, así como la minimización del peso molecular promedio en peso y de calor a remover en cada reactor. Se reportan las condiciones óptimas para el suministro de los servicios de calentamiento y enfriamiento del conjunto de reactores.

Símbolos y siglas

MMA	Metacrilato de Metilo
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
AIBN	Iniciador, 2,2'-azobisisobutilonitrilo
T	Temperatura [K]
M	concentración del monómero [mol/L]
S	Concentración del solvente [mol/L]
I	Concentración del iniciador [mol/L]
R	Radicales primarios del iniciador [mol/L]
P_1	Radical polimérico de una unidad
P_n	Radical polimérico de n unidades
f	Eficiencia del iniciador
k_d	Constante cinética del iniciador [1/min]
k_i	Constante cinética iniciación [L/molmin]
k_{p0}	Constante cinética efectiva de propagación [L/molmin]
k_{t0}	Constante cinética efectiva de terminación [L/molmin]
k_{p0}	Constante cinética aparente de propagación [L/molmin]
k_{td0}	Constante cinética aparente de terminación por desproporción [L/molmin]
k_{tc0}	Constante cinética aparente de terminación por combinación [L/molmin]
k_{ni}	Constante cinética de terminación primaria [L/molmin]
k_{fs}	Constante cinética de transferencia al solvente [L/molmin]
k_{fm}	Constante cinética de transferencia al monómero [L/min]
k_{fi}	Constante cinética de transferencia al iniciador [L/min]
ρ_p	Densidad del polímero g/cm ³
ρ_M	Densidad del monómero g/cm ³
ρ_s	Densidad del solvente g/cm ³
ρ	Densidad de la mezcla g/cm ³
η	Viscosidad de la mezcla [CP]
η_m	Viscosidad del monómero [CP]
T_{gp}	Temperatura de transición de vidrio [°C]

θ_p	Tiempo de difusión del monómero para la propagación
θ_t	Tiempo de difusión del monómero para la terminación
λ_0	Momento cero de polímero vivo [mol/L]
λ_1	Momento uno de polímero vivo [mol/L]
λ_2	Momento dos de polímero vivo [mol/L]
μ_0	Momento cero de polímero muerto [mol/L]
μ_1	Momento uno de polímero muerto [mol/L]
μ_2	Momento dos de polímero muerto [mol/L]
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_n	Peso molecular promedio en número
MW_m	Peso molecular del monómero
PDI	Índice de polidispersión
ϕ_m, ϕ_s y ϕ_p	Fracción volumétrica del monómero, solvente y polímero
C_{PMA}	Concentración del polímero [g/cm ³]
g	Volumen libre fraccional
ε	Coefficiente de expansión volumétrica
τ	Tiempo de residencia [min]
X	Conversión
V	Volumen del reactor [m ³]
F_i	Flujo molar del componente i [mol/min]
C_i	Concentración del componente i [mol/L]
\dot{V}	Flujo volumétrico [L/min]
Q	Calor liberado [J/min]
C_p	Calor específico de la mezcla [J/kgK]
ΔH	Calor de la reacción [kJ/mol]
A	Área de transferencia intercambiador [m ²]
L	Longitud del reactor [m]
D	Diámetro del reactor [m]
q_w	Factor de peso para la función objetivo [1/J/min]

1.0 Objetivo

El objetivo principal de este problema de estudio consiste en desarrollar el modelo de simulación y determinar las condiciones óptimas de operación para un proceso de producción de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) en solución.

Objetivos particulares.

- Describir el mecanismo y ecuaciones cinéticas para la polimerización del metacrilato de metilo (MMA) vía radicales libres.
- Desarrollar los balances de materia y energía para la polimerización del metacrilato de metilo (MMA) en la tecnología que se elija.
- Resolver el modelo de simulación mediante alguna herramienta computacional.
- Obtener propiedades físicas de la mezcla polimérica como son la viscosidad, densidad y peso molecular promedio en peso.
- Formular y resolver los modelos de optimización para determinar las mejores condiciones de operación para el proceso.

2.0 Descripción y justificación del problema a resolver

En este capítulo se presenta la justificación, así como una descripción general del proceso que se ha considerado diseñar y optimizar para la producción de Poli(metacrilato de metilo).

2.1 Descripción

En el presente trabajo se busca simular un proceso de polimerización de metacrilato de metilo (MMA) para la producción de poli(metacrilato de metilo) (PMMA), en el que se procesen alrededor de 40 toneladas al día de alimentación y se alcance una conversión máxima del 20%.

Para realizar esto se alimentarán al sistema 30 litros por minuto de una mezcla de monómero de MMA, un iniciador –Azoisobutironitrilo (AIBN)- y Tolueno como solvente a 293 K y 1 atm, con la composición indicada en la Tabla 1.

Tabla 1. **Composición de la alimentación.**

Descripción	Componente	Fracción masa
Monómero	MMA	0.849-0.999
Iniciador	AIBN/ Trigonox 421	0.001
Solvente	Tolueno	0-0.15

De acuerdo a la Figura 1, en la cual se representan las etapas del proceso que se estudió y se reporta en el presente trabajo, el proceso comienza con el calentamiento de la alimentación a través de un intercambiador de calor que eleva la temperatura de la mezcla entre los 60 y 65 ° C, posteriormente entra a un reactor vertical en el cual se lleva a cabo la reacción.

Para resolver el problema es imprescindible, en primer lugar, seleccionar la tecnología o el tipo de reactor que se desea utilizar y, posteriormente, calcular las condiciones de operación que permitan obtener la conversión y las propiedades finales del polímero deseadas.

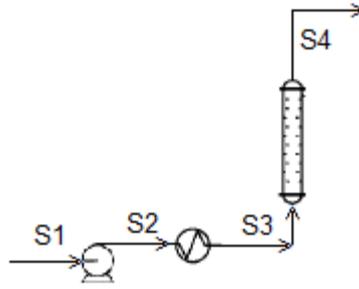


Figura 1. Esquema de proceso para la polimerización de MMA.

2.2 Justificación

Los polímeros se encuentran presentes de forma natural en la naturaleza. Las civilizaciones antiguas, como los Aztecas, procesaban, teñían y tejían las fibras animales y vegetales como el algodón y el caucho (Seymour, 1995).

Posteriormente se comenzaron a modificar los polímeros naturales para mejorar sus propiedades. El autor Seymour (1995) menciona a Charles y Nelson Goodyear, que calentaron el hule con azufre en el proceso de vulcanización; Schobein produjo nitrato de celulosa; Parks y Hyatt fabricaron celuloide, entre otros.

El primer polímero sintético y comercial fue la baquelita desarrollada en 1907 por Leo Baekland. Casi al mismo tiempo, fueron introducidos el poliéster en pinturas y el polibutadieno; sin embargo, en ese entonces poco se conocía de la naturaleza de los polímeros (Stevens, 1990).

Fue hasta 1920 que Hermann Staudinger, ganador del Premio Nobel de Química en 1953, “estableció las bases de la ciencia de polímeros moderna cuando demostró que los polímeros eran moléculas de cadena larga y grupos terminales característicos” (Seymour, 1995).

En 1929 a partir del trabajo de Carothers, según señala Stevens (1990), se comenzaron a producir el nylon y el neopreno; en 1933 Otto Rohm desarrolló una hoja transparente y resistente que comenzó con la producción industrial de poli(metacrilato de metilo). Otros investigadores muy destacados de la época fueron Karl Zieger, Gulio Natta y Paul Flory.

A partir de la Segunda Guerra Mundial se aceleraron los avances en la ciencia de los polímeros y en su producción industrial. Al punto que actualmente las resinas sintéticas son parte estructural de productos de consumo masivo, por ejemplo los envases y botellas, y son la materia prima para industrias de plásticos, pinturas y adhesivos, construcción, empaque, calzado, eléctrico y electrónico.

En nuestro país, la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ) (2015) considera que “el mercado de plásticos es muy diverso e importante por su contribución en el consumo intermedio y final que tiene esta industria y por la diversificación de sus mercados, que van desde vasos hasta partes automotrices”.

De acuerdo al Anuario estadístico de la industria química mexicana (2015), tan sólo para las resinas acrílicas el volumen de producción del país en el año 2014 fue de un poco más de 67 mil toneladas, como se puede ver en la Figura 2. Además, se importaron otras 2 mil toneladas de resinas acrílicas y se destinaron 69 mil toneladas al consumo nacional.

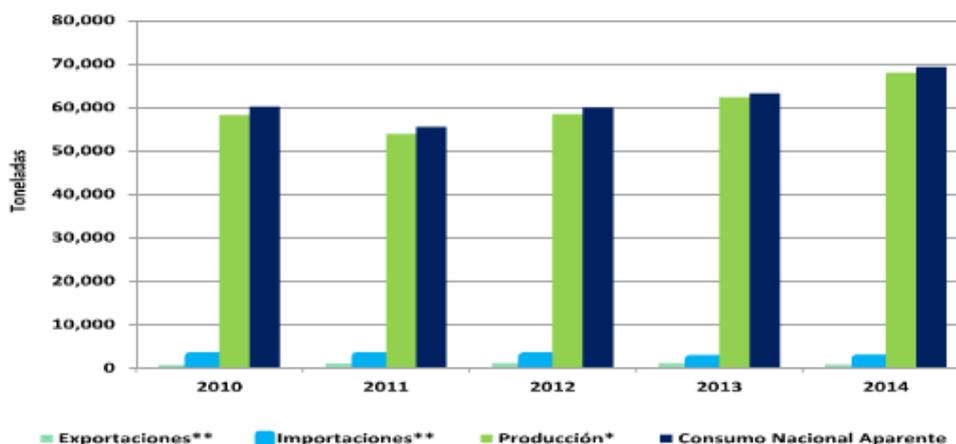


Figura 2. Producción y comercio exterior de resinas acrílicas en toneladas.

Fuente: Asociación Nacional de la Industria Química. (2015). Anuario estadístico de la industria química mexicana. Recuperado de: <http://www.aniq.org.mx/anuario/2015/index.html>

Cada polímero producido se destina a distintos fines comerciales dependiendo de sus propiedades físicas finales. El poli(metacrilato de metilo) presenta ciertas propiedades físicas como “transparencia, claridad, ligereza; resistencia a las diferencias de temperatura, condiciones climáticas, esfuerzo

cortante y al rompimiento” (Mark, 2014) las cuales lo hacen ideal para diversas aplicaciones entre las que destacan:

- Construcción: Paneles, letreros, signos, botones, ventanas, domos, mamparas, mesas, vitrinas.
- Industria de la aviación y transporte: Como sustitución de vidrios en ventanas y piezas de autos al ser altamente resistente al impacto.
- Además, al no ser tóxico, no tener olor ni sabor sirve para aplicaciones dentales, lentes, dispensadores médicos y lentes de contacto.

En el mercado la manera más común de encontrar el PMMA es en hojas o láminas de acrílico, las cuales se pueden fabricar por extrusión o por moldeo; o bien en solución para formar pinturas y adhesivos (se necesitan pesos moleculares bajos).

Cual sea el uso final que se dará al polímero, la tendencia del mercado mundial exige producir cada vez mayores cantidades de producto reduciendo los costos asociados con dicha producción. La industria nacional no es ajena a este tipo de presiones, pues el consumo de bienes finales asociados a los polímeros crece cada año.

El ambiente de alta competitividad industrial a nivel mundial requiere que, para que los productores logren permanecer y avanzar en el mercado de los polímeros, entren en juego factores tales como el diseño óptimo de equipos, la automatización, la selección de mejores tecnologías, etc.

Debido a la amplia gama de aplicaciones e importancia que tienen los polímeros, en el presente trabajo se busca comprender los mecanismos y procesos involucrados en la producción de polímeros acrílicos a nivel industrial, con la finalidad de representar, de manera aproximada, un esquema de simulación para el funcionamiento de la tecnología que permite producir el polímero deseado a una escala industrial con el mínimo costo y propiedades mecánicas requeridas para el producto final.

3.0 Antecedentes Teóricos

En este capítulo se presenta la información necesaria para comprender el proceso de polimerización de poli(metacrilato de metilo). Se realiza una breve descripción del mecanismo de reacción y la cinética asociada a éste, así como un modelo que permita evaluar algunas propiedades como la viscosidad, densidad y peso molecular. Posteriormente, se proporciona la información general sobre la producción industrial de los polímeros. Finalmente, se describen algunas características matemáticas de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, las técnicas para resolverlos y el problema de “rigidez” asociada al sistema, seguido de una breve introducción a la optimización empleando algoritmos genéticos.

3.1 Mecanismo de reacción.

Un polímero se conforma de varias unidades repetitivas estructurales llamadas monómeros unidas por enlaces covalentes. Por ejemplo, como se puede ver en la Figura 3, el poli(metacrilato de metilo) es una repetición de monómeros de metacrilato de metilo:

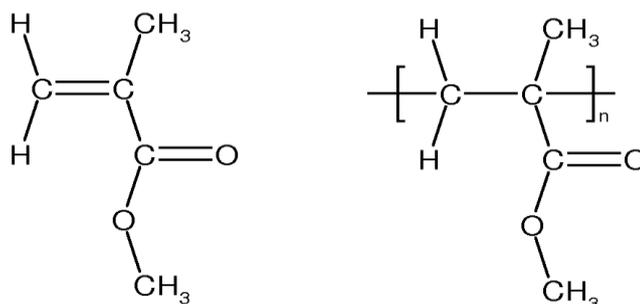


Figura 3. Monómero de metacrilato de metilo y su polímero poli(metacrilato de metilo). Fuente: Stevens, M.P. (1990). Polymer Chemistry: An introduction. (3 ed). Oxford University Press.

Los polímeros pueden conformarse por diversos mecanismos; de acuerdo a los autores Kumal y Gupta (2003) los polímeros se pueden dividir en dos grupos dependiendo de su mecanismo de reacción:

- a) Polimerización de crecimiento por pasos.
- b) Polimerización de crecimiento de cadena.

La polimerización por pasos consiste en que grupos funcionales reactivos son situados en cada molécula y el crecimiento del polímero ocurre por la reacción entre estos grupos funcionales. La reacción puede ocurrir entre cualquier par de moléculas.

En la polimerización en cadena, el monómero se polimeriza en presencia de compuestos llamados iniciadores. El iniciador genera “centros de crecimiento en la masa de reacción a los cuales se les adiciona de manera secuencial moléculas de monómero” (Kumal y Gupta, 2003).

Dependiendo del tipo de radical primario que genere el iniciador en una polimerización en cadena, este tipo de reacciones pueden clasificarse en radicales libres, catiónica, aniónica y estereoregular, en la que el iniciador es un catalizador Ziegler-Natta.

El metacrilato de metilo sigue un mecanismo de crecimiento en cadena, más específicamente por radicales libres, dadas por una serie de reacciones elementales para las etapas de iniciación, propagación y terminación, las cuales se explican a continuación, tal como las describen los autores Kumal y Gupta (2003).

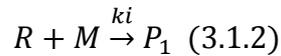
3.1.1 Iniciación

En esta etapa, el iniciador sufre una descomposición homolítica de sus enlaces covalentes en forma de calor, luz o radiación de alta energía, como se muestra en la siguiente reacción (3.1.1). Los iniciadores más utilizados en la industria son aquellos que son sensibles térmicamente, como los compuestos azo y peróxidos.



Para la reacción 3.1.1 I_2 es la molécula de iniciador y $2R$ el radical primario generado por la descomposición del iniciador. Estos radicales

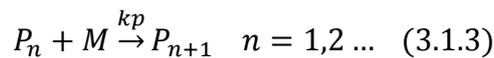
primarios R se combinan con el monómero M para formar un radical de la cadena de polímero de una unidad P_1 , como se muestra en la ecuación 3.1.2.



No todo el iniciador se combina con el monómero para formar radicales poliméricos, por lo que es importante considerar la eficiencia del iniciador f , que es la fracción de los radicales primarios totales producidos por la reacción.

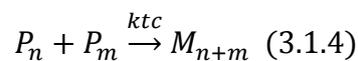
3.1.2 Propagación

En la etapa de propagación (véase reacción 3.1.3) se agregan los radicales del monómero a los radicales de polímero en crecimiento. P_n denota un radical de polímero con n unidades, al cual se le agrega una unidad de monómero.

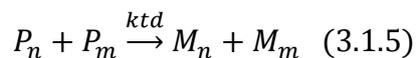


3.1.3 Terminación

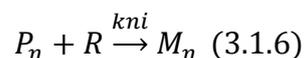
En la etapa de terminación los radicales de polímero en crecimiento se mueren o se inactivan. Esto puede ocurrir cuando un radical de polímero P_n reacciona con otro radical de polímero P_m y ambas cadenas se combinan para formar una cadena más larga, como en la ecuación 3.1.4, en un proceso llamado combinación.



Otra posibilidad es que el radical P_n y el radical P_m reaccionan inactivándose pero cada una manteniendo su longitud en un proceso llamado desproporción, mostrado en la ecuación 3.1.5.

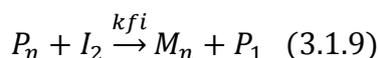
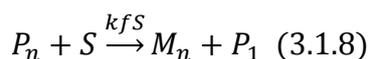
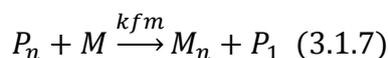


En otras ocasiones el radical de polímero reacciona con un radical primario R y se inactiva en un proceso conocido como terminación primaria.



En las ecuaciones anteriores M_{n+m} , M_n y M_m representan las cadenas inactivas. El autor Mark (2014) menciona que el modo principal de terminación para el PMMA es la desproporción con una incidencia de 68% a 20° C y 85% a 60° C.

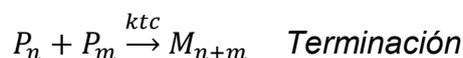
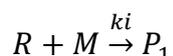
Además de las reacciones de terminación, existen reacciones de transferencia de cadena con el solvente o con agentes de transferencia, los cuales pueden reaccionar con los radicales de polímero, de manera que el polímero del radical “muere” y el agente de transferencia se añade al polímero como en P_1 . Este proceso de transferencia también puede suceder con el monómero M y el iniciador I_2 , como se muestra en las ecuaciones 3.1.7, 3.1.8 y 3.1.9.

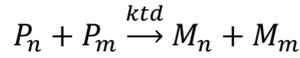


3.2 Cinética de reacción

Las expresiones para la cinética de reacción resultantes para la homopolimerización por radicales libres han sido descritas ampliamente en la literatura, por ejemplo, por Chiu, Carratt y Soong (1982).

Para el presente trabajo se utilizó el esquema de reacción descrito a continuación, en el que se consideró que no hay reacciones de transferencia con iniciador y monómero, ni terminación primaria.





Entonces, la rapidez de reacción para cada una de las especies presentes queda de la manera siguiente:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d I \quad (3.2.1)$$

Un parámetro también importante para el iniciador es el tiempo de vida media, ya que generalmente, este parámetro se relaciona a k_d de manera que

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fk_d I - k_i R M \quad (3.2.2)$$

Dónde el parámetro f generalmente toma un valor entre 0.5 y 0.8.

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - k_i R M \quad (3.2.3)$$

Para las siguientes ecuaciones se considera que $k_t = k_{tc} + k_{td}$:

$$\frac{d[P_1]}{dt} = k_i R M - k_p M P_1 - k_t P_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n + k_S S \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.2.4)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_p M (P_{n-1} - P_n) - k_t P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n + k_S S P_n \quad (3.2.5)$$

$$\frac{d[M_n]}{dt} = k_{td} P_n \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} + k_S S P_n \quad (3.2.6)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_S S \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.2.7)$$

3.2.1 Suposición del estado estacionario

Para tiempos mayores a tres minutos se puede suponer un cuasi-estado estacionario para el radical primario del iniciador (ecuación 3.2.2), por lo que la concentración de éste pasa a ser una ecuación algebraica:

$$0 = 2fk_d I - k_i R M \quad (3.2.8)$$

$$k_i M R = 2fk_d I \quad (3.2.9)$$

Además, podemos establecer las condiciones iniciales en las que a $t=0$, $I = I_0$. Como $[M] \gg \sum_{n=1}^{\infty} P_n \gg [R]$, entonces podemos aproximar la ecuación (3.2.3) a

$$\frac{d[M]}{dt} \approx -k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n$$

3.3 Método de los momentos

Una de las propiedades más importantes en la producción de PMMA es la distribución del peso molecular del polímero. Dependiendo de esta distribución se determinará el uso final del producto debido a que el peso molecular influye en las propiedades físicas y mecánicas del polímero, por ejemplo, la resistencia al impacto (Crowley y Choi, 1997).

Se han desarrollado varios métodos para calcular esta propiedad, entre ellos se pueden mencionar a los métodos de transformada-z, transformación variable continua, el método de las propiedades instantáneas y el método de los momentos. En este trabajo se ha empleado el método de los momentos.

El método estadístico de los momentos permite determinar la distribución de una población. En la reacción se encuentran dos poblaciones, las cadenas “vivas” o en crecimiento y las cadenas “muertas” o inactivas. En la práctica se utilizan los tres primeros momentos para calcular el grado de polimerización, de acuerdo a las expresiones 3.3.1 a 3.3.9.

Cadenas vivas

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (3.3.1)$$

$$\lambda_0 = \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.3.2)$$

$$\lambda_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n P_n \quad (3.3.4)$$

$$\lambda_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n \quad (3.3.5)$$

Cadenas muertas

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (3.3.6)$$

$$\mu_0 = \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.3.7)$$

$$\mu_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n P_n \quad (3.3.8)$$

$$\mu_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n \quad (3.3.9)$$

A partir de estos momentos se pueden obtener (a) el peso molecular promedio en número M_n y (b) el peso molecular promedio en peso M_w a través de las ecuaciones 3.3.10 y 3.3.11 (Chiu et al., 1982), considerando el peso molecular del monómero MW_m .

$$M_n = MW_m * \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (3.3.10)$$

$$M_w = MW_m * \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (3.3.11)$$

Cada polímero está conformado de moléculas con pesos moleculares dentro de un rango de valores, por lo que se dice que es polidisperso. Conocer M_n y M_w permite calcular el índice de polidispersidad por medio de la relación entre estos pesos moleculares como se muestra en la ecuación 3.3.12.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.3.12)$$

Acoplado las ecuaciones de los momentos “vivos” y “muertos” con la cinética de reacción descrita en la sección 3.2 se encuentran las ecuaciones de balance para los seis momentos, que se resumen en las ecuaciones 3.3.13 a 3.3.18.

Momentos “vivos”

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i[I][M] - k_t\lambda_0^2 \quad (3.3.13)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i[I][M] + k_p[M]\lambda_0 - k_t\lambda_0\lambda_1 - k_s(\lambda_1 - \lambda_0)[S] \quad (3.3.14)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i[I][M] + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) - k_t\lambda_0\lambda_2 - k_s(\lambda_2 - \lambda_0)[S] \quad (3.3.15)$$

Momentos “muertos”

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \left(\frac{k_{tc}}{2} + k_{td}\right)\lambda_0^2 + k_s[S]\lambda_{p0} \quad (3.3.16)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t\lambda_0\lambda_1 + k_s[S]\lambda_1 \quad (3.3.17)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{td}(\lambda_0\lambda_2) + k_{tc}((\lambda_0\lambda_2 - \lambda_1^2) + k_s[S]\lambda_2 \quad (3.3.18)$$

Las condiciones iniciales para este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias son las siguientes: $\mu_{M0} = \mu_{M1} = \mu_{M2} = \lambda_{p0} = \lambda_{p1} = \lambda_{p2} = 0$

3.4 Efecto gel

Diversos monómeros pasan por un periodo de auto-aceleración a altas conversiones o concentraciones de polímero, lo que ocasiona cambios en los valores de los coeficientes cinéticos para las etapas de terminación y propagación, k_t y k_p , con un aumento súbito en la rapidez de polimerización y del peso molecular. Esto se debe a que la polimerización es controlada por efectos difusivos de la manera siguiente:

Para una solución diluida las moléculas de polímero tienen movimiento de difusión traslacional regida por interacciones polímero-solvente. Las moléculas radicales se acercan por difusión, y la difusión de segmento las reorienta para facilitar la colisión entre radicales (Davis y Matyjaszewski, 2002).

Si aumenta la concentración de polímero, el movimiento traslacional se ve afectado por otras moléculas, ya que a cierta concentración las cadenas de

polímero se “enredan”, es decir, se convierten en una restricción al movimiento de difusión traslacional y de segmento de las moléculas (Davis y Matyjaszewski, 2002).

Se han formulado diversos modelos que describan este fenómeno físico de difusión en la polimerización a lo largo del tiempo. De acuerdo a Vivaldo-Lima, Hamielec y Wood (1994), los modelos cinéticos que describen a la polimerización controlada por la difusión caen dentro de tres categorías: 1) los basados en la “teoría de volumen libre”, 2) los modelos basados en la “teoría del escalamiento” y 3) los modelos completamente empíricos.

Dentro de los modelos que se basan en la teoría del volumen libre, y que han sido utilizados ampliamente corresponden al modelo de Chiu-Carrat-Soong (1983) y el modelo de Marten-Hamielec (1982).

El primero de estos modelos, desarrollado por Chiu et al. (1983) considera el efecto gel en las constantes de terminación y propagación, k_t y k_p , y tiene la forma presentada en las ecuaciones 3.4.1 y 3.4.2.

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \theta_t \frac{\lambda_o}{\exp^{\frac{2.303 \phi_m}{A(T)+B\phi_m}}} \quad (3.4.1)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \theta_p \frac{\lambda_o}{\exp^{\frac{2.303 \phi_m}{A(T)+B\phi_m}}} \quad (3.4.2)$$

En las ecuaciones anteriores, k_{t0} y k_{p0} son constantes “aparentes” de terminación y k_t y k_p son las constantes “efectivas” de terminación y propagación ya considerado este efecto.

ϕ_m es la fracción volumen del monómero y ε es el coeficiente de expansión volumétrica; ambos se pueden obtener con las ecuaciones 3.4.3 y 3.4.4 de la manera siguiente:

$$\phi_m = \frac{1 - x}{1 + \varepsilon x} \quad (3.4.3)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_p} \quad (3.4.4)$$

Vivaldo-Lima et al. (1994) describen este modelo como un “fenómeno en paralelo”, en el que el primer término de las ecuaciones es la contribución del efecto químico sobre la constante cinética y el segundo término es la contribución del efecto difusivo, como se observa en la ecuación 3.4.2.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{quim}} + \frac{1}{k_{dif}} \quad (3.4.2)$$

En el presente trabajo se ha empleado esta aproximación que representa las contribuciones en “paralelo” para los mecanismos cinético y difusivo que se encuentran en competencia en el medio de reacción del proceso de polimerización. Debido a que la conversión objetivo es baja (máxima del 20% para el monómero de metacrilato de metilo), y que, además, el modelo no presenta grandes desviaciones para este intervalo de conversión (0-20%) como se puede ver en la Figura 4, se justifica el empleo confiable para la predicción de las variaciones de conversión del monómero de metacrilato de metilo, las concentraciones de formación de radicales poliméricos y de polímero formado, así como de los momentos para el cálculo de los pesos moleculares promedio en peso y número. En la sección 3.5 se incluyen los valores para los parámetros θ_t , θ_p , A , B , ε , k_{t0} y k_{p0} .

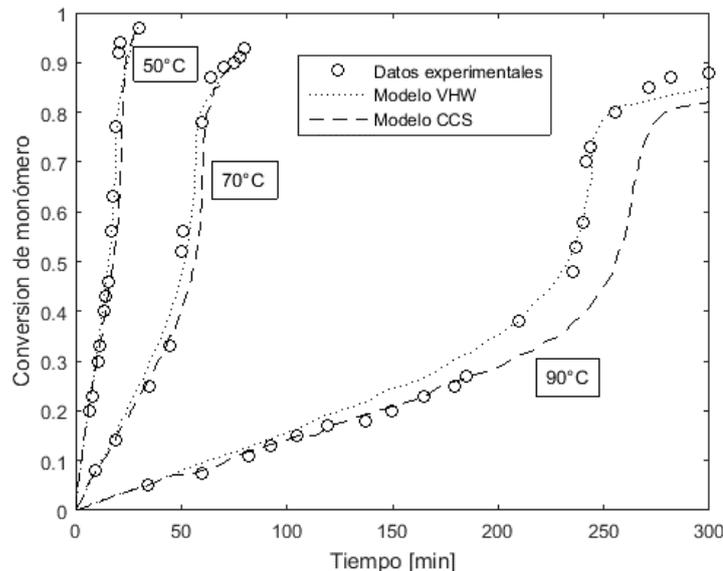


Figura 4. Variaciones dinámicas para la conversión de MMA para los modelos de Chiu-Carratt-Soong y de Vivaldo-Lima, Hamielec-Wood.

3.5 Parámetros utilizados en el modelo cinético

Los valores de los parámetros utilizados en las ecuaciones del modelo cinético utilizado se incluyen en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros para el modelo cinético

Parámetro	Valor
f (AIBN)	0.58
k_d (AIBN)	$6.32 \times 10^{16} (1/\text{min}) e^{-\frac{30.66 (\frac{\text{kcal}}{\text{mol}})}{1.987 T(K)}}$
k_{p0}	$2.95 \times 10^7 (\text{L/molmin}) e^{-\frac{4.35 (\frac{\text{kcal}}{\text{mol}})}{1.987 T(K)}}$
k_{td0}	$5.88 \times 10^9 (\text{L/molmin}) e^{-\frac{0.701 (\frac{\text{kcal}}{\text{mol}})}{1.987 T(K)}}$
k_{tc0}	0
ρ_p	$1.2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
T_{gp}	114 (°C)
θ_p	$666.37 \times 10^{16} e^{-\frac{24.455 \times 10^3}{1.987 T(K)}}$
θ_t	$\frac{0.48139 \times 10^{-22}}{[I]_0} e^{-\frac{35.581 \times 10^3}{1.987 T(K)}}$
B	0.03
A	$0.15998 - 7.812 \times 10^{-6} (T - 387.1)^2$

Nota. Fuente: Kumal, A., & Gupta, R. (2003). *Fundamentals of polymer engineering* (2 ed.). New York: Marcel Dekker, Inc

3.6 Modelo para la viscosidad y densidad

Las ecuaciones constitutivas empleadas para determinar la viscosidad de la mezcla en el presente trabajo son las desarrolladas por Baillagou y Soong (1985). El modelo de estos autores considera la teoría del volumen libre y datos de viscosidad de MMA-PMMA obtenidos a diferentes composiciones y temperaturas. Se considera también que la viscosidad es función de la temperatura, conversión y fracción del solvente de la manera siguiente:

Si la concentración del polímero en $\frac{g}{cm^3}$ es menor a 0.13 ($C_{PMMA} < 0.13 \frac{g}{cm^3}$), entonces la viscosidad de la mezcla en Centipoises (cP) está dada por la ecuación 3.6.1.

$$\eta(cP) = \eta_m + 0.6C_{PMMA}^{1.4} \exp\left(\frac{0.8}{g}\right) \quad (3.6.1)$$

Por otro lado, si la concentración del polímero es mayor a 0.13 ($C_{PMMA} > 0.13 \frac{g}{cm^3}$), entonces las variaciones estarán descritas por la ecuación 3.6.2.

$$\eta(cP) = \eta_m + 200C_{PMMA}^{4.2} \exp\left(\frac{0.8}{g}\right) \quad (3.6.2)$$

En donde η_m es la viscosidad del monómero y g el volumen libre fraccional, los cuales se pueden expresar con las ecuaciones siguientes:

$$\eta_m(cP) = \exp\left[2.303 \left(\frac{0.115}{0.025 + 10^{-3}(T + 106(^{\circ}C))} - 1 \right)\right] \quad (3.6.3)$$

$$g = [0.025 + 10^{-3}(T + 106(^{\circ}C))] \phi_m + [0.025 + 10^{-3}(T + 180(^{\circ}C))] \phi_s + [0.025 + 0.48 * 10^{-3}(T - 114(^{\circ}C))] \phi_p \quad (3.6.4)$$

La concentración del polímero está dada por:

$$C_{PMMA} = 1.2\phi_p \quad (3.6.5)$$

Los valores de ϕ_m , ϕ_s y ϕ_p se calculan a través de las ecuaciones 3.6.6 a 3.6.8, se refieren a las fracciones volumétricas del monómero, solvente y polímero, respectivamente. En las siguientes expresiones γ está dada por

$\gamma = 1 + \varepsilon x + s'$ donde ε es el coeficiente de expansión volumétrica, x la conversión y s' la fracción peso del solvente en la alimentación.

$$\phi_m = \frac{1 - x}{\gamma} \quad (3.6.6)$$

$$\phi_s = \frac{s' \rho_M}{\rho S \gamma} \quad (3.6.7)$$

$$\phi_p = 1 - \phi_s - \phi_m \quad (3.6.8)$$

Dentro del mismo modelo, Baillagou y Soong (1985) utilizan la ecuación siguiente para obtener la densidad de la mezcla polimérica, relacionando γ y s' empleando la ecuación 3.6.9.

$$\rho = \frac{\rho_M(1 + s')}{\gamma} \quad (3.6.9)$$

En la ecuación anterior ρ_M es la densidad del monómero expresada con la ecuación 3.6.10.

$$\rho_M = 0.973 - 0.00116[T(K) - 273.15] \frac{g}{cm^3} \quad (3.6.10)$$

3.7 Producción industrial de polímeros

3.7.1 Vía de polimerización

Varios polímeros y copolímeros hechos vía radicales libres son de gran importancia en la producción industrial; Davis y Matyjaszewski (2002) mencionan los siguientes polímeros con algunas de sus respectivas aplicaciones:

- Polietileno de baja densidad (LDPE) – empaquetado y láminas.
- Poli(cloruro de vinilo) (PVC)- tuberías y sus accesorios, pisos, láminas.
- Poliestireno - contenedores y empaquetado
- Acrílicos (PMMA) – Ventanas, adhesivos, recubrimientos
- Poli(acetato de vinilo)- adhesivos y recubrimientos, tratamiento textil
- Fluoropolímeros (PTFE)- industria de cableado, recubrimientos.

En la industria este tipo de polímeros pueden ser manufacturados por diferentes vías: homogénea (masa o solvente) o heterogénea (emulsión o suspensión). El autor Hans-Georg (1978) las explica de la manera siguiente:

Polimerización en masa

Solamente se encuentra en el reactor el iniciador, monómero y polímero. Generalmente se obtienen polímeros muy puros pero a altas conversiones se comienza a ramificar. Además, el efecto gel puede provocar sobrecalentamiento generando, como consecuencia, un pobre control sobre la polimerización. Se recomienda una conversión máxima del 60% y tiene como desventaja una posible precipitación del polímero.

Polimerización en suspensión

Se utiliza un agente de dispersión como el agua, en el que los iniciadores comienzan la polimerización en las gotas suspendidas, por lo que el espacio de reacción está dividido en pequeñas regiones y el calor es fácilmente disipado. Sólo funciona con polímeros muy poco solubles en agua y que tienen una temperatura de transición vítrea alta. Además, se debe evitar la coagulación incrementando la viscosidad o utilizando jabones iónicos.

Polimerización en solvente

Se puede utilizar cuando los polímeros son insolubles en sus monómeros. En este tipo de polimerización el solvente actúa como medio de dilución, disminuyendo el nivel de polimerización, disipa el calor y disminuye la transferencia de cadena al polímero distribuyendo de mejor manera el peso molecular.

Polimerización en emulsión

Generalmente consta de cuatro elementos: iniciador, monómero insoluble en agua, emulsificador y agua. Suelen utilizarse iniciadores solubles en agua. En este caso, la polimerización se lleva a cabo en las micelas en la emulsión; conforme la reacción avanza, las micelas van creciendo hasta que cambian a partículas esféricas.

3.7.2 Selección del reactor

Al momento de diseñar el reactor, es importante tomar en cuenta las propiedades físicas deseadas, así como las variaciones permisibles para cada propiedad. Según Davis y Matyjaszewski (2002) cada decisión define ciertos límites al proceso técnico y ciertas consideraciones económicas, de seguridad y ambientales. Cada reactor ofrece ciertas ventajas y desventajas al proceso; los mismos autores las enumeran de la manera siguiente:

Reactor por lotes o batch

El reactor batch es el más sencillo de operar pero tiene el menor control sobre la polimerización, generalmente se obtienen productos heterogéneos con amplias distribuciones de peso molecular en el producto. Además, tiene la desventaja de generar un tiempo perdido entre lotes, aunque la automatización de procesos ha reducido este tiempo. Como ventaja, es muy fácil de adaptar a nuevos productos.

Reactor por semilotes o semibatch

En el reactor semibatch los reactivos pueden ser añadidos y los productos removidos en cualquier momento. Tiene tres aplicaciones comunes que son el control sobre la distribución de copolímero, control sobre la rapidez de polimerización y diseño de morfologías núcleo-coraza. Además, garantiza una operación segura al limitar la rapidez de reacción. Generalmente se utiliza para polimerización en emulsión y tiene la característica de tener grandes concentraciones de polímero y ramificados.

Reactores continuos

El proceso continuo puede hacerse en una sola unidad o en un tren, normalmente se operan en estado estacionario y tiene bajos costos de operación, comparados con los procesos por lotes y semilotes. Las concentraciones constantes hacen que la varianza de distribución de pesos moleculares sea pequeña, se obtenga un peso molecular más

bajo y uniformidad en el producto. Se recomienda para procesos que no tiendan al ensuciamiento, como en emulsión o suspensión.

3.7.3 Factores a considerar

De acuerdo a Chiu et al. (1982) hay dos problemas fundamentales en la polimerización a nivel industrial, los cuales son: el alto calor generado por las reacciones y el aumento de la viscosidad conforme avanza la polimerización. Además de estos dos factores, se presentan diversas situaciones que pueden influir en el proceso, por lo que cabe considerarlos dentro del diseño del mismo. A continuación se describen estos otros factores.

Temperatura

Las polimerizaciones por radicales libres son altamente exotérmicas y al mismo tiempo, sensibles a la temperatura. Un aumento en la temperatura “puede llevar a un menor grado de polimerización y grandes variaciones en la temperatura pueden llevar a deterioro de las propiedades mecánicas del producto” (Chiu et al, 1982).

A escala industrial, cuando se trabaja cerca de la temperatura de transición vítrea en un reactor tubular se “generan grandes desviaciones en el logro del flujo tapón” (Fan et al., 2003). En el peor de los casos, un aumento descontrolado de la temperatura puede causar que el reactor explote por un exceso de presión.

Además, de acuerdo a Davis y Matyjaszewski (2002), los iniciadores comienzan a degradarse conforme aumenta la temperatura de operación en el reactor.

Viscosidad

Para el caso de la viscosidad, Chiu et al. (1982) mencionan que la alta viscosidad puede llevar a situaciones como la aparición del efecto gel, que lleva a reacciones incontrolables, por el aumento excesivo de la temperatura, lo cual provoca un “taponeo” del equipo. Para el MMA el efecto gel comienza a 20-30% de conversión.

Específicamente, los autores Fan et al. (2003) sugieren que la alta viscosidad en el reactor tubular hace difícil alcanzar velocidades de flujo necesarias para el flujo tapón de los reactivos, y que se consiga una adecuada transferencia de calor entre el medio de reacción y las paredes del tubo. Para ello, se sugiere el uso de rotores axiales o mezcladores en línea estáticos, que permiten aproximarse al flujo tapón.

Por último, cabe mencionar que “la eficiencia del iniciador disminuye conforme aumenta la viscosidad del medio”. (Fan et al., 2003)

Toxicidad ambiental

Para Davis y Matyjaszewski (2002), otro factor que debe considerarse es la toxicidad ambiental; la tendencia de la industria es reducir o eliminar el uso de solventes para los procesos de polimerización.

Además, ciertos iniciadores al descomponerse producen compuestos altamente tóxicos, por ejemplo, el AIBN se descompone en tetrametilsuccinonitrilo (TMSN), el cual es un compuesto altamente tóxico para el medio ambiente (Akzonobel 2016), por lo que puede ser conveniente sustituirlo por otro tipo de iniciadores.

Escalamiento de procesos

Davis y Matyjaszewski (2002) señalan que el escalamiento de la planta piloto a industrial puede influir en el proceso. A pequeña escala, el comportamiento de la reacción viene dictada por la cinética, mientras que a gran escala, tanto la cinética como los efectos asociados al transporte son relevantes.

Además, cabe mencionar que a gran escala la generación de calor aumenta, convirtiendo a la capacidad de remoción de calor del sistema de enfriamiento en un factor limitante. Los mismos autores proponen el uso de un solvente como un disipador de calor, así como el uso de intercambiadores de calor con fluidos como etilenglicol-agua.

Influencia del mezclado

Como se mencionó anteriormente, el mezclado puede ser una herramienta para mejorar el flujo en el reactor y disipar de mejor manera el calor. Varios autores han generado avances en diversas tecnologías que mejoran el mezclado para los procesos de polimerización.

3.8 Resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE)

El tipo de modelo que resulta de establecer los balances de materia y energía para representar el problema planteado es uno compuesto por una serie de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales de primer orden con valores iniciales.

Una ecuación diferencial ordinaria (EDO) es aquella que contiene una o más derivadas de una variable dependiente y con respecto a una variable independiente t , a la que generalmente se le refiere como tiempo (Mathworks, 2015). Las EDO's de orden n se pueden escribir de la forma siguiente:

$$y^{(n)} = f(t, y, y', \dots, y^{(n-1)})$$

Para encontrar una solución particular $y(t)$ que satisfaga la EDO, se debe proveer información adicional para los llamados *valores iniciales*; en un problema con valores iniciales la solución satisface la condición inicial, en la que y es igual a y_0 para un tiempo inicial t_0 . Un problema de valor inicial para una EDO es entonces:

$$y' = f(t, y)$$

$$y(t_0) = y_0$$

Se necesitan tantas condiciones iniciales como sea el orden de la EDO para encontrar una solución particular.

Muchas veces no es posible expresar la solución en forma explícita o implícita por lo que se necesita aproximar la función por métodos numéricos. Zill (2002) explica que para resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales

se utilizan dos tipos de métodos, los de un solo paso, como los métodos Runge-Kutta y los métodos de varios pasos o escalones múltiples, como el de Adams-Bashforth.

Uno de los procedimientos más difundidos de un solo paso es el método de Runge-Kutta de cuarto orden. Este método consiste en determinar las constantes adecuadas para que la fórmula

$$y_{n+1} = y_n + ak_1 + bk_2 + ck_3 + dk_4$$

donde

$$k_1 = hf(x_n, y_n)$$

$$k_2 = hf(x_n + \alpha_1 h, y_n + \beta_1 k_1)$$

$$k_3 = hf(x_n + \alpha_2 h, y_n + \beta_2 k_1 + \beta_3 k_2)$$

$$k_4 = hf(x_n + \alpha_3 h, y_n + \beta_4 k_1 + \beta_5 k_2 + \beta_6 k_3)$$

coincida con el polinomio de Taylor de cuarto grado.

Los métodos de un paso calculan en cada valor sucesivo y_{n+1} a partir de la información acerca del valor inmediato inferior y_n . Por otro lado, los métodos de varios pasos utilizan los valores de los pasos anteriores y los aplican para calcular las soluciones aproximadas. Zill (2002) da como ejemplo el método de Adams-Bashforth-Moulton de cuarto orden, el cual utiliza la siguiente fórmula de predicción:

$$y_{n+1}^* = y_n + \frac{h}{24} (55y'_n - 59y'_{n-1} + 37y'_{n-2} - 9y'_{n-3})$$

$$y'_n = f(x_n, y_n)$$

$$y'_{n-1} = f(x_{n-1}, y_{n-1})$$

$$y'_{n-2} = f(x_{n-2}, y_{n-2})$$

$$y'_{n-3} = f(x_{n-3}, y_{n-3})$$

Para $n \geq 3$, luego se sustituye el valor de y_{n+1}^* en el autocorrector de Adams-Moulton.

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{24}(9y'_{n+1} + 19y'_n - 5y'_{n-1} + y'_{n-2})$$

$$y'_{n+1} = f(x_{n+1}, y_{n+1}^*)$$

3.8.1 Rigidez de un sistema de ODEs

Para seleccionar un método numérico que resuelva las ecuaciones diferenciales del problema planteado, es importante considerar el problema de la rigidez de las mismas. La selección de un método adecuado permite tener mayor eficiencia en la resolución, es decir, el tiempo que tomará la computadora en resolverlo será mucho menor.

Un problema de ecuaciones diferenciales ordinarias se considera rígido si la solución que se busca varía lentamente, pero hay soluciones cercanas que varían muy rápido, por lo que el método numérico debe tomar pasos más pequeños para obtener resultados satisfactorios (Mathworks, 2003).

La rigidez depende no sólo de la ecuación diferencial, sino también del método que se utilice, sin pasar por alto, por supuesto, las condiciones iniciales y las tolerancias de error locales a lo largo del proceso de cálculo.

Generalmente, una manera utilizada para probar si un problema es rígido es verificar si los eigenvalores de la matriz Jacobiana de la función f varían en más de tres órdenes de magnitud, es decir, que el cociente del valor máximo y el mínimo sea mayor a tres. La matriz Jacobiana es la matriz de las primeras derivadas parciales de las funciones.

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(x_1, x_2)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = f_2(x_1, x_2)$$

$$MJ = \begin{pmatrix} \frac{\delta f_1}{\delta x_1} & \frac{\delta f_1}{\delta x_2} \\ \frac{\delta f_2}{\delta x_1} & \frac{\delta f_2}{\delta x_2} \end{pmatrix}$$

Los eigenvalores se refieren a los valores propios de la matriz MJ . Para un sistema lineal homogéneo con la forma:

$$X' = AX$$

Donde A es una matriz de constantes $n \times n$, se puede encontrar un vector solución de la forma

$$X = Ke^{\lambda t}$$

De modo que el sistema se transforma en $Ke^{\lambda t} = AKe^{\lambda t}$. Si se reordenan se obtiene que $(A - \lambda I)K = 0$ donde I es la matriz identidad.

Para encontrar una solución X no trivial del sistema, se debe calcular un vector K que cumpla con la igualdad anterior, o lo que es lo mismo, se debe cumplir que:

$$\det(A - \lambda I) = 0$$

A esta ecuación polinomial se le llama ecuación característica de la matriz A , y sus soluciones son los eigenvalores o valores propios de A (Zill, 2002).

3.8.2 “Solvers” ODE

Matlab contiene diversos algoritmos o “Solvers” que permiten resolver diversos problemas que consisten en EDO's con valores iniciales, a través del uso de diferentes métodos numéricos. A continuación se muestran en la tabla 3 el tipo de problemas que pueden ser resueltos con cada Solver y el método que se utiliza.

Tabla 3. “Solvers” disponibles en Matlab y tipo de problema que resuelve

Solver	Tipo de problemas que resuelve	Métodos
ode45	Ecuaciones diferenciales no rígidas	Runge-Kutta
ode23	Ecuaciones diferenciales no rígidas	Runge-Kutta
ode113	Ecuaciones diferenciales no rígidas	Adams-Bashfort
ode15s	Ecuaciones diferenciales rígidas y DAE's	NDFs (BDFs)
ode23s	Ecuaciones diferenciales rígidas	Rosenbrock
ode23t	DAE's y ecuaciones diferenciales moderadamente rígidas	Regla trapezoidal
ode23tb	Ecuaciones diferenciales rígidas	TR-BDF2
ode15i	Ecuaciones diferenciales completamente implícitas	BDF's

Nota. Fuente: Mathworks. (2015). Ordinary differential equations. Recuperado de: <http://www.mathworks.com/help/matlab/math/ordinary-differential-equations.html>

Los primeros tres “solvers” de la tabla 3 están diseñados para resolver problemas no rígidos:

- ode45: Es un solver de un paso basado en una fórmula Runge-Kutta explícita, el par Dormand-Prince.
- ode23: También es un solver de un solo paso basado en una fórmula Runge-Kutta explícita, el par Bogacki-Shampine. Es más eficiente que ode45 en la presencia de una rigidez leve.
- ode113: Es un solver multipaso que utiliza los métodos de orden variable Adams-Bashforth-Moulton PECE. Es más eficiente que ODE45 para tolerancias rigurosas.

Para problemas rígidos se recomienda utilizar los otros cuatro “Solvers” listados en la tabla 3:

- ode15s: Es un solver multipaso de orden variable basado en las fórmulas numérico diferenciales (NDFs). Opcionalmente utiliza las fórmulas de diferenciación regresiva (BDFs o método de Gear).
- ode23s: Solver de un solo paso basado en una fórmula modificada de Rosenbrock de orden 2. Puede ser más eficiente que ode15s para tolerancias crudas.

- ode23t: Se utiliza una implementación de la regla del trapecio utilizando un interpolante libre. Se utiliza si el problema es moderadamente rígido.
- ode23tb: Es una implementación de una fórmula implícita de Runge-Kutta con una primera etapa que es un paso de la regla trapezoidal y una segunda etapa que es una fórmula de diferenciación regresiva de orden 2.

3.8.3 Sistema algebraico-diferencial (DAE)

En el presente caso de estudio se resolverá un sistema algebraico diferencial. Una ecuación diferencial algebraica (DAE) es un tipo de ecuación diferencial en la que las derivadas no se expresan explícitamente (Knapp y Weisstein, n.d.). Generalmente las derivadas de alguna variable dependiente no aparecen en la ecuación. La forma de un sistema DAE es:

$$F(x'(t), x(t), t) = 0$$

Los “solvers” de Matlab pueden resolver sistemas algebraico-diferenciales. Para este tipo de sistemas se utiliza la matriz de masa, la cual queda de la manera siguiente:

$$M(t, y)y' = f(t, y)$$

Cuando la matriz de masa es no singular, entonces la ecuación es diferencial ordinaria y tiene solución para un valor inicial y_0 a tiempo t_0 .

Cuando la matriz de masa es singular entonces la ecuación es algebraica diferencial (DAE). Para que una DAE tenga solución, la condición inicial y_0 debe ser consistente.

3.9 Optimización en problemas de ingeniería

Un modelo es una descripción abstracta del mundo real en la cual se representan sistemas físicos a través de relaciones matemáticas (Papalambros y Wilde, 2000). Al diseñar un sistema existen varias alternativas para hacerlo, todas ellas buscan lograr satisfacer las necesidades de diseño de la mejor manera posible.

Para ello se utilizan modelos de optimización, en los cuales se realiza un proceso de toma de decisiones en la que se busca la mejor alternativa u opciones óptimas. Para definir el concepto de *mejor alternativa* se utiliza un criterio de evaluación.

Al criterio para definir el diseño óptimo se le llama *objetivo*, el cual es una función de las variables de diseño. Cuando se realiza una optimización se busca encontrar el valor máximo o mínimo de esta función.

El modelo puede además estar acotado por una serie de *restricciones* y valores para las variables de diseño que satisfagan las restricciones del modelo. En un modelo sin restricciones es común encontrar que no sólo existe un óptimo, si no que se encuentran óptimos locales (mínimos y máximos).

Los mínimos globales incluyen todo el espacio de búsqueda mientras que los mínimos locales se refieren al valor mínimo de una función dentro de un intervalo. Generalmente cuando se realiza una optimización se busca encontrar el mínimo o máximo global del sistema.

Hoy en día se cuenta con una gran cantidad de métodos para encontrar mínimos y máximos de las funciones objetivo para un problema de optimización. De acuerdo a Donoso y Fabregat (2007), se cuenta con cinco formas básicas de resolver un problema de optimización: analíticamente, numéricamente, algorítmicamente con heurística, algorítmicamente con metaheurística o a través de simulaciones.

En el presente trabajo se han utilizado algoritmos metaheurísticos para la resolución del problema de optimización. La metaheurística son estrategias algorítmicas de alto nivel que guían a otros algoritmos en la búsqueda del espacio de soluciones posibles del valor óptimo para encontrar mínimos globales (Donoso y Fabregat, 2007).

Algunos ejemplos de algoritmos metaheurísticos son los algoritmos evolutivos (genético), la colonia de hormigas, algoritmo memético, etc. Todos los anteriores surgen de realizar analogías con procesos naturales y son técnicas estocásticas que tienen la ventaja de que pueden resolver cualquier

modelo de optimización y que no restringen de alguna manera al problema de optimización.

3.9.1 Algoritmo Genético

Es un método para resolver problemas de optimización con o sin restricciones basado en la teoría de la selección natural, proceso que conduce la evolución biológica.

El algoritmo genético es útil para resolver problemas con restricciones altamente no lineales, discontinuas, estocásticas y no diferenciables.

La principal diferencia entre el algoritmo genético y otros algoritmos clásicos, basados en técnicas de programación matemática, es que el algoritmo genético tiene un amplio espacio de búsqueda por lo que puede encontrar un óptimo global, al contrario de los algoritmos clásicos que podrían arrojar un óptimo local.

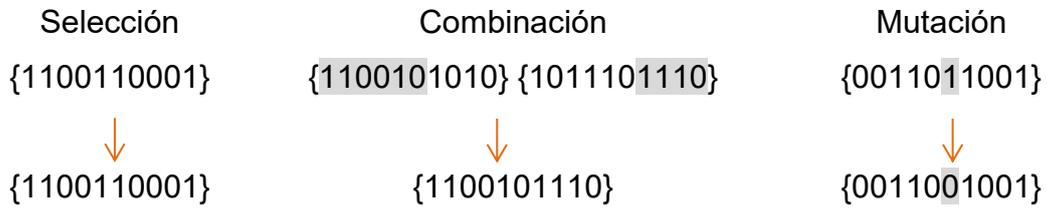
El algoritmo genético inicia con la generación de un conjunto de soluciones aleatorias llamadas *población* en el cual a cada individuo o solución se le llama *cromosoma*. El cromosoma está compuesto de *genes* los cuales se refieren a una parte de la solución o cromosoma. Es común que la solución se codifique en un vector binario; en este caso un gen sería cada dígito del número binario.

Durante cada iteración o *generación* los cromosomas o individuos se evalúan mediante una prueba de *aptitud* o función objetivo. Si la solución está codificada, debe decodificarse antes de evaluar su aptitud. Los cromosomas de individuos más aptos tienen mayor posibilidad de ser elegidos como *padres* para crear la población de la siguiente generación.

La población de la nueva generación está formada por *hijos*, los cuales surgen a través de tres procesos:

- *Selección*: Un individuo pasa tal cual a la siguiente generación (élite)
- *Combinación* : Combina genes de ambos padres para crear un hijo

- *Mutación*: Cambios individuales a un padre para generar un hijo de acuerdo a la representación siguiente:



Después de varias generaciones el algoritmo converge al cromosoma más apto que es también la solución óptima del problema. El criterio de terminación del algoritmo puede variar, por ejemplo, cuando se cumple el número de generaciones límite, un tiempo límite o cumple con una tolerancia mínima. El algoritmo genético se puede representar de la manera siguiente:

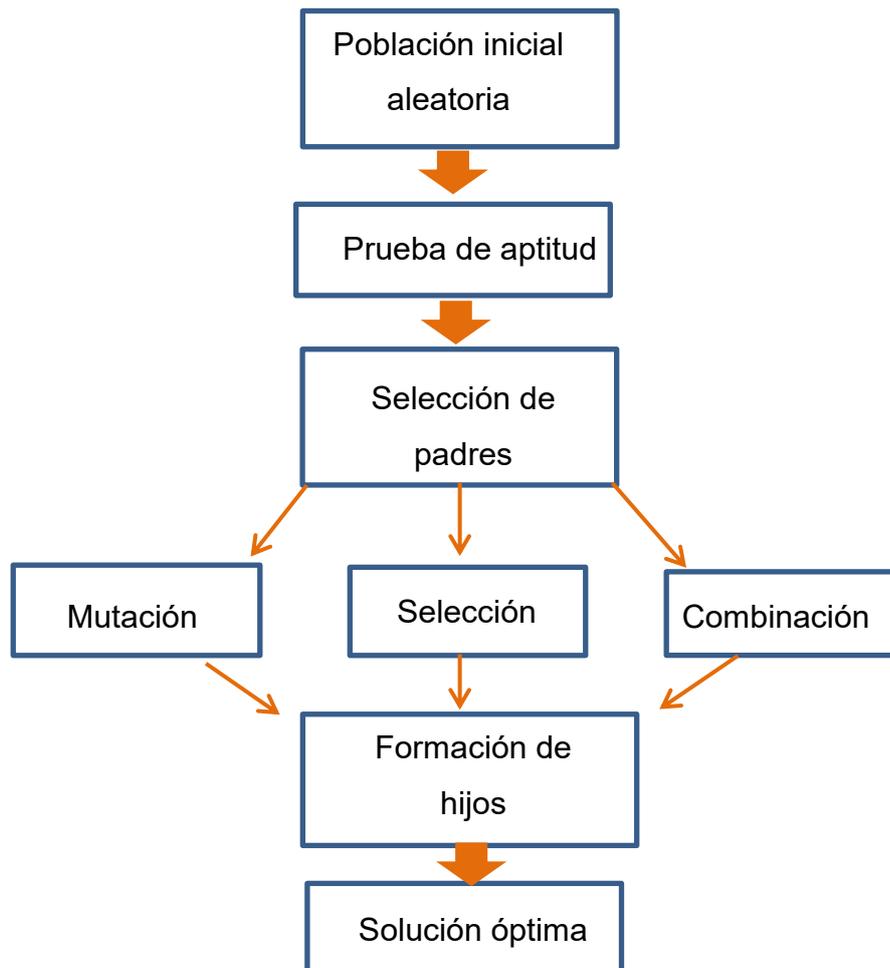


Figura 5. Secuencia del algoritmo genético.

3.9.2 Algoritmo de Búsqueda Global

El algoritmo de Búsqueda Global permite encontrar mínimos globales iniciando una búsqueda local desde diversos puntos de partida. Matlab tiene como opción predeterminada una función de búsqueda local llamada "*fmincon*".

El algoritmo requiere que se le suministre un punto inicial. A partir del punto inicial corre el buscador local *fmincon*, y si la búsqueda converge el algoritmo estima el radio de la *cuenca de atracción* y el valor de la función objetivo.

Cuando se resuelve un sistema de ecuaciones con un método numérico y el punto al cual converge el sistema depende del estimado inicial, la serie de puntos que converge en esa solución se le llama *cuenca de atracción*.

Después de esto, el algoritmo de Búsqueda Global genera a través del algoritmo de búsqueda dispersa una serie de *puntos de prueba*. Los puntos de prueba son puntos iniciales potenciales dentro de los límites establecidos previamente. Después, califica los puntos de prueba y elige el que obtenga la mejor puntuación como nuevo punto inicial para realizar una búsqueda con *fmincon*.

Posteriormente, Búsqueda Global examina algún punto de prueba restante. Búsqueda Global corre *fmincon* en ese punto solo si el punto no está dentro de una cuenca de atracción y su puntuación es mejor que el de la función objetivo mínima. Si esto sucede y la búsqueda converge, entonces se agrega la solución al *vector de soluciones*.

Al terminar de analizar los puntos de prueba Búsqueda Global actualiza el vector de soluciones, acomodando desde la mejor función objetivo hasta la peor función objetivo. En la figura 6 se puede ver esquemáticamente el funcionamiento de Búsqueda Global.

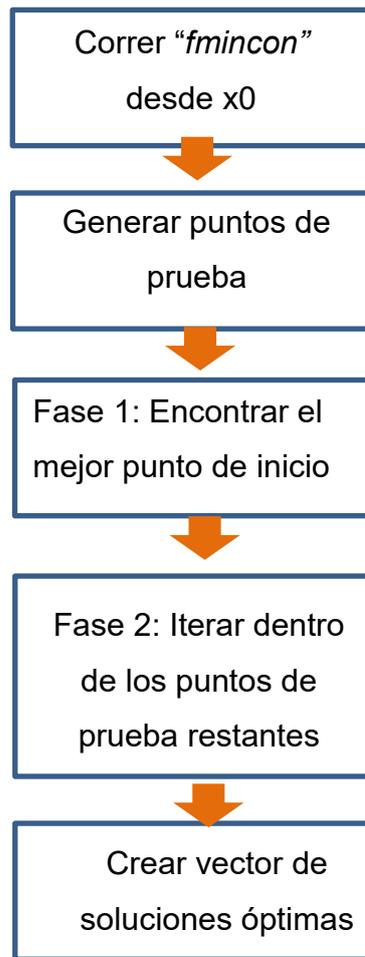


Figura 6. Secuencia del algoritmo de Búsqueda Global

4.0 Metodología

En el presente capítulo se busca mostrar los pasos que se han seguido para cumplir con los objetivos (mencionados en el capítulo 1) del problema descrito en el segundo capítulo, utilizando los conocimientos teóricos presentados en el capítulo 3.

El primer paso consiste en seleccionar y describir brevemente la tecnología a utilizar en el proceso, que en este caso corresponde al reactor. De acuerdo al reactor elegido se deberán acotar los parámetros de operación.

Una vez seleccionado el reactor, es posible realizar el modelado del proceso, es decir, establecer los balances de materia y energía para el sistema incorporando el modelo de reacción químico y cinético descrito anteriormente.

El siguiente paso consiste en proponer una estrategia de solución para el sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas resultante. Es trascendental elegir una herramienta computacional adecuada y el método de resolución adecuado, por lo que establecer un diagrama de flujo con el algoritmo de cálculo puede resultar útil.

Tras llevar a cabo la resolución de las ecuaciones, se define la manera de presentar los resultados obtenidos y se escribe una discusión breve sobre los mismos.

Con los resultados se procede a realizar la optimización del sistema. Primeramente, se propone una función objetivo y se definen las variables de diseño. En el presente trabajo se han utilizado tres maneras de optimizar: una búsqueda aleatoria, una búsqueda con algoritmos genéticos y utilizando el algoritmo de búsqueda global con el objetivo de realizar una comparación entre los mismos.

Para terminar, con el resultado óptimo se puede dimensionar el equipo que se va a utilizar en el proceso. En la figura 7 se resume la metodología.

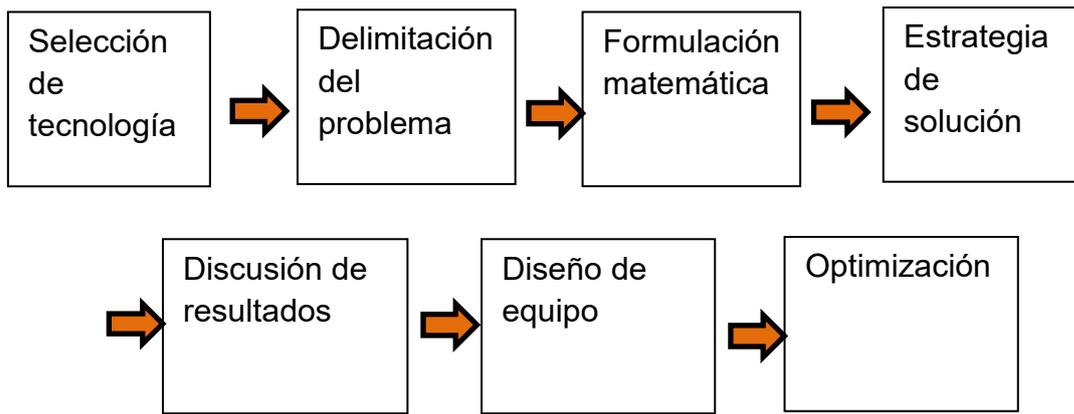


Figura 7. Metodología.

5.0 Propuesta de solución

En el presente capítulo se explica cuál fue la tecnología seleccionada para el proceso. De acuerdo a esta tecnología, se acotaron los parámetros del sistema y se formuló el modelo a resolver.

Una vez obtenido el modelo se propuso una estrategia de solución para codificar el problema en la herramienta computacional y resolverlo, y por último, establecer cómo presentar los resultados.

5.1 Selección de la tecnología

Para resolver el problema planteado, se propone el uso una serie de reactores de tanque agitado (CSTR por sus siglas en inglés) acoplados uno encima del otro como se muestra en la Figura 8A, en los cuales la alimentación entra por el fondo del primer reactor y el producto se retira en la cima del último reactor en un proceso continuo e idealmente agitado.

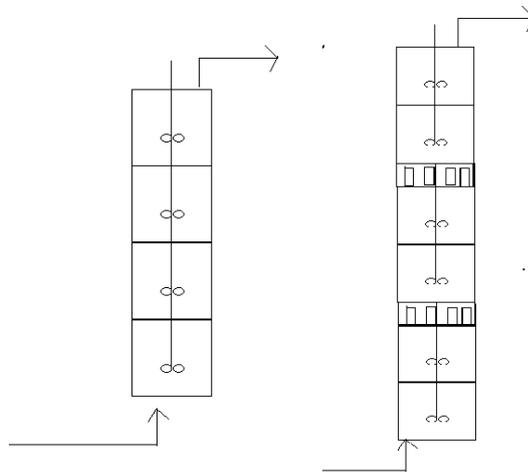


Figura 8. (a) Reactores CSTR acoplados y (b) reactores CSTR con intercambiadores de calor externos.

Otra manera de trabajar con los CSTR acoplados incluyendo entre cada cámara un intercambiador de calor, que ayuda al control de la temperatura de la reacción al momento de escalar la planta piloto a nivel industrial, como se muestra en la figura 8B.

El diseño permite añadir (o remover) cámaras al conjunto de reactores en caso de requerir un aumento en la producción y, por lo tanto, el flujo de alimentación.

Además, el proceso es flexible en lo referente al mezclado; se pueden usar distintos tipos de agitadores para los reactores acoplados, cuyo efecto en la cinética de polimerización puede ser estudiado posteriormente.

Se propone que la temperatura de operación en cada reactor sea ascendente, o sea que vaya siendo mayor en comparación al reactor anterior (por ejemplo, para cuatro reactores se propondrían las temperaturas de operación siguientes 60, 65, 70 y 75, todas ellas en grados Celsius) con la finalidad de reducir el consumo de servicios de enfriamiento (ya que la reacción es altamente exotérmica).

Por último, se propone un intercambiador de calor a la entrada del reactor con la finalidad de realizar un precalentamiento de la corriente de alimentación para alcanzar la temperatura de reacción.

5.1.1 Iniciador

Los termoiniciadores como los grupos azo y peroxi se utilizan ampliamente en la industria. Un iniciador común es el AIBN del cual, además, se tiene una amplia información reportada en la literatura (Kumal y Gupta 2003, Chiu et al. 1983). Sin embargo, el AIBN, al descomponerse, produce tetrametilsuccinonitrilo (TMSN), un compuesto altamente tóxico. Al año se generan aproximadamente 4 000 toneladas de TMSN (Akzonobel, 2016).

En respuesta a esta problemática, la empresa Akzo-Nobel desarrolló el Trigonox421, ya que no genera productos tóxicos, y es líquido, lo que facilita su dosificación en el reactor. En este trabajo se han considerado ambos iniciadores. En la tabla 4 se resume la información necesaria de los dos iniciadores para el modelo cinético.

Tabla 4. Datos para los iniciadores AIBN y TRIGONOX 421

	AIBN	TRIGONOX 421
Nombre químico	2,2-azodi(isobutironitrilo)	1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato
Estructura		
Tipo de iniciador	Azo	Peroxido orgánico
Radicales generados	2	2
Peso molecular	164.2 g/mol	272.4 g/mol
A	2.89e+15 (1/s)	1.62e+14 (1/s)
Ea	130.23 (KJ/mol)	123.8 (KJ/mol)

Nota. Fuente: AkzoNobel. (2010). Initiators and reactor additives for thermoplastics.

Recuperado de: www.akzonobel.com/polymer

5.2 Delimitación de parámetros del sistema

5.2.1 Conversión

Se ha fijado una conversión máxima de 20% para evitar que el polímero alcance el punto de efecto gel. Se busca trabajar lo más cercano al 20% para que la producción se vea afectada lo menos posible.

5.2.2 Temperatura

Se buscará trabajar dentro de un rango de operación del reactor entre 60 y 90 ° C, con el fin de controlar las condiciones de viscosidad y evitar que se llegue al efecto gel.

5.2.3 Peso molecular del polímero

Debido a las propiedades de dureza que se buscan en el polímero, éste deberá tener un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 300,000 Dalton.

5.2.4 Calor a remover

Debe ser el mínimo para que el costo por el consumo de servicios sea mínimo, también.

5.2.5 Concentraciones

Se busca una cantidad baja de iniciador ya que una concentración alta de iniciador puede disminuir el peso molecular del polímero y acelerar ampliamente la reacción. Se trabajará a una concentración de alrededor de 1000 ppm ($\approx 10^{-3}M$).

Después, se han considerado tres cantidades diferentes de Tolueno como solvente al 0%, 10% y 15% en peso.

5.3 Formulación matemática

5.3.1 Balance de masa

- Para un CSTR:

Se desarrolla la ecuación de diseño para un componente i en un CSTR

$$\frac{dN_i}{dt} = F_{i0} - F_i + r_i(T)V \quad (5.3.1)$$

Si $F_i = F_{i0}(1 - X_i)$ y $N_i = C_iV$ se obtiene que:

$$\frac{dC_iV}{dt} = F_{i0}(X_i) + r_i(T)V \quad (5.3.2)$$

$$X_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \quad (5.3.3)$$

$$V \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dV}{dt} = F_{i0} \left(\frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} \right) + r_i(T)V \quad (5.3.4)$$

Recordando las definiciones $\dot{V} = \frac{F_{i0}}{C_{i0}}$ y $\tau = \frac{V}{\dot{V}}$ donde \dot{V} es el flujo volumétrico y τ el tiempo de residencia del reactor.

$$V \frac{dC_i}{dt} = \dot{V}_0(C_{i0} - C_i) + r_i(T)V - C_i \frac{dV}{dt} \quad (5.3.5)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\tau} (C_{i0} - C_i) + r_i(T) - \frac{C_i}{V} \frac{dV}{dt} \quad (5.3.6)$$

- Generalizando para una serie de CSTR:

$$\frac{dC_{ij}}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (C_{i(j-1)} - C_{ij}) + r_i(T_j) - \frac{C_{ij}}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.7)$$

Donde $j = \text{no de reactor}$ y $i = \text{componente}$

Por ejemplo, desarrollando la ecuación 5.3.7 para todos los componentes en un reactor j , se obtiene que:

$$\frac{dI_j}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (I_{(j-1)} - I_j) - k_d I - \frac{I_j}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.8)$$

$$\frac{dM_j}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (M_{(j-1)} - M_j) - k_p(T_j) M \lambda_0 - \frac{M_j}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.9)$$

$$\frac{dS_j}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (S_{(j-1)} - S_j) - k_s(T_j) S \lambda_0 - \frac{S_j}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.10)$$

$$\frac{d\lambda_{0j}}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (\lambda_{0(j-1)} - \lambda_{0j}) + 2fk_d I - k_t \lambda_0^2 - \frac{\lambda_{0j}}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{1j}}{dt} = & \frac{1}{\tau_j} (\lambda_{1(j-1)} - \lambda_{1j}) + 2fK_d I + K_p M \lambda_0 - K_t \lambda_0 \lambda_1 - K_s (\lambda_1 - \lambda_0) S \\ & - \frac{\lambda_{1j}}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{2j}}{dt} = & \frac{1}{\tau_j} (\lambda_{2(j-1)} - \lambda_{2j}) + 2fk_d I + k_p M (2\lambda_1 - \lambda_0) - k_t \lambda_0 \lambda_2 - k_s (\lambda_2 - \lambda_0) S \\ & - \frac{\lambda_{2j}}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.13) \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu_{0j}}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (\mu_{0(j-1)} - \mu_{0j}) + \left(\frac{k_{tc}}{2} + k_{td} \right) \lambda_0^2 + k_s S \lambda_0 - \frac{\mu_{0j}}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.14)$$

$$\frac{d\mu_{1j}}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (\mu_{1(j-1)} - \mu_{1j}) + k_t \lambda_0 \lambda_1 + k_s S \lambda_1 - \frac{\mu_{1j}}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \quad (5.3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2j}}{dt} = \frac{1}{\tau_j} (\mu_{2(j-1)} - \mu_{2j}) + k_{td} (\lambda_0 \lambda_2) + k_{tc} ((\lambda_0 \lambda_2 - \lambda_1^2)) + k_s S \lambda_2 \\ - \frac{\mu_{2j}}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \end{aligned} \quad (5.3.16)$$

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V}_{j-1} \left[1 - \varepsilon \left(\frac{M_{j-1} - M_j}{M_{j-1}} \right) \right] \quad (5.3.17)$$

Donde k_t , k_d , k_s , k_p , k_{tc} , k_{td} son funciones de T_j . Además de las ecuaciones de balance para cada componente se requiere obtener la conversión del monómero a polímero. A partir de la definición de conversión presentada en la ecuación 5.3.3 se puede decir que:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{M_0} \frac{dM}{dt} \quad (5.3.18)$$

Se sustituye la ecuación 5.3.9 en la 5.3.18 para encontrar la expresión que define la conversión del monómero.

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{M_0} \left[\frac{1}{\tau_j} (M_{(j-1)} - M_j) - k_p(T_j) M \lambda_0 - \frac{M_j}{V_j} \frac{dV_j}{dt} \right] \quad (5.3.19)$$

5.3.2 Balance de energía

$$Q_j(T_j) = -V_j \sum_{i=1}^i (\Delta H_{ij}) r_{ij}(T_j) - F_{mezclaj} C_{pmezclaj} \rho_j (T_{j-1} - T_j) \quad (5.3.20)$$

En la ecuación anterior, Q_j se refiere al calor liberado y $r_{ij}(T_j)$ es la rapidez de reacción del paso de propagación, que equivale a: $r_{ij}(T_j) = k_p M \lambda_0$

5.4 Estrategia de solución

Con la finalidad de resolver las ecuaciones diferenciales del modelo que describen al sistema se ha utilizado el ambiente de simulación Matlab, y posteriormente, se trazaron los resultados para observar el comportamiento del

sistema mediante los parámetros de viscosidad y densidad, pesos moleculares promedio en peso y número, calor generado y conversión alcanzada.

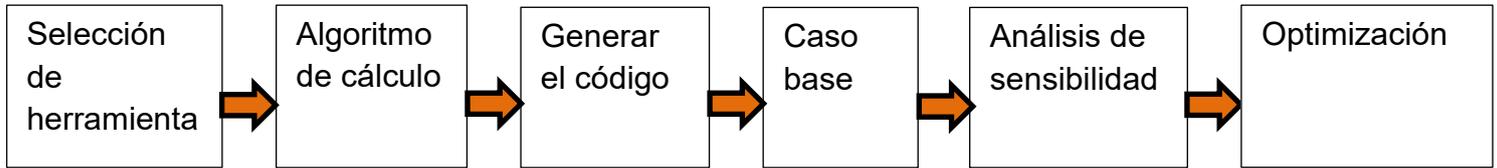


Figura 9. Pasos en la estrategia de resolución.

Para la herramienta seleccionada, se generó el código de acuerdo al procedimiento descrito en el algoritmo de la Figura 10, el cual considera como modelo a las ecuaciones del balance de masa y energía (sección 5.3), ecuaciones cinéticas (sección 3.3-3.5) y ecuaciones constitutivas para la densidad y viscosidad (sección 3.6).

En el modelo se realizaron las siguientes consideraciones adicionales:

- No se considera contracción volumétrica es decir, la densidad permanece relativamente constante a lo largo de los reactores.
- Los reactores son perfectamente isotérmicos.
- El sistema consta de seis reactores acoplados.
- El tiempo de residencia es el mismo para los seis reactores

Se ha utilizado el “solver” ODE15s para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias y la ecuación diferencial algebraica (balance de energía). Para presentar los resultados se ha elegido un caso base de resolución en el cual se utiliza el siguiente vector de temperaturas, que corresponde a las temperaturas de operación para cada reactor $T (^{\circ}C) = [67, 67, 77, 77, 82, 82]$

A partir de este caso base se realizaron distintas simulaciones variando las condiciones elegidas de este caso y analizando cómo estas condiciones afectan al sistema.

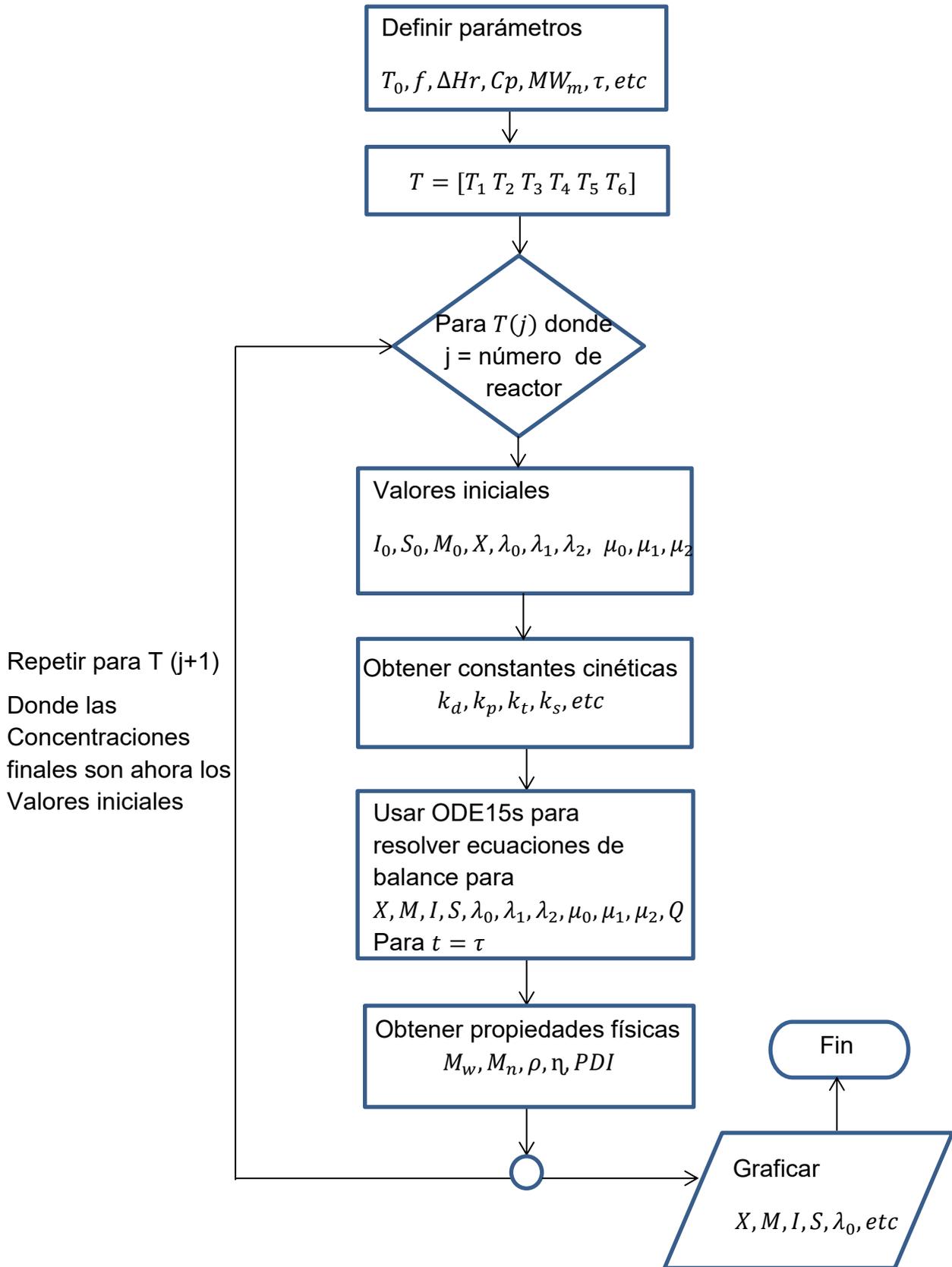


Figura 10. Diagrama de flujo con el algoritmo de cálculo

6.0 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados del modelo propuesto. Se presentan en cuatro secciones: primero se muestra la respuesta del sistema utilizando un caso base; a partir del caso base se realiza el análisis de sensibilidad; una vez completado el análisis se simula la optimización por medio de Algoritmos genéticos y a partir del resultado obtenido se dimensiona el reactor e intercambiadores de calor.

6.1 Caso Base

En la simulación del caso base se han utilizado los datos siguientes:

Tabla 5. Datos para el caso base

Iniciador	AIBN
Concentración inicial Iniciador (mol/L)	0.0054
Concentración inicial del Solvente (mol/L)	0.94
Concentración inicial monómero (mol/L)	8.45
Temperatura alimentación al reactor (K)	333
Flujo de alimentación (L/min)	30

En la primera corrida se ha dejado que se complete casi toda la reacción para observar cómo evoluciona a lo largo del tiempo, por esto se ha utilizado un tiempo de residencia de 40 minutos por reactor y se han obtenido los resultados presentados en la figura 11.

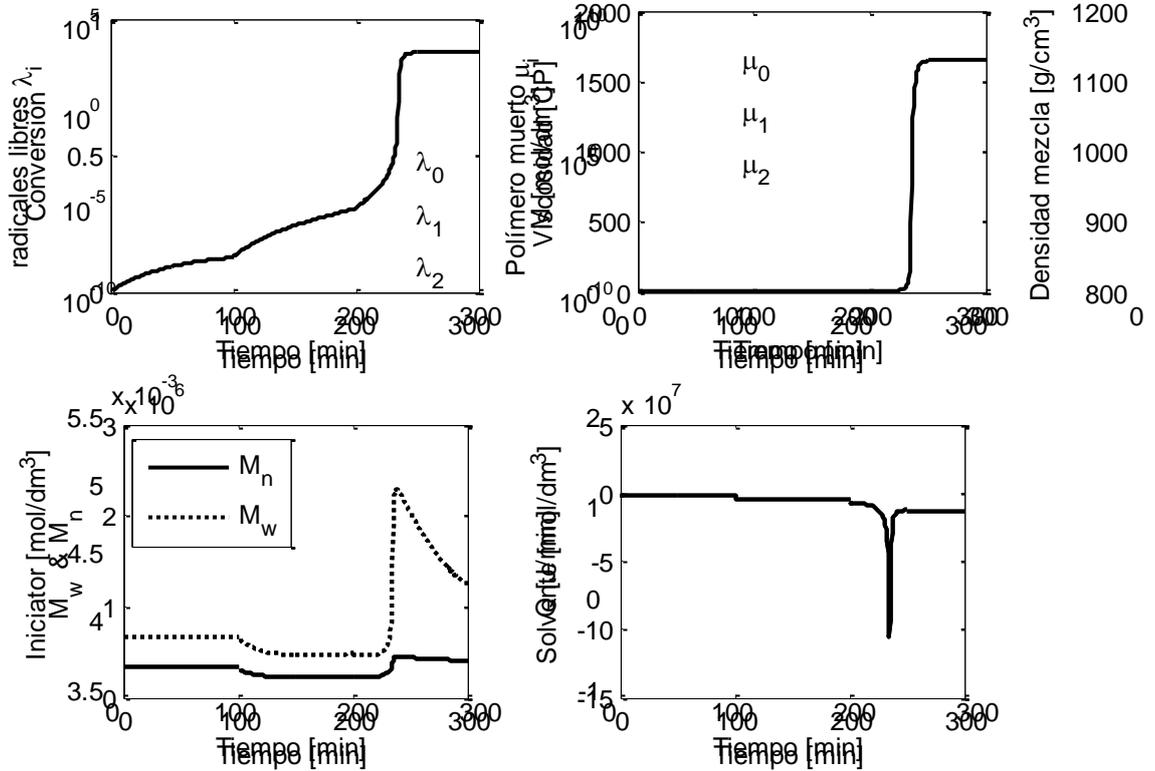


Figura 11. Variaciones dinámicas de la (a) conversión de monómero, (b) viscosidad, (c) pesos moleculares M_w y M_n , y (d) calor liberado para el caso base.

Con los valores iniciales del sistema se observa que se alcanza una conversión cercana al 100% pero no llega a completarse. Note que en todas las figuras se presenta un cambio brusco de pendiente alrededor de los 200 minutos en los que los valores para cada gráfica aumentan considerablemente.

El aumento súbito en la conversión, viscosidad, peso molecular y calor liberado corresponde a la región denominada efecto gel, en la que las ecuaciones que describen la cinética de la reacción son gobernadas por el efecto térmico producido por el cambio en la viscosidad sobre el efecto convectivo.

Conforme aumenta la concentración de polímero existe una menor capacidad de los radicales poliméricos para moverse y mayor resistencia para disipar el calor. Esto provoca que el calor comience a acumularse (Figura 11D) y exista un incremento en la rapidez de reacción, lo que también provoca que aumente la conversión (Figura 11A) y al haber más polímero la viscosidad también aumente (Figura 11B).

Además, la viscosidad alta provoca que las cadenas de polímero no puedan moverse haciendo más difícil que se acomoden y realicen la reacción de terminación. La ausencia o disminución de la terminación hace que el tamaño de las moléculas aumente drásticamente, debido a la propagación que no se detiene, como se observa en la Figura 11C.

Es evidente que si se busca un mejor control de las propiedades físicas finales del polímero es impráctico operar por encima de la región de autoaceleración.

Buscando cumplir con los objetivos, se obtiene que para alcanzar una conversión de 20% se debe tener un tiempo de residencia de 25 minutos por reactor para esas condiciones de operación.

Para un tiempo total de 150 minutos de residencia (25 minutos cada reactor), se obtuvieron las siguientes variaciones para las concentraciones de monómero, solvente, iniciador y conversión con el tiempo:

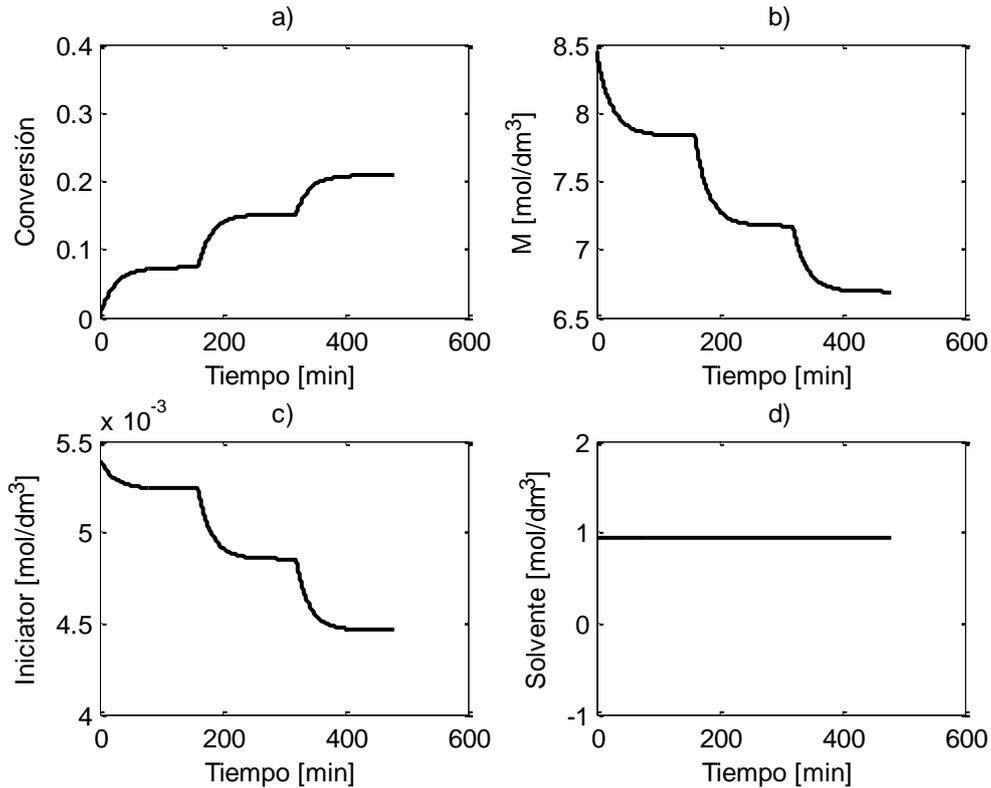


Figura 12. Variaciones dinámicas para la (a) conversión de monómero y concentraciones de (b) monómero, (c) iniciador y (d) solvente del caso base para un tiempo de residencia de 25 minutos.

En las figuras 12a, 12b y 12c se observa que existen tres segmentos en los que la pendiente de la curva aumenta y después se vuelve horizontal. Naturalmente, la concentración de iniciador (figura 12C) y monómero (figura 12B) disminuye conforme ambos se consumen en la reacción. Por otro lado, la concentración de solvente (Figura 12D) permanece constante a lo largo de la reacción.

Cada segmento en las gráficas anteriores corresponde a una temperatura de operación. Tras un periodo determinado de tiempo la pendiente de cada segmento cambia y se vuelve constante, en este momento se alcanza el estado estacionario en el reactor.

El Tolueno (figura 12D) casi no interactúa de manera directa en la reacción ya que el segundo término de la ecuación 5.3.10 (balance de S) que define la pendiente depende de k_s , el cual tiene una magnitud muy pequeña.

Sin embargo, observe que si en el modelo se hubiera considerado la contracción volumétrica, el tercer término de la ecuación no se hubiera despreciado y el solvente cambiaría de concentración por la variación que existe en la densidad con la temperatura.

Para el mismo caso se han trazado las variaciones de los tres momentos de radicales “vivos” y “muertos”, así como el peso molecular promedio en número y en peso, y el calor liberado por la reacción:

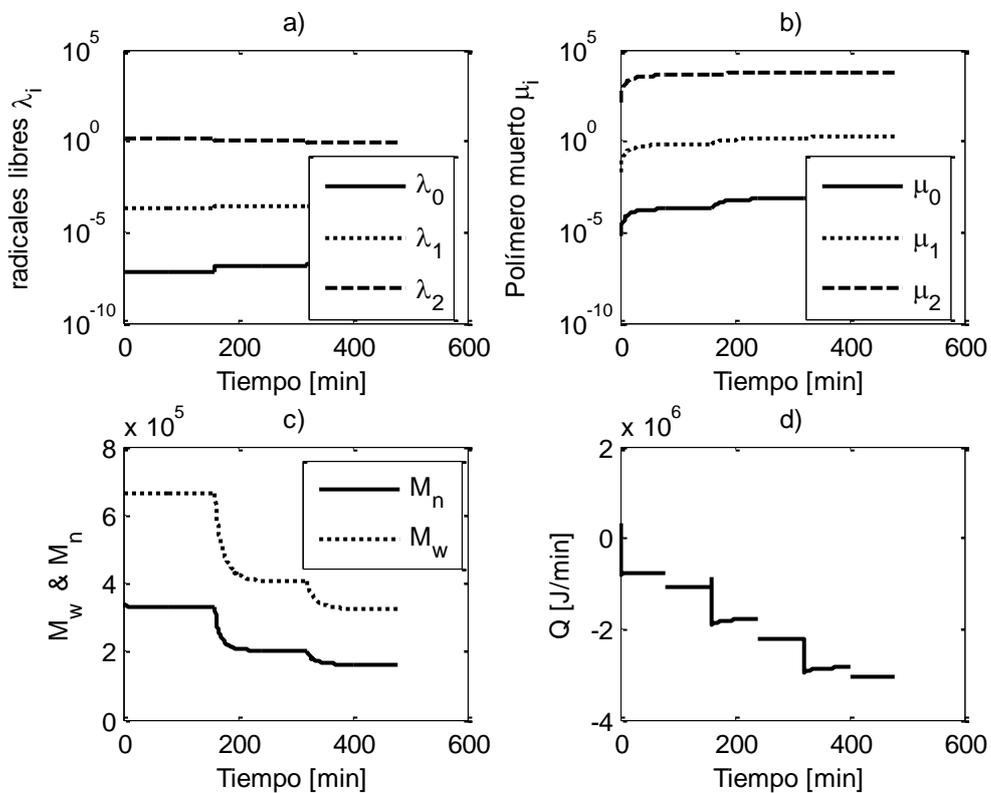


Figura 13. Variaciones dinámicas de (a) radicales libres, (b) cadenas muertas, (c) peso molecular promedio en peso y número y (d) Calor liberado por la reacción.

Con la resolución de las gráficas 13A y 13B parece que la concentración de cadenas vivas y muertas permanece casi constante a lo largo de la reacción. Sin embargo, se alcanza a apreciar muy poco que conforme aumenta la temperatura existe mayor cantidad de cadenas vivas y muertas. El peso

molecular promedio en peso y en número disminuye conforme aumenta la temperatura de operación del reactor.

La temperatura favorece la propagación por lo que en la mezcla existen más cadenas vivas que pueden reaccionar con otras para dar cadenas muertas en lugar de seguir creciendo, lo que da como resultado cadenas más cortas.

Para el calor liberado, cada vez que aumenta la temperatura de operación el calor liberado por la reacción es mayor. Sin embargo, en dos reactores consecutivos con la misma temperatura, se observa que en el segundo aumenta un poco el calor a ser removido.

Esto se debe a que cuando no existe cambio de temperatura entre reactor y reactor únicamente contribuye a la liberación de calor la reacción química, mientras que al existir un cambio de temperatura entre dos reactores consecutivos, el flujo convectivo toma importancia y hace que se requiera remover menor energía.

Por último, se han modelado las variaciones de la viscosidad y densidad de la mezcla, y se han obtenido las gráficas siguientes:

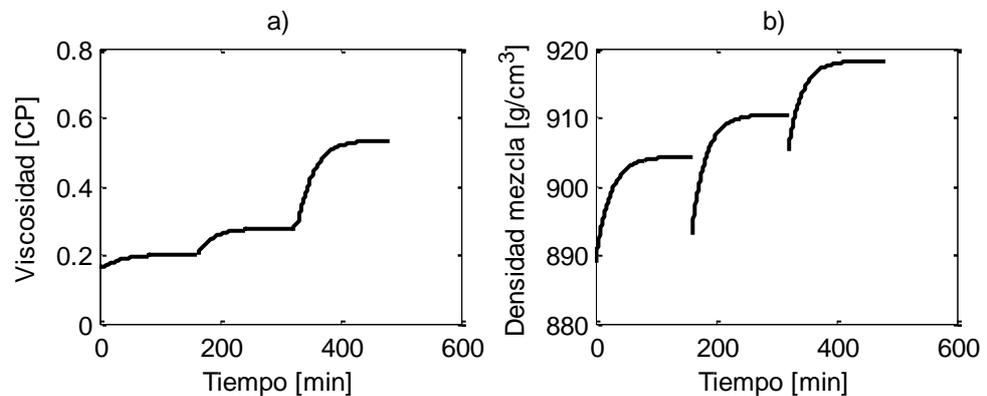


Figura 14. Cambio en la (a) viscosidad y (b) densidad de la mezcla.

La viscosidad de la mezcla (Figura 14A) se muestra en tres segmentos. En cada segmento se alcanza mayor viscosidad que en el segmento anterior. Por otro lado, la densidad de la mezcla (Figura 14B) aumenta de manera general pero en cada segmento vuelve a disminuir.

La densidad de la mezcla depende de la densidad del monómero, y como la densidad del monómero es función de la temperatura, cada que hay un cambio de temperatura de operación la densidad disminuye. Por otro lado, conforme va transformándose monómero a polímero la densidad de la mezcla aumenta. La rapidez con la que aumenta depende de la temperatura por lo que la pendiente de los segmentos va aumentando.

La viscosidad está estrechamente relacionada a la concentración del polímero en la solución, por lo que conforme avanza la conversión y más monómero se convierte a polímero, más viscosa será la mezcla.

6.2 Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad se realizó variando las siguientes propiedades del sistema:

- a) *Concentración de iniciador*
- b) *Concentración de solvente*
- c) *Tiempo de residencia*
- d) *Temperatura de los reactores*
- e) *Tipo de iniciador*

Con el análisis de sensibilidad, además de observar cómo se comporta el sistema, se busca establecer los límites dentro de los cuales se obtienen resultados antes de que se presente el efecto gel para reducir el espacio de búsqueda de la optimización.

- a) *Concentración del iniciador*

Se utilizaron las siguientes concentraciones de AIBN para las simulaciones:

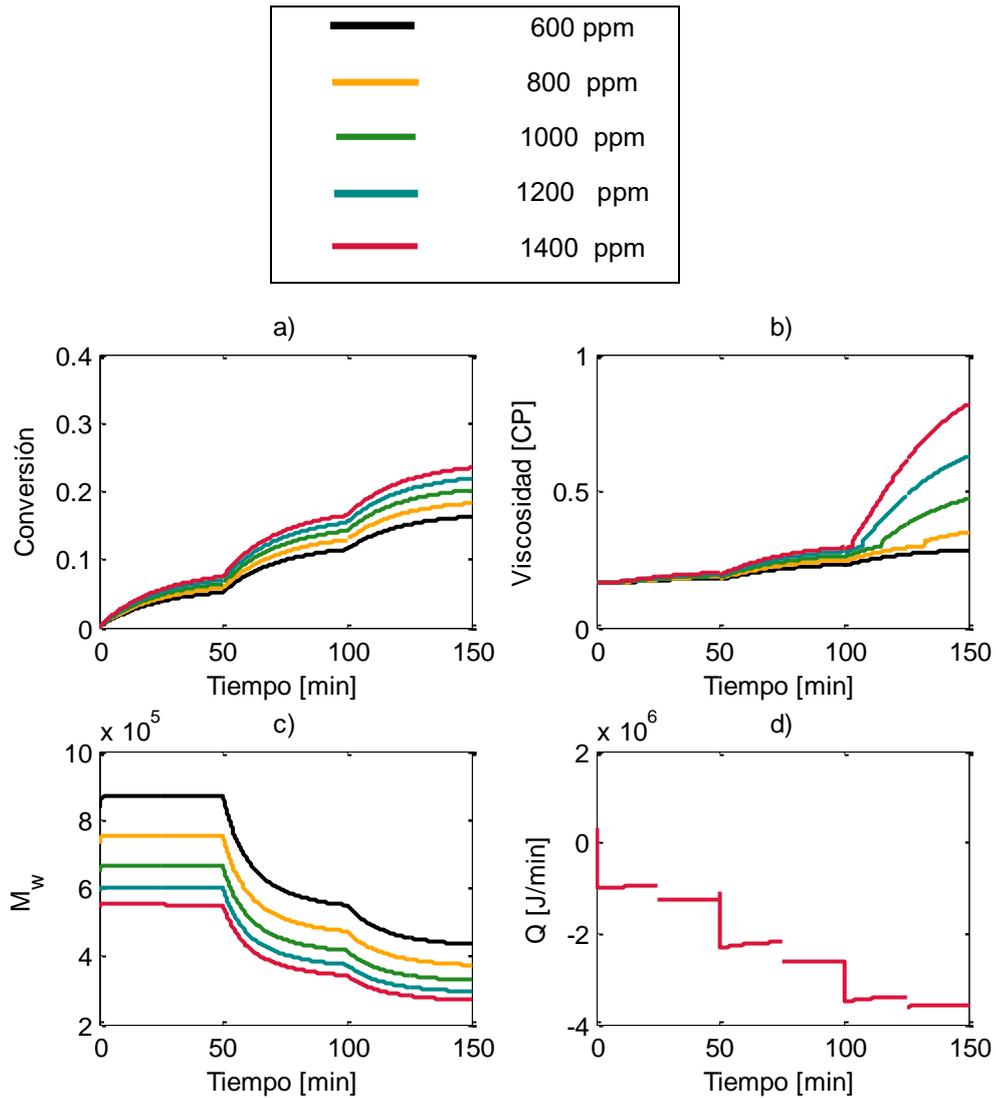


Figura 15. Variaciones dinámicas de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor a diferentes concentraciones de iniciador.

Conforme aumenta la concentración inicial de iniciador se alcanza mayor conversión del monómero. Para un tiempo de residencia total de 150 minutos, solamente concentraciones mayores a 1000 ppm alcanzan la conversión deseada. Sin embargo, a partir de 1400 ppm se presentaba el efecto gel en el sistema.

Al favorecer la reacción también existe un aumento en el calor liberado por el reactor, por lo que una concentración inicial menor implica una menor cantidad de calor a remover por los servicios.

Por el contrario, una menor cantidad de iniciador presenta un peso molecular más elevado que una cantidad menor del mismo, esto es debido a que se genera un menor número de radicales poliméricos en la etapa de propagación.

Para la viscosidad, conforme aumenta la cantidad de iniciador y en consecuencia, la conversión aumenta, existe mayor concentración de polímero en la mezcla, lo que provoca que la viscosidad sea mayor.

b) Cantidad de Solvente

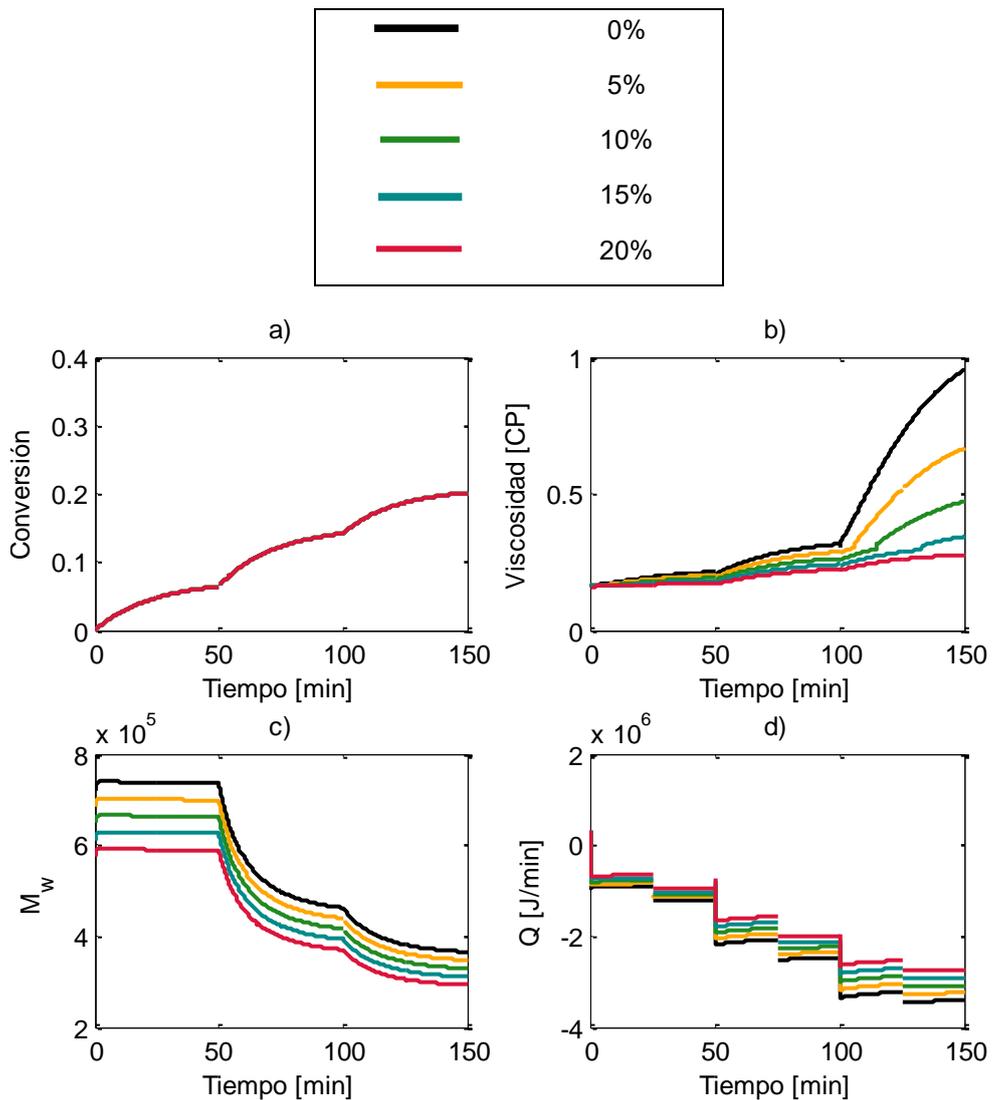


Figura 16. Variaciones dinámicas de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor a diferentes concentraciones de solvente.

Al variar la concentración del solvente la conversión evoluciona de la misma manera a lo largo del reactor. Probablemente si el modelo hubiese considerado la contracción volumétrica en el sistema la conversión hubiese variado para cada concentración de solvente.

El peso molecular por su parte disminuye conforme la concentración inicial del solvente aumenta. Esto es porque las moléculas tienen mayor facilidad de movimiento con más solvente (en parte porque además la mezcla es menos viscosa y otras moléculas no le “estorban”) y pueden reaccionar entre ellas para formar cadenas muertas.

Una mayor cantidad de solvente significa menor viscosidad de la mezcla. El modelo de la viscosidad utilizado tiene una dependencia notable con la concentración inicial de solvente (γ y ϕ_s) por lo que cada que hay una variación de la concentración de solvente existe un cambio significativo en la viscosidad.

En el caso del calor, una mayor cantidad de solvente ayuda a disipar el calor generado por la reacción, por lo que a mayor concentración de solvente el calor que se necesita remover disminuye.

c) *Tiempo de residencia*

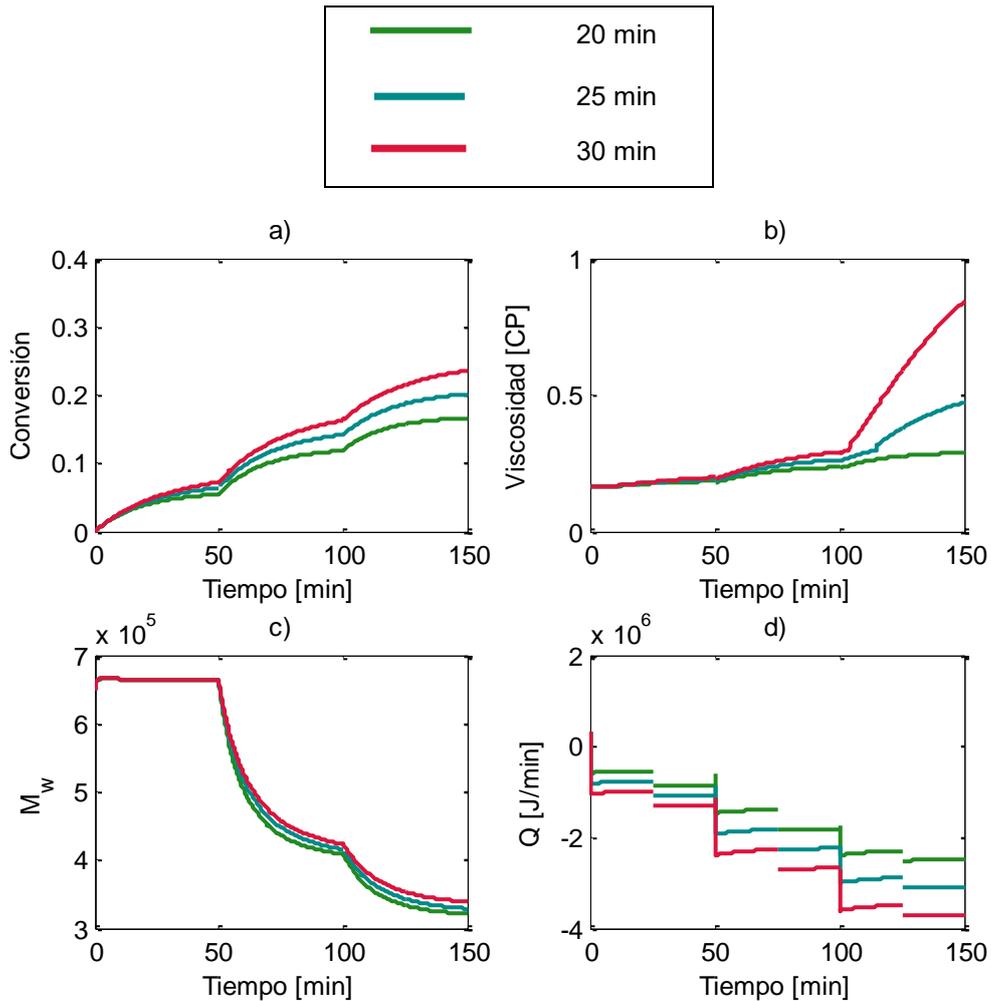


Figura 17. Variaciones dinámicas de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor a diferentes tiempos de residencia.

Se simuló la polimerización a tres tiempos de residencia, 20, 25 y 30 minutos por reactor. A mayores tiempos de residencia (40 minutos) la reacción presenta auto-aceleración y a menor tiempo de residencia total (15 minutos) la conversión es muy baja.

Se observa de las gráficas que conforme aumenta el tiempo de residencia por reactor se alcanza mayor conversión y al final de la reacción se alcanza un mayor peso molecular y mayor viscosidad. Además, a mayor tiempo de residencia mayor calor generado.

d) *Temperatura de los reactores*

Para observar el comportamiento de la reacción con la temperatura se eligieron cuatro vectores, dos en los que la temperatura sigue un orden ascendente, dos en el que sigue un orden descendente y uno en el que la temperatura no varía a lo largo de los reactores.

—	340 340 350 350 355 355
—	340 345 350 355 360 365
—	365 360 355 350 345 340
—	355 355 350 350 340 340
—	350 350 350 350 350 350

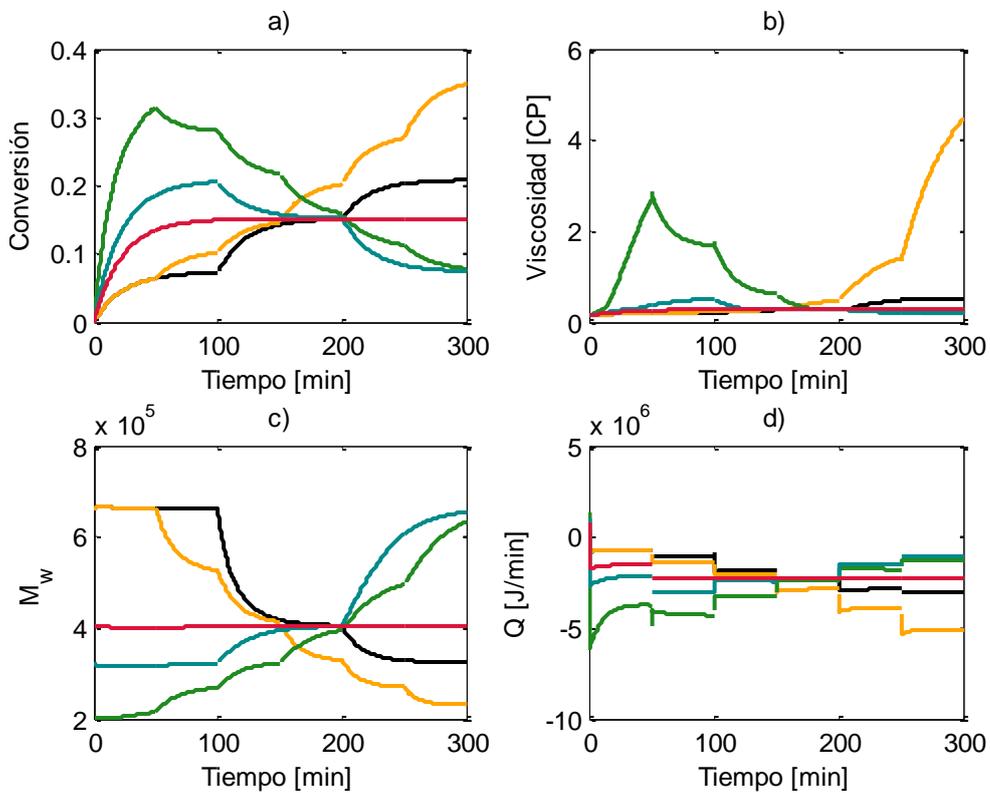


Figura 18. Variaciones dinámicas de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor con diferentes temperaturas de operación.

Se observa que cuando la temperatura es ascendente el peso molecular final decae y si es descendente el peso molecular final aumenta. Conforme menos fraccionado esté el cambio de temperatura más se asemeja a una línea recta.

Del calor liberado, cuando se tiene una temperatura ascendente el sistema va liberando cada vez mayor cantidad de calor. Si el arreglo es descendente, al principio libera una gran cantidad de calor y posteriormente va suministrando menos calor.

En cuanto a la conversión, si va aumentando la temperatura se alcanzará mayor conversión, ya que en cada segmento aumenta poco a poco la conversión. En cambio, si la temperatura es constante, llegará a una determinada conversión y allí se quedará constante. Por otro lado, la gráfica muestra que un arreglo descendente disminuye la conversión al final de la reacción.

Para la viscosidad, un arreglo ascendente alcanzará mayor viscosidad que un arreglo descendente o que una temperatura constante.

e) Tipo de iniciador

Se utilizaron para esta simulación un iniciador que contiene un grupo azo (AIBN), el cual libera dos radicales en su descomposición y un iniciador con grupo peróxido (Trigonox 421) que libera también dos radicales en su descomposición.

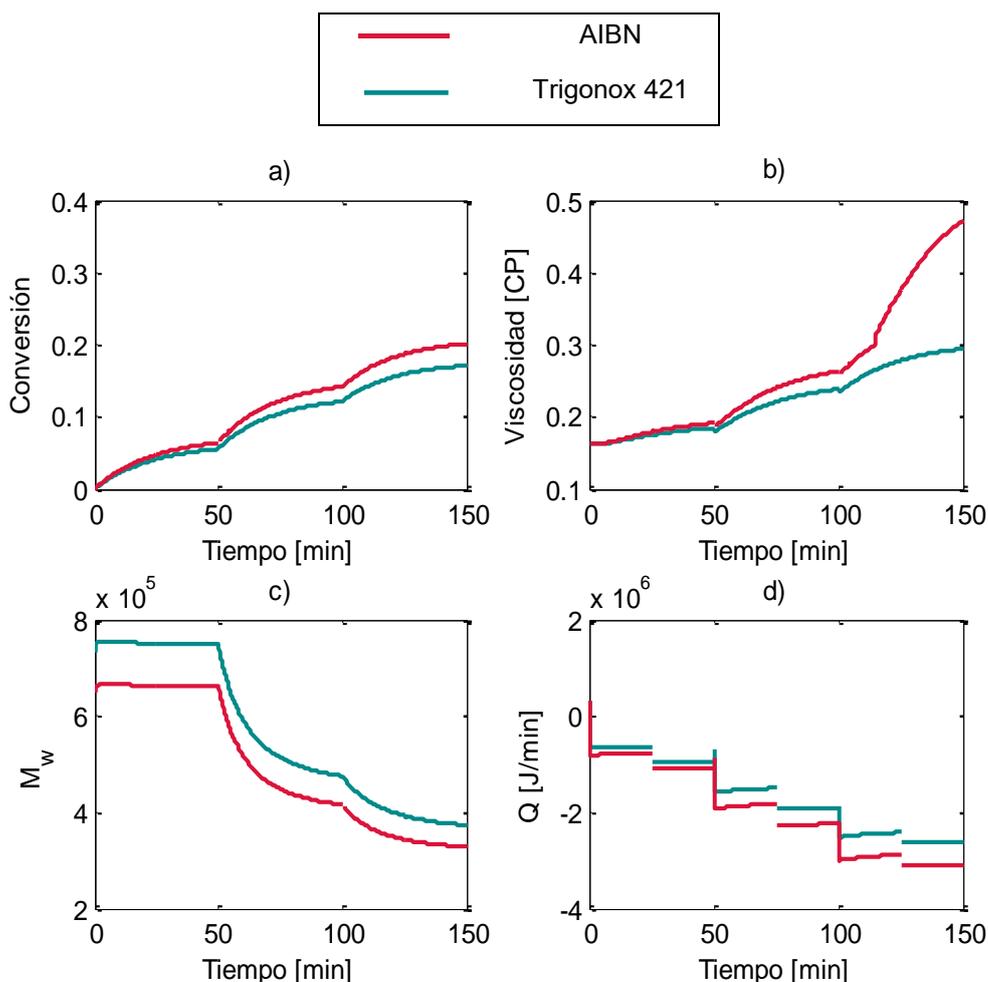


Figura 19. Variaciones dinámicas de la (a) conversión, (b) viscosidad, (c) peso molecular y (d) calor con diferentes tipos de iniciador.

Se observa que con el iniciador AIBN se alcanza mayor conversión, se libera más calor y se genera una mezcla más viscosa pero con menor peso molecular que el caso con Trigonox 421. Este fenómeno es consistente con los valores de la constante de rapidez de descomposición de ambos iniciadores, ya que el factor pre-exponencial y la energía de activación de AIBN son mayores que los de Trigonox, como se aprecia en la Tabla 4, lo que hace que para la misma temperatura, el valor de K_d sea mayor para AIBN que para Trigonox 421.

La mayor viscosidad es una consecuencia directa de la conversión ya que, como se mencionó anteriormente, la viscosidad depende de la concentración del polímero.

De igual manera, el calor depende de la cantidad de monómero, por lo que si hay mayor conversión para AIBN, también habrá menor concentración de monómero M y el primer término de la ecuación de balance de energía se hace más pequeño, aumentando la cantidad de calor.

6.3 Optimización

Se busca encontrar la combinación de los parámetros de temperatura de entrada, tiempo de residencia, concentración inicial de solvente y concentración inicial de iniciador que minimicen el valor de la función objetivo.

La función objetivo utiliza como criterio a evaluar la conversión con respecto a la conversión deseada X^D , el peso molecular promedio en peso comparado con un peso molecular deseado M_w^D y el calor liberado con un factor de peso q_w .

$$y = \left(1 - \frac{X}{X^D}\right)^2 + \left(1 - \frac{M_w}{M_w^D}\right)^2 + q_w * Q \quad (6.4.1)$$

Se busca una conversión del 20% y un peso molecular de 300 000 Dalton con generación de calor mínima, de manera que la función objetivo queda como la muestra la ecuación 6.4.2.

$$y = \left(1 - \frac{X}{0.2}\right)^2 + \left(1 - \frac{M_w}{300\,000}\right)^2 + 0.000001 \frac{1}{J/min} * Q \quad (6.4.2)$$

6.3.1 Muestras aleatorias

Se realizó un muestreo aleatorio en el espacio de búsqueda y se encontraron los valores máximos y mínimos para la función objetivo. Con esto se busca comparar la eficiencia (en tiempo y número de iteraciones) de la búsqueda de mínimos con una variable de decisión (algoritmos metaheurísticos) con un método no guiado (completamente aleatorio).

Para ello se realizaron mil iteraciones con números aleatorios uniformemente distribuidos dentro de los siguientes rangos para utilizarlos como condiciones iniciales y posteriormente encontrar valores para la función

objetivo. Los valores máximos y mínimos se presentan a continuación de la siguiente manera: *parámetro (valor mínimo, valor máximo)*.

- $T(K) = (333, 363)$
- $\tau (min) = (20, 30)$
- $I_0\left(\frac{mol}{L}\right) = (0.003, 0.007)$
- $S_0\left(\frac{mol}{L}\right) = (0, 1.411)$

El tiempo requerido para completar el cálculo en esta ejecución fue de 13.1 minutos en un procesador con velocidad de 2.5 GHz. Se obtuvieron los siguientes valores de la función objetivo para cada iteración:

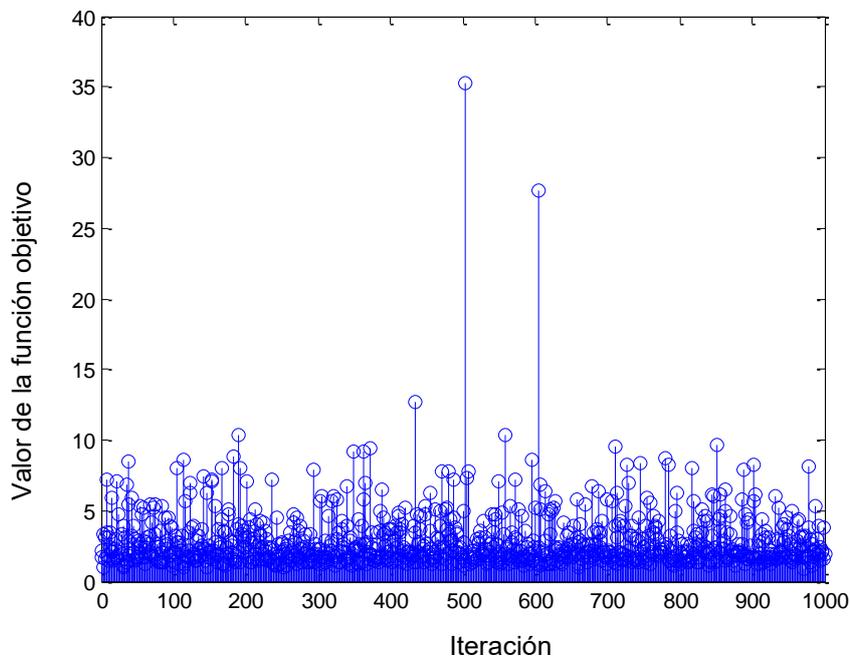


Figura 20. Valores de la función objetivo en el muestreo aleatorio.

La mejor iteración, es decir, la que tuvo un valor mínimo para la función objetivo fue la iteración 971 con un valor de 0.8812. Los valores iniciales que corresponden a esta iteración son:

- $T(K) = [345.61 \ 346.67 \ 333.70 \ 349.18 \ 333.35 \ 356.71]$
- $\tau (min) = 21$
- $I_0\left(\frac{mol}{L}\right) = 0.0034$

- $S_0 = 1.34$

Las propiedades obtenidas para esta iteración fueron de $Mw = 369471$, $Q \left(\frac{J}{min} \right) = 7791433$ y $X = 0.15$.

La peor iteración fue la iteración 504 con un valor para la función objetivo de 35. Los valores iniciales que corresponden a esta iteración son:

- $T (K) = [361.76 \ 361.66 \ 360.26 \ 351.76 \ 341.59 \ 352.79]$

- $\tau (min) = 29.7$

- $I_0 = 0.006$

- $S_0 = 1.27$

Y el valor de las propiedades es $Mw = 1573161 Dalton$, $Q \left(\frac{J}{min} \right) = 67679972$ y $X = 0.84$.

6.3.2 Algoritmo Genético

Como algoritmo de búsqueda metaheurística se utilizó el algoritmo genético y se resolvió en Matlab, utilizando la herramienta Global Optimization Toolbox. Se estableció que el número máximo de generaciones fuera de 150 y se definieron los siguientes parámetros del algoritmo:

- Función Objetivo (a minimizar) :

$$y = \left(1 - \frac{X}{0.2}\right)^2 + \left(1 - \frac{MW}{300\ 000}\right)^2 + 0.000001 * Q$$

- Variables $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, \tau, S_0, I_0$

- Límite inferior, $(K) = (333, 363)$

- límite superior $\tau (min) = (20, 30)$

- $I_0 \left(\frac{mol}{L} \right) = (0.003, 0.007)$

- $S_0 \left(\frac{mol}{L} \right) = (0, 1.411)$

El cálculo tardó 6.67 minutos en completarse en un procesador con velocidad de 2.5 GHz. El resultado de la optimización se presenta en la figura 20a, en la que se muestra para cada generación el mejor valor de la función objetivo y en la línea continua el mejor valor para toda la optimización.

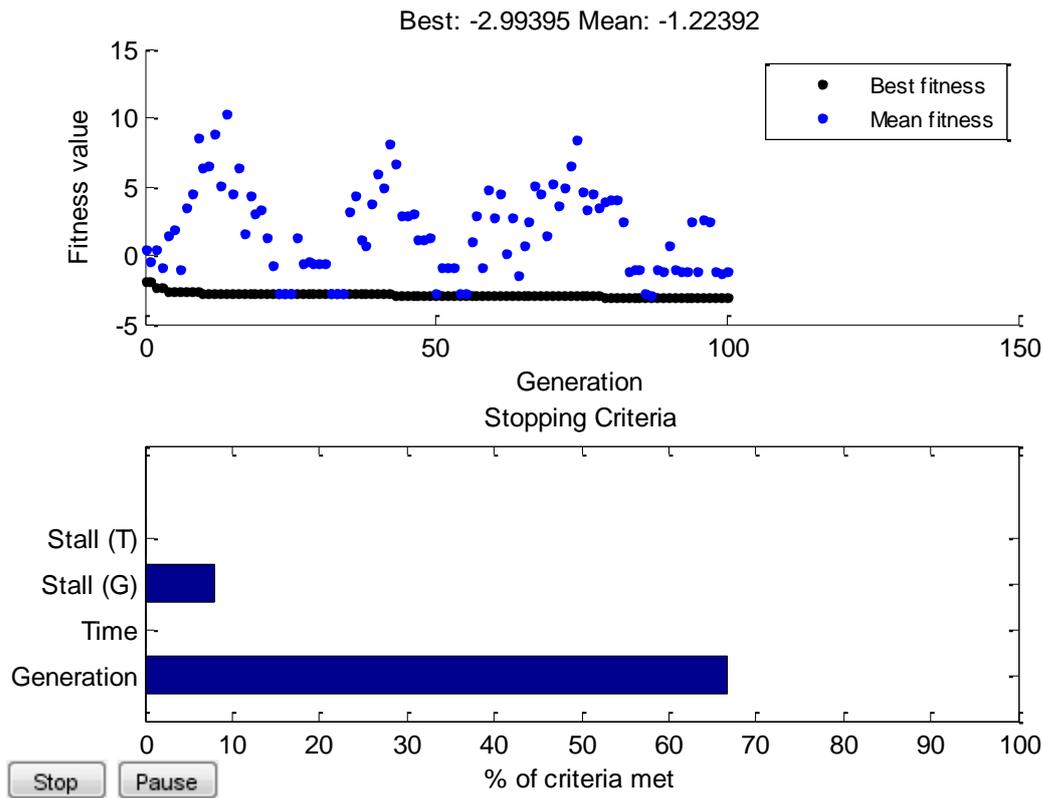


Figura 21. (a) Valor de la mejor función objetivo por generación y (b) criterio de terminación del algoritmo genético.

En la figura 21a se muestra la evaluación de la función objetivo en cada generación. Tras evaluar 2020 veces la función en 100 generaciones, se determinó que el mejor valor de función objetivo es de -2.994. La optimización terminó porque el cambio promedio en la función objetivo fue menor que la tolerancia.

El valor obtenido para el vector de temperaturas, el tiempo de residencia, la concentración inicial de iniciador y solvente después de la optimización fue de:

- $T(K) = [354.12 \ 360.11 \ 355.37 \ 362.61 \ 337.31 \ 355.03]$
- $\tau (min) = 27.26$
- $I_0(\frac{mol}{L}) = 0.007$
- $S_0(\frac{mol}{L}) = 0.026$

Donde $T(j)$ es la temperatura de operación para el reactor j .

6.3.3 Búsqueda global

Por último, se ha utilizado el algoritmo de Búsqueda Global y se ha resuelto en Matlab, utilizando la herramienta Global Optimization Toolbox. Se han establecido los mismos límites que en el Algoritmo Genético y se ha tomado como punto inicial el caso base.

El cálculo tardó en completarse 98.96 minutos en un procesador con velocidad de 2.5 GHz; después de este tiempo se encontró la solución óptima. A continuación se presentan los resultados obtenidos por la Búsqueda Global.

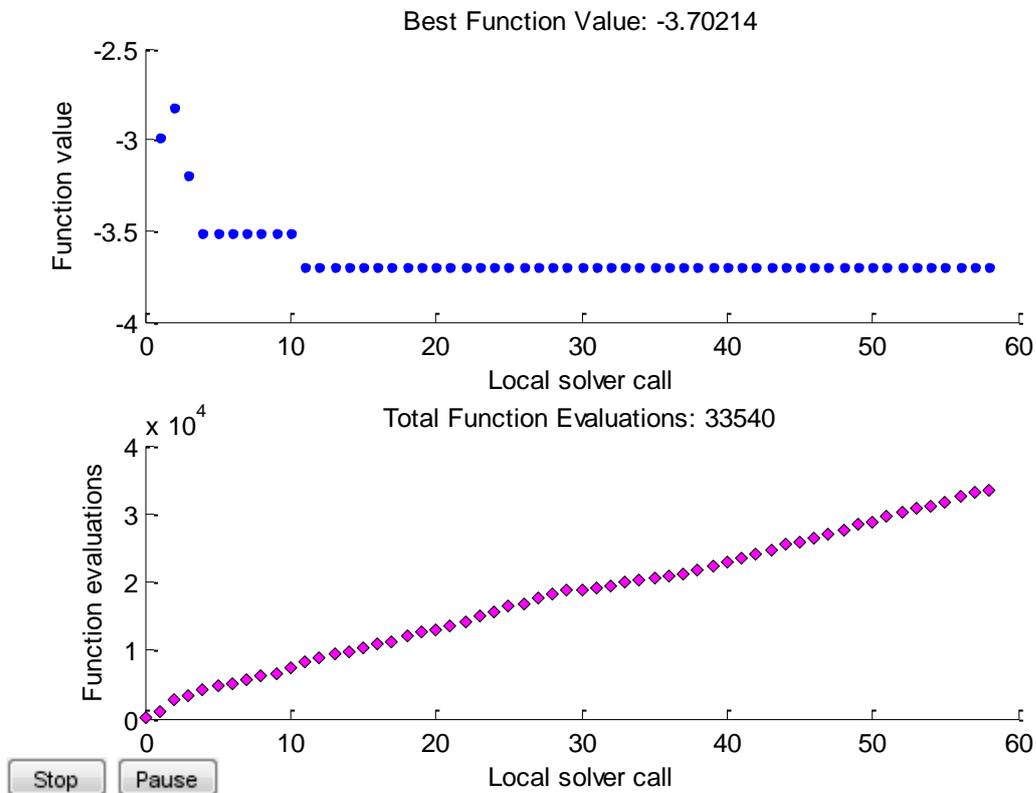


Figura 22. (a) Valor del mejor valor de función por búsqueda y (b) número de búsquedas locales por número de evaluaciones a la función.

La gráfica 22a muestra el mejor valor global de la función objetivo después de cada búsqueda local. La gráfica 22b muestra que se realizaron 33545 evaluaciones a la función en 58 búsquedas locales. Al terminar las búsquedas se determinó que la función objetivo mínima que fue de -3.7.

Las condiciones óptimas encontradas por Búsqueda Global fueron las siguientes:

- $T(K) = [357.35 \ 362.41 \ 357.17 \ 333.89 \ 357.89 \ 356.02]$
- $\tau (min) = 25.94$
- $I_0(\frac{mol}{L}) = 0.0065$
- $S_0(\frac{mol}{L}) = 0.005$

6.4 Caso Óptimo

En la Tabla 6 se compara el desempeño de los algoritmos de optimización. Se eligió el caso óptimo presentado por Búsqueda Global, pues fue el que encontró el mejor valor para la función objetivo.

Tabla 6. Desempeño de los algoritmos de optimización

Resultados	Búsqueda aleatoria	Algoritmo genético	Búsqueda Global
Objetivo	0.8812	-2.994	-3.7
No. evaluaciones	1000	2020	33545
Tiempo (min)	3.1	6.67	98.96

El algoritmo de Búsqueda Global encontró el valor mínimo para la función objetivo de los tres algoritmos, sin embargo, el número de evaluaciones y el tiempo de cálculo fueron mucho mayores que los demás algoritmos.

Por otro lado, el Algoritmo genético convergió a un valor cercano al mínimo en muchas menos iteraciones y también mucho menor tiempo.

En la Figura 23 se presentan los resultados del caso óptimo generado por Búsqueda Global.

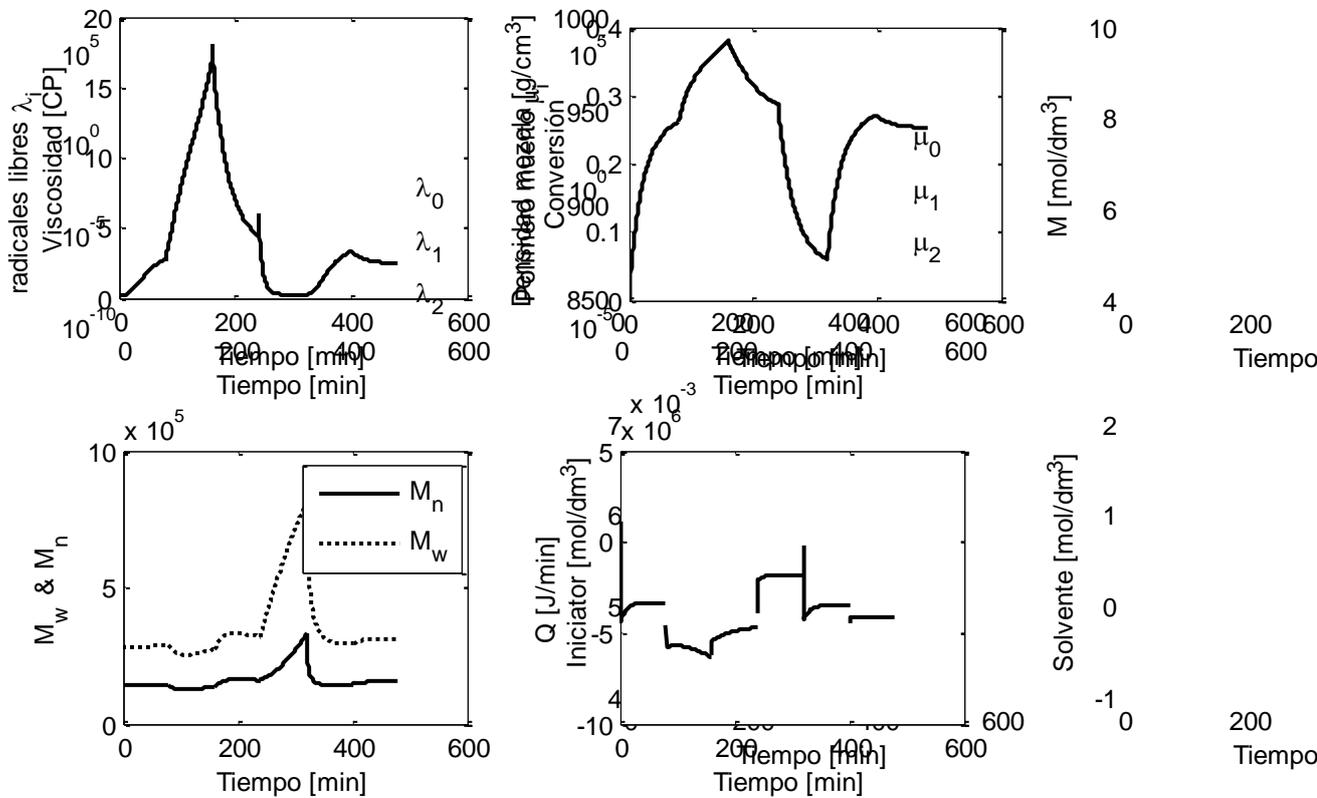


Figura 23. (a) Viscosidad, (b) conversión, (c) peso molecular promedio y (d) calor liberado para caso óptimo

Se obtuvo que para el caso óptimo la conversión final es de 25%, el peso molecular es de 314 000 y el calor total liberado es de -24 875 000 J/min.

6.5 Dimensionamiento del equipo

Con las condiciones de operación encontradas durante la optimización, se puede encontrar el tamaño requerido de los equipos involucrados en el proceso.

6.5.1 Reactores

A partir del tiempo de residencia se puede obtener el volumen de cada reactor:

$$V = \dot{V}\tau = \left(30 \frac{L}{min}\right)(25.94 \text{ min}) = 778.2 L = 0.778 m^3$$

La relación L/D de cada reactor es de 6, por lo que si consideramos que el reactor tiene forma de cilindro, podemos obtener la altura y diámetro de cada reactor:

$$V(m^3) = Area * Longitud = \frac{\pi}{4} D^2 L = \frac{6\pi}{4} D^3$$

$$D = \left(\frac{4}{6\pi} V\right)^{\frac{1}{3}} = 0.5486 m$$

$$L = 6D = 3.29 m$$

6.5.2 Intercambiadores de calor

Para las condiciones de operación obtenidas en la optimización - T (K) = [357.35 362.41 357.17 333.89 357.89 356.02] - se requiere suministrar calor al segundo y cuarto reactor para que la mezcla mantenga la temperatura de operación.

El intercambiador *HX1* llevará la mezcla del primer reactor a 362.5 K, el intercambiador *HX2* después del tercer reactor llevará la temperatura de reacción a 357.9 K.

El calor adicionado por cada intercambiador se obtiene a partir de la expresión siguiente:

$$Q = \dot{V}\rho C_p(T_2 - T_1)$$

Dónde \dot{V} es el flujo volumétrico, que es 30 L/min; ρ es la densidad de la mezcla; C_p es el calor específico de la mezcla y T_1 y T_2 el cambio de temperatura que se busca.

En la tabla 7 se muestra el *LMTD* para cada intercambiador considerando como servicio de calentamiento vapor saturado. Se utilizó vapor saturado de 2 kgf/cm², el cual tiene una temperatura de saturación de 119°C y calor latente de vaporización λ de 526.4 (kcal/kg).

Tabla 7. LMTD para intercambiadores de calor

Intercambiador	Servicio:	Mezcla	$LMTD = \frac{t_1 - t_2}{\ln\left(\frac{T_s - t_2}{T_s - t_1}\right)}$
	Vapor		
HX1	119.6 °C	t ₁ : 84.2 °C t ₂ : 89.41 °C	32.12 °C
HX2	119.6 °C	t ₁ : 60 °C t ₂ : 84.74 °C	45.51 °C

A partir del calor liberado y el LMTD se puede calcular el área de transferencia requerida por intercambiador para alcanzar la temperatura deseada, utilizando la siguiente correlación, donde se considera una U de diseño recomendada de $244 \frac{Kcal}{hm^2C}$,

$$A = \frac{Q}{U * LMTD}$$

En la tabla 8 se muestran las áreas de transferencia para ambos intercambiadores de calor y el calor que deben suministrar a la mezcla.

Tabla 8. Áreas de transferencia para los intercambiadores de calor

Intercambiador	Calor adicionado (Kcal/h)	Área de transferencia (m ²)
1	3 415	0.435
2	16 283	1.460

7.0 Conclusiones

A partir del análisis de resultados del estudio realizado en el presente trabajo que buscó determinar las condiciones para favorecer la producción de PMMA con un peso molecular promedio en peso y una conversión de monómero deseadas, se enuncian las conclusiones siguientes.

- La cantidad de iniciador es determinante para aumentar la conversión pero a su vez disminuye la longitud de cadena del polímero, lo cual redundaría en la baja del peso molecular del polímero.
- El solvente no afecta la conversión pero sí disminuye el Peso Molecular del polímero y el calor generado porque facilita la disipación del calor generado por la reacción.
- En un perfil ascendente de temperatura para el sistema apilado de reactores, la conversión final alcanzada será mayor y el peso molecular del polímero será más bajo que con un perfil descendente.
- La reacción en la que se utiliza el iniciador AIBN, alcanza la conversión más rápida que aquella en la que se utiliza Trigonox 421 como iniciador.
- El algoritmo genético permite acercarse a un valor próximo al mínimo de la función objetivo evaluando pocas veces la misma, mientras que en una Búsqueda Global se requiere un gran número de evaluaciones y mucho más tiempo.
- El algoritmo de Búsqueda Global encontró un mejor valor para la función objetivo que el algoritmo genético y la búsqueda aleatoria.
- Para las condiciones óptimas encontradas se requieren reactores de volumen $0.778 m^3$ y dos intercambiadores para elevar la mezcla del segundo y cuarto reactores con áreas de transferencia de 0.435 y $1.46 m^2$.

8.0 Referencias

- AkzoNobel. (2010). Initiators and reactor additives for thermoplastics. Recuperado de: www.akzonobel.com/polymer
- Akzo Nobel. Trigonox 421. Recuperado de: https://www.akzonobel.com/polymer/our_products/trigonox_421/
- Asociación Nacional de la Industria Química ANIQ. (2015). Anuario estadístico de la industria química mexicana. Recuperado de: <http://www.aniq.org.mx/anuario/2015/index.html>
- Baillagou, P. E., & Soong, D. S. (1985). Free-radical polymerization of methyl methacrylate in tubular reactors. *Polymer Engineering and Science*, 25(4), 212–231.
- Chiu, W. yen, Carratt, G. M., & Soong, D. S. (1983). A computer model for the gel effect in free radical polymerization. *Macromolecules*, 16(3), 348–357.
- Crowley, T.J. & Choi Y. K. (1997). Calculation of Molecular Weight Distribution from Molecular Weight Moments in Free Radical Polymerization. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 36, 1419-142
- Davis, T. P., & Matyjaszewski, K. (2002). *Handbook of radical polymerization*. Hoboken: John Wiley and Sons.
- Donoso, Y. & Fabregat, R. (2007). *Multi-objective Optimization in Computer Networks Using Metaheuristics*. Florida: Auerbach publications.
- Fan, S., Gretton-Watson, S. P., Steinke, J. H. G., & Alpay, E. (2003). Polymerisation of methyl methacrylate in a pilot-scale tubular reactor: modelling and experimental studies. *Chemical Engineering Science*, 58(12), 2479–2490.
- Gen, M. & Cheng, R. (1997). *Genetic Algorithms and engineering design*. New York: John Wiley and Sons.
- Hans-Georg, E. (1978). *Macromolecules Vol 2: Synthesis and Materials*. New York: Plenum Publishing Corporation.

- Hernandez Flores, D. (2014). *Diseño óptimo del proceso de producción PMMA grado inyección*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Knapp, R. & Weisstein, E. (n.d.) Differential-Algebraic Equation. Wolfram Mathworld. Recuperado de: <http://mathworld.wolfram.com/Differential-AlgebraicEquation.html>
- Kumal, A., & Gupta, R. (2003). *Fundamentals of polymer engineering* (2 ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Mark, H. F. (2014) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol 1: Plastic, resins, rubber, fibers*. (4 ed.). EUA: John Wiley Publishers.
- Mathworks. (2015). How the genetic algorithm works. Recuperado de: <http://www.mathworks.com/help/gads/how-the-genetic-algorithm-works.html>
- Mathworks. (2006). ODESET. Recuperado de: <http://www.mathworks.com/help/matlab/ref/odeset.html#f92-1023650>
- Mathworks. (2015). Ordinary differential equations. Recuperado de: <http://www.mathworks.com/help/matlab/math/ordinary-differential-equations.html>
- Mathworks. (2015). Global Optimization Toolbox User's Guide. Recuperado de: http://www.mathworks.com/help/pdf_doc/gads/gads_tb.pdf
- Moler, C. (2003) Stiff Differential Equations. Mathworks. Recuperado de: <http://www.mathworks.com/company/newsletters/articles/stiff-differential-equations.html>
- Papalambros, P. Y. & Wilde, D. (2000). *Principles of optimal design*. (2 ed.) USA: Cambridge University Press.
- Ramirez, F. W. (1997) *Computational Methods for process simulation*. (2 ed.) USA: Butterworth-Heinemann.
- Rivera-Toledo, M., Del Río-Chanona, E.A. & Flores-Tlacuahuac, A. (2014). *Multiobjective Dynamic Optimization of the Cell-Cast Process for Poly(methyl methacrylate)*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 53.14351-14365

- Seymour, R.B. & Carraher, C.E (1995). *Introducción a la ciencia de los polímeros*. (3 ed.). España: Editorial Reverté.
- Stevens, M.P. (1990). *Polymer Chemistry: An introduction*. (3 ed). Oxford University Press.
- Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A.E. & Wood, P.E. (1994). *Auto-acceleration effect in free radical polymerization. A comparison of the CCS and MH models*. Polymer reaction engineering. 2(1-2).17-85
- Zill, D. G. (2002). *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones de modelado*. (7 ed.). Bogotá: Thomson Learning.