

Optimisation basée sur les mesures d'un réacteur industriel de copolymérisation

G. François, B. Srinivasan, D. Bonvin and D. Hunkeler^a

Laboratoire d'Automatique

École Polytechnique Fédérale de Lausanne

CH-1015 Lausanne, Suisse

^aAQUA+TECH Specialties S.A., CP 28

CH-1283 La Plaine, Genève, Suisse

1 Introduction

Depuis une trentaine d'années, l'utilisation commerciale des polymères cationiques solubles dans l'eau ne cesse de croître. Ces polymères sont utilisés comme flocculants pour le traitement des eaux, ou dans l'industrie du papier, deux domaines d'application parmi d'autres. Ces polymères, qui représentent un marché annuel de plus de 2 milliards d'euros, peuvent être produits par copolymérisation en émulsion inverse dans des réacteurs fermés. Cette voie de synthèse est probablement l'une des plus subtiles et permet d'atteindre des conversions très élevées. C'est aussi une façon adéquate de procéder quand les contraintes opérationnelles sont fortes [1].

L'optimisation dynamique représente un choix naturel pour la réduction des coûts de production dans l'industrie chimique, et plus particulièrement dans le cas des procédés discontinus. La plupart des études disponibles dans la littérature qui traitent de l'optimisation dynamique de réactions de copolymérisation en émulsion proposent de manipuler la température et/ou le profil de concentration d'initiateur afin de diminuer le temps de réaction [2, 3]. L'approche standard d'optimisation basée sur le modèle peut mener à la sous-optimalité, voire à l'infaisabilité, de par la présence systématique d'incertitudes. L'industrie traite ces incertitudes en introduisant un certain degré de conservatisme qui garantit la faisabilité dans le pire des cas (optimisation robuste [4, 5, 6]). Malheureusement, les performances qui en résultent peuvent être relativement faibles. Il apparaît alors naturel de vouloir utiliser les mesures terminales disponibles pour réduire ce conservatisme et améliorer ainsi les performances.

L'optimisation basée sur les mesures est une approche destinée à utiliser des mesures afin de réduire progressivement ce conservatisme. La première étape est la construction d'un *modèle de la solution*. Une structure pour la solution optimale est proposée, laquelle consiste en un certain nombre d'arcs paramétrés. Les conditions

nécessaires d'optimalité (necessary conditions of optimality, NCO) sont ensuite exprimées par rapport aux paramètres du modèle de la solution. Les paramètres du modèle de la solution sont ensuite adaptés via le suivi des NCO. La force de cette approche réside dans le fait que les NCO sont évaluées, au travers des mesures, pour le vrai système expérimental et non pas pour un modèle potentiellement imprécis.

Typiquement les NCO contiennent quatre parties : (i) contraintes de chemin, (ii) contraintes terminales, (iii) sensibilités de chemin, et (iv) sensibilités terminales. Pour satisfaire les NCO, les paramètres du modèle de la solution sont adaptés à l'aide de mesures. Dans cette présentation, les contraintes et sensibilités de chemin sont supposées être vérifiées via le contrôle en ligne. L'emphase sera donc portée sur les objectifs terminaux.

La méthodologie est appliquée à un réacteur industriel de copolymérisation d'acrylamide. Dans un premier temps, une optimisation numérique est réalisée sur un modèle de tendance du réacteur de copolymérisation. Pour cela, le profil de température du réacteur est calculé afin de minimiser le temps de réaction. La conversion finale, la masse molaire moyenne (en masse) du copolymère, la température du réacteur, et la température d'entrée du fluide caloporteur sont contraints. Les résultats de cette optimisation numérique avec un modèle nominal permettent de définir le modèle de la solution.

Le modèle de la solution comporte deux arcs : le premier est isotherme et correspond à la limitation de la température d'entrée du fluide caloporteur et à la satisfaction de la contrainte terminale sur la distribution de la masse molaire ; le second est approximativement adiabatique et compense la diminution de vitesse de réaction à la fin du batch. Ainsi, on se propose d'utiliser des mesures pour satisfaire les NCO. Deux approches sont considérées : (i) l'adaptation de batch en batch du temps de commutation entre les deux arcs, et (ii) le suivi d'une trajectoire de référence en termes de conver-

sion, qui mène aux contraintes terminales en un seul batch. L'approche (i) a été implantée avec succès dans des réacteurs industriels d'une tonne, tandis que l'approche (ii) est pour l'instant testée en simulation, dans l'attente d'une prochaine implantation. L'approche (i) a permis de réduire de plus de 30% en 3 batchs le temps de réaction nécessaire à la production de polymères commerciaux.

2 Procédé Industriel

La copolymérisation en émulsion inverse d'acrylamide est considérée. La nucléation et la polymérisation sont confinées dans les gouttelettes de monomère, avec chaque particule qui est supposée se comporter comme un petit réacteur de polymérisation indépendant. La polymérisation suit un mécanisme classique de type "free-radical" avec, en plus du transfert de matière entre les phases, des réactions de terminaison monomoléculaire avec les espèces aux interfaces. Plus de détails sont disponibles dans [7, 8].

A l'échelle industrielle, d'autres réactions doivent être considérées par rapport à [7, 8] comme l'ajout d'agent de transfert de chaîne ou de réticulant, afin d'obtenir la distribution et le type de ramification souhaités. De plus, la présence d'impuretés inhibe la polymérisation de façon peu reproductible d'un batch à l'autre. Ainsi les efficacités d'initiation varient de manière significative durant et entre les batchs. Tout ceci complique fortement un travail de modélisation déjà difficile. C'est pourquoi un modèle de tendance, basé sur la terminologie standard des moments de la distribution de masse molaire, a été développé et les paramètres ajustés en fonction de la réalité industrielle.

La figure 1 montre ce qui était jusque là la façon de mener la réaction dans l'industrie (à savoir une opération isotherme). On peut noter que la température de l'enveloppe approche sa valeur minimale.

3 Optimisation Dynamique Numérique

3.1 Généralités

Considérons le problème d'optimisation dynamique suivant :

$$\min_{u(t)} \quad \phi(x(t_f)) \quad (1)$$

$$s.t. \quad \dot{x} = F(x, u), \quad x(0) = x_o \quad (2)$$

$$S(x, u) \leq 0, \quad T(x(t_f)) \leq 0 \quad (3)$$

où ϕ est la fonction coût, x le vecteur d'état et x_o ses conditions initiales, u le vecteur d'entrée et t_f le temps final. F représente la dynamique du système, S les contraintes de chemin, T les contraintes terminales.

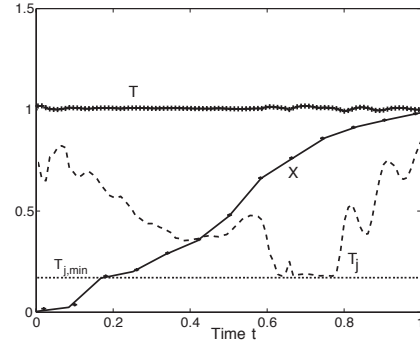


Fig. 1: Profils mesurés pendant une production isotherme : Température du réacteur (T), température de l'enveloppe (T_j), et conversion (X). Les températures et le temps final sont normalisés à 1.

Plusieurs méthodes numériques ont été proposées pour résoudre ce type de problèmes d'optimisation. Ces méthodes se classent en trois catégories :

- Les méthodes directes, où le problème d'optimisation (1)-(2) est résolu directement [9, 10].
- Les méthodes basées sur le principe du maximum de Pontryagin où le problème d'optimisation est reformulé par l'introduction du Hamiltonien, des adjoints et des multiplicateurs de Lagrange pour les contraintes, ce qui permet d'exprimer les conditions nécessaires d'optimalité [11, 12].
- Les méthodes basées sur la formulation de Hamilton-Jacobi-Bellman telle que la programmation dynamique [13].

Chacune de ces méthodes possède un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. Une revue de leurs spécificités, de leurs différences et de leurs champs d'application peut être trouvée dans [14]. Cependant toutes ont le point commun d'être basée sur le modèle dynamique du système. Par conséquent, la qualité et l'applicabilité des résultats auxquels leur application conduit doit toujours être mis en rapport à la qualité du modèle dynamique sur lequel elles s'appuient.

3.2 Optimisation Nominale Basée sur un Modèle de Tendance du Réacteur de Copolymérisation

Dans le cas présent, le problème d'optimisation peut être formulé comme suit :

$$\min_{t_f, T(t)} \quad t_f \quad (4)$$

$$s.t. \quad \dot{x}(t) = F(x(t), T(t)), \quad x(0) = x_o \quad (5)$$

$$X(t_f) \geq X_{min} \quad (6)$$

$$\bar{M}_w(t_f) \geq \bar{M}_{w,min} \quad (7)$$

$$T_{j,in}(t) \geq T_{j,in,min} \quad (8)$$

$$T(t) \leq T_{max} \quad (9)$$

avec t_f , le temps final de réaction à minimiser, $T(t)$, la température du réacteur, x le vecteur d'état du système, F le système d'équations dynamiques, x_0 le vecteur de conditions initiales, X_{min} la valeur minimale désirée pour la conversion finale $X(t_f)$, $\bar{M}_{w,min}$ la valeur minimale désirée pour la masse molaire moyenne en masse $\bar{M}_w(t_f)$, $T_{j,in,min}$ la valeur minimale de la température d'entrée du fluide caloporteur dans l'enveloppe $T_{j,in}(t)$ et T_{max} la valeur maximale de la température du réacteur.

Dans ce cas particulier, un profil de température constant par morceaux constitué de 5 intervalles de longueurs différentes mais fixes est optimisé par une méthode directe. Des intervalles de longueurs différentes sont considérés pour ajuster correctement l'augmentation de température sensée compenser la diminution de la vitesse de réaction. Le profil obtenu est présenté à la Figure 2.

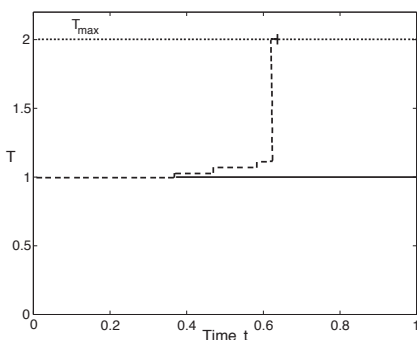


Fig. 2: Profil de température (tirets) comparé au profil isotherme (trait continu). Les températures et les temps ont été normalisés à 1.

La première partie du profil optimal correspond à l'atteinte de la limite de dégagement de chaleur puisque la température d'alimentation en fluide caloporteur peut atteindre sa limite minimale durant cet arc. En même temps, le respect de la contrainte terminale sur la masse molaire est en partie garanti par cet arc, puisque pendant une partie importante de la réaction, la température est égale à celle de la politique isotherme utilisée par les opérateurs. Durant la deuxième partie de la réaction, la température est augmentée pour compenser le ralentissement de la réaction. En même temps, cette augmentation est guidée par le compromis intrinsèque entre masse molaire et conversion dans les procédés de polymérisation : augmenter la température favorise la conversion au détriment de la masse molaire. Si, dans ce cas, la masse molaire diminue plus rapidement que dans le cas isotherme, cette diminution dure moins longtemps étant donné que le temps de réaction est plus court. C'est la compensation de ces deux effets opposés qui permet de garantir le respect des contraintes terminales.

3.3 Infaisabilité de la Solution Optimale

Même si ce profil permet de réduire de 37% le temps de réaction il ne peut être implanté pour les raisons suivantes :

- La valeur minimale de la température du fluide caloporteur peut être atteinte entre 40% et 75% de conversion (Figure 1) suivant le batch. Ainsi, augmenter la température à des taux de conversion encore faibles peut mener à l'auto-emballement du réacteur.
- De trop petites augmentations de température comme celles obtenues par l'optimisation numérique ne peuvent pas être implantées car elles seraient noyées dans le bruit de mesure.

Pour garantir la faisabilité, on introduit typiquement du conservatisme. Ainsi, un profil de température qui assure la faisabilité en toutes circonstances devrait être déterminé. Cette méthode, connue sous le nom d'optimisation robuste, a été étudiée de façon intensive dans la littérature [4, 5, 6], mais une approche différente va être utilisée dans ce cas.

4 Optimisation Basée sur les Mesures

L'idée générale de cette approche consiste à déterminer la structure générale en termes de paramètres et d'arcs de la solution optimale. On distingue une partie fixe, typiquement la structure (la séquence d'arcs), et une partie libre, typiquement certains paramètres. Les conditions nécessaires d'optimalité seront par la suite exprimées en fonction de cette partie libre. Finalement, la partie libre sera adaptée en utilisant les mesures disponibles pour forcer les NCO à être satisfaites. Deux approches sont présentées dans cette partie. La première consiste à adapter les paramètres de batch en batch pour forcer la partie contraintes des NCO à être satisfaite en quelques batchs. La deuxième, quant à elle, propose de suivre une trajectoire de référence qui conduit à une contrainte terminale active.

4.1 Adaptation de Batch en Batch

4.1.1 Modèle de la Solution: Le profil optimal de température peut être approché de la façon suivante :

- *Dégagement maximal de chaleur \approx Arc isotherme :* La première partie est approchée par un arc isotherme dont la température est fixée à la valeur correspondant à celle utilisée en milieu industriel pour une opération isotherme. Cet arc satisfait la contrainte de dégagement maximal de chaleur et assure que, pendant la majeure partie de la réaction, un copolymère est produit aux spécifications désirées en terme de masse molaire.
- *Compromis intrinsèque \approx Arc adiabatique :* La seconde partie du profil (qui correspond aux augmentations de température dans la solution nominale)

est approchée par un arc adiabatique. La boucle de contrôle est ouverte et le débit de fluide caloporteur est fixé à zéro. Ainsi, la chaleur dégagée par la réaction donne lieu à une augmentation exponentielle de la température du réacteur.

Ainsi, à ce stade, le modèle de la solution comprend : (i) une partie fixe, à savoir un arc isotherme suivi d'un arc adiabatique, et (ii) une partie libre, à savoir le temps de commutation entre les deux arcs et le temps final. En fait, ce dernier est déterminé par l'atteinte de la contrainte sur la conversion finale. Ainsi, la partie libre comporte un seul paramètre, à savoir le temps de commutation qui est initialisé à une valeur conservatrice en utilisant l'expérience des opérateurs.

4.1.2 Adaptation du Modèle de la Solution:

Notons tout d'abord qu'il a été vérifié en simulation que la contrainte sur la température du réacteur (9) était plus restrictive que celle sur la masse molaire finale (7). Ainsi, pour un profil semi-adiabatique, satisfaire cette contrainte sur la température garantit que la masse molaire moyenne en masse sera suffisante à la fin du batch. De la même façon, il est supposé que la contrainte de chemin (8) est satisfaite par le choix de la valeur de la température durant le premier arc. Le problème d'optimisation (4)-(9) peut ainsi s'écrire comme un problème d'optimisation statique [15] :

$$\min_{t_{sw}, t_f} J = t_f(t_{sw}, t_f) \quad (10)$$

$$\text{s.t.} \quad X_f(t_{sw}, t_f) \geq X_{min} \quad (11)$$

$$\bar{M}_{w,f}(t_{sw}, t_f) \geq \bar{M}_{w,min} \quad (12)$$

$$T_f(t_{sw}, t_f) \leq T_{max} \quad (13)$$

avec t_{sw} qui est le temps de commutation entre les arcs, X_f la conversion finale, $\bar{M}_{w,f}$ la masse molaire moyenne en masse finale et T_f la température finale du réacteur.

Les conditions nécessaires d'optimalité (NCO) s'écrivent alors :

$$T_f(t_{sw}, t_f) - T_{max} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial t_f(t_{sw}, t_f)}{\partial t_{sw}} + \nu \frac{\partial (T_f(t_{sw}, t_f) - T_{max})}{\partial t_{sw}} = 0 \quad (15)$$

avec T_f qui est la valeur finale de la température du réacteur, ν le multiplicateur de Lagrange pour la contrainte (13). Les NCO ont deux parties : (i) la partie contrainte (14), et (ii) la partie sensibilité (15). Il est donc proposé d'adapter le temps de commutation en utilisant les mesures pour forcer les conditions nécessaires d'optimalité [15]. Dans le cas présent forcer la partie contrainte à être active fournit la valeur de t_{sw} et forcer la partie sensibilité à être active permet de calculer ν (ce qui, ici, n'est d'aucun intérêt pratique).

La loi d'adaptation est

$$t_{sw}(k) = t_{sw}(k-1) + K(T_{max} - T_{k-1}(t_f)) \quad (16)$$

où k désigne le $k^{\text{ème}}$ batch, K est le gain du contrôleur, et $T_{k-1}(t_f)$ la valeur finale (et par conséquent maximale) de la température du réacteur. L'adaptation est représentée schématiquement à la Figure 3.

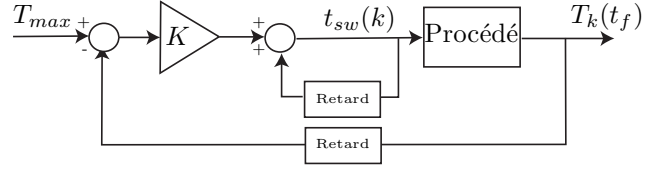


Fig. 3: Schéma d'adaptation du temps de commutation

4.2 Suivi de Trajectoire

4.2.1 Modèle de la Solution: Un autre possibilité pour décomposer le profil est :

- *Dégagement maximal de chaleur \approx Arc isotherme :* La première partie est approchée par un arc isotherme, comme précédemment.
- *Compromis intrinsèque \approx Suivi d'une trajectoire de référence :* La seconde partie du profil (qui correspond aux augmentations de température dans la solution nominale) est approchée par un arc adiabatique. Cette fois-ci, au lieu d'ouvrir la boucle de contrôle on se propose de suivre une trajectoire de température, réalisable en terme de conversion, qui mène le réacteur à sa température maximale à la fin du batch.

Ainsi, à ce stade, le modèle de la solution comprend : (i) une partie fixe, à savoir un arc isotherme et la loi de commande pour le suivi de la trajectoire de référence, et (ii) une partie libre, à savoir le temps de commutation entre les deux arcs, le temps final et la trajectoire de référence à suivre. De la même façon que précédemment, le temps final est déterminé par l'atteinte de la contrainte sur la conversion.

4.2.2 Adaptation du Modèle de la Solution:

Pour déterminer la trajectoire de température à suivre, il est utile de considérer le taux de conversion afin de ne pas trop augmenter la température à faibles taux de conversion. La trajectoire suivie est présentée à la Figure 4. On construit ainsi un tableau entre le taux de conversion estimé et la température de consigne (lookup table). Le schéma du suivi de trajectoire est donné à la Figure 5.

La conversion est estimée par intégration de la chaleur de réaction qui est générée :

$$X = \int_{t=0}^t \frac{Q_{reac}(t)}{V(-\Delta H)(M_{10} + M_{20})} \quad (17)$$

avec Q_{reac} qui est la chaleur de réaction, V le volume du réacteur, ΔH l'enthalpie de réaction, et M_{10} et M_{20} les concentrations initiales des deux comonomères. La chaleur de réaction Q_{reac} se calcule par bilan énergétique faisant intervenir les températures du réacteur et à la sortie de l'enveloppe.

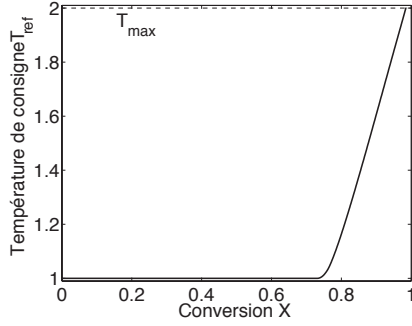


Fig. 4: Look-up table pour la trajectoire de température (normalisée) fonction de la conversion.

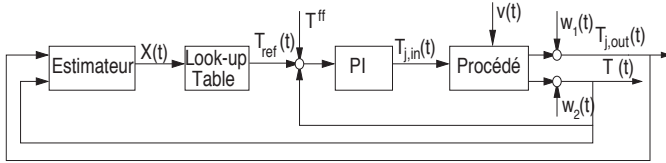


Fig. 5: Schéma de suivi de la trajectoire de référence avec estimation de la conversion, régulateur PI, feedforward constant (T^{ff}), perturbation $v(t)$, et bruits de mesure $w_1(t)$ et $w_2(t)$

5 Résultats

5.1 Adaptation de Batch en Batch

Les résultats expérimentaux [16] pour un réacteur industriel d'une tonne sont présentés à la Figure 6. Une réduction du temps de batch de 35 % est obtenue après trois batchs par rapport à une opération isotherme (cf. Tableau 1). Il est vérifié par des mesures de viscosité que la contrainte sur la masse molaire est respectée : viscosité du produit (i.e. la viscosité du produit final) et viscosité "inverse" (i.e. la viscosité du polymère commercial). Ces mesures sont présentées à la Figure 6.

Notons que cette approche itérative permet de rejeter les perturbations qui persistent d'un batch à l'autre, mais pas les perturbations propres à un seul batch. Par contre, l'implantation est très simple, puisque seules des mesures hors-ligne, typiquement disponibles puisqu'elles concernent les contraintes, sont nécessaires. La raison pour laquelle $T_{max} = 2$ n'est pas atteint tient au

Tab. 1: Résultats Expérimentaux (SA : Semi-adiabatique)

Batch	Strategie	t_{sw}	$T(t_f)$	t_f
–	Isotherme	–	1.00	1.00
1	SA conservatrice	0.62	1.70	0.78
2	SA après 2 batchs	0.58	1.78	0.72
3	SA après trois batchs	0.53	1.85	0.65

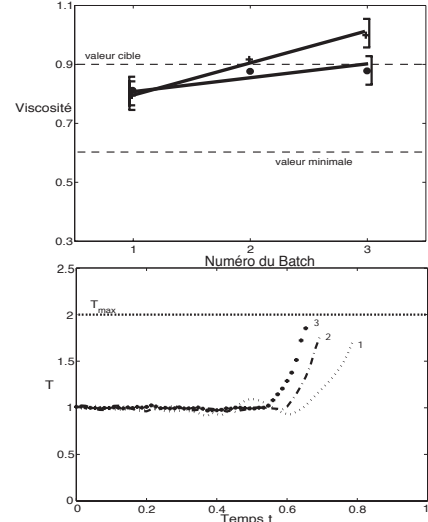


Fig. 6: Adaptation run-to-run du temps de commutation : Batch 1 (pointillés), 2 (traits-tillés), et 3 (continu) et des viscosités produit (+) et inverse (o)

fait qu'une marge de sécurité a été introduite.

5.2 Suivi de Trajectoire

Une étude de simulation est proposée. Des résultats expérimentaux devraient être obtenus dans les mois qui viennent. Pour la simulation, le modèle de tendance a été perturbé comme suit :

- 20% de variation sur une constante de propagation
- 100% de variation sur l'efficacité de l'initiation par décomposition de l'initiateur
- Perturbation $v(t)$ sur le débit de fluide caloporteur (10% de bruit blanc multiplicatif, changé toutes les 20 minutes)
- $\pm 1\%$ de bruit blanc de mesure $w(t)$ sur la température du réacteur T et sur la température de sortie du fluide caloporteur $T_{j,out}$

Les paramètres du régulateur PI, $K_p = 8 K$ et $K_i = 0.2 1/min$, ont été ajustés manuellement. Les résultats de simulation [17] sont présentés à la Figure 7. Pour être représentatifs, les temps de batch présentés sont moyennés sur 20 réalisations. Comme on peut le voir, le fait de suivre une trajectoire menant à la contrainte terminale T_{max} permet de réduire le temps de réaction en un seul batch, tout en rejetant efficacement les perturbations. Comme dans la section précédente, T_{max} n'est pas atteint, car une marge de sécurité supplémentaire a été introduite.

En simulation 37 % de réduction du temps de réaction sont possibles grâce à cette approche. De plus, cette approche permet de rejeter les perturbations durant le batch. Pour ce réacteur de polymérisation, l'estimation de la conversion est aisément réalisable et fiable, mais

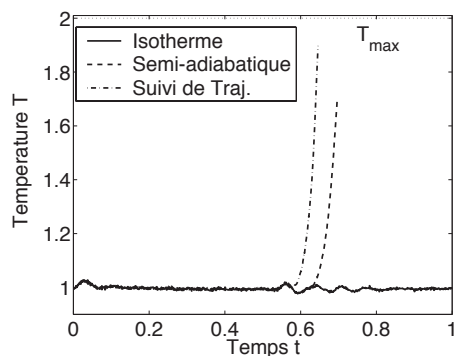


Fig. 7: Comparaison de performance en simulation du suivi de la trajectoire de référence (traits-tillés), du semi-adiabatique conservateur (pointillés) et de l'isotherme (continu)

dans le cas général, elle nécessiterait soit une méthode d'estimation plus complexe, soit la présence de mesures en ligne.

6 Conclusion

L'optimisation basée sur les mesures via le suivi des conditions nécessaires d'optimalité a été étudiée dans le contexte de l'optimisation d'un réacteur de copolymérisation industriel. Un profil continu par morceaux, typiquement non implantable en réalité, a été déterminé par optimisation numérique d'un modèle de tendance du réacteur de copolymérisation. Ceci a permis de construire un premier modèle de la solution optimale qui comprend deux arcs, l'un isotherme et l'autre adiabatique, le temps de commutation d'un arc à l'autre représentant la variable de décision à ajuster. Un deuxième modèle de la solution a été proposé de façon à satisfaire une contrainte terminale au terme d'un seul batch. Il fait intervenir un suivi d'une trajectoire de référence pour la température sur la base d'une estimation de la conversion.

L'adaptation du temps de commutation (premier modèle) a été réalisée sur un réacteur d'une tonne et a donné lieu à 35 % de réduction du temps de réaction. Le suivi de trajectoire (deuxième modèle) doit être testé très prochainement en milieu industriel et permettrait, selon les estimations réalisées en simulation, de réduire le temps de réaction de 37 % en un seul batch.

References

[1] Kiparissides, C. A., Polymerization Reactor Modeling : A Review of Recent Developments and Future Directions, *Chem. Eng. Science* **1996**, 51(10), 1637.
 [2] Gentric, C., Pla, F., Latifi, M. A., and Corriou, J. P., Optimization and Nonlinear Control of a Batch

Emulsion Polymerization, *Chem. Eng. Journal* **1999**, 75(1), 31.

[3] Fotopoulos, J., Georgakis, C., and Stenger, H., Uncertainty Issues in the Modeling and Optimization by Use of Tendency Models, *Chem. Engng. Sci.* **1994**, 49, 5533.

[4] Filippi, C., Greffe, J., Bordet, J., Villermaux, J., Barnay, J., and Georgakis, C., Tendency Modeling of Semi-Batch Reactors for Optimization and Control, *Comp. Chem. Eng.* **1986**, 41, 913.

[5] Terwiesch, P., Agarwal, M., and D.W.T., R., Batch Unit Optimization with Imperfect Modeling-a Survey, *J. Process Contr.* **1994**, 4, 238.

[6] Srinivasan, B., Bonvin, D., Visser, E., and Palanki, S., Dynamic Optimization of Batch Processes : II. Handling Uncertainty using Measurements, *Comp. Chem. Eng.* **2003**, 27, 27.

[7] Hunkeler, D. and Hamielec, A., Mechanism, Kinetics and Modelling of Inverse-microsuspension Polymerization : 2. Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers, *Polymer* **1991**, 32(14), 2626.

[8] Hunkeler, D., Hamielec, A., and Baade, W., Mechanism, Kinetics and Modelling of the Inverse-microsuspension Homopolymerization of Acrylamide, *Polymer* **1989**, 30, 127.

[9] Edgar, T. and Himmelblau, D., *Optimization of Chemical Processes*, McGraw-Hill, New-York, **1998**.

[10] Ray, W., *Advanced Process Control*, McGraw-Hill, New-York, **1981**.

[11] Kirk, D., *Optimal Control Theory : An Introduction*, Prentice-Hall, London, **1970**.

[12] Diwekar, U., *Batch Distillation : Simulation, Optimal Design and Control*, Taylor and Francis, Washington, **1995**.

[13] Luus, R. and Rosen, O., Application of Dynamic Programming to Final State Constrained Optimal Control Problems, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1525.

[14] Srinivasan, B., Palanki, S., and Bonvin, D., Dynamic Optimization of Batch Processes : I. Characterization of the Nominal Solution, *Comp. Chem. Eng.* **2003**, 27, 1.

[15] Francois, G., Srinivasan, B., and Bonvin, D., Use of Measurements for Enforcing the Necessary Conditions of Optimality in the Presence of Constraints and Uncertainty, *J. Process. Contr.*, *submitted* **2004**.

[16] Francois, G., Srinivasan, B., Bonvin, D., Hernandez Barajas, J., and Hunkeler, D., Run-to-run Adaptation of a Semi-Adiabatic Policy for the Optimization of an Industrial Batch Polymerization Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *submitted* **2004**.

[17] Welz, C., Francois, G., Srinivasan, B., Bonvin, D., and Hunkeler, D., Trajectory Following for the Optimization of a Batch Polymerization Reactor, in *BatchPro Symposium*, *in press*, Poros, Greece, **2004**.