

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

**CAMPUS MONTERREY
DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**



**TECNOLÓGICO
DE MONTERREY.**

**Ecuación lineal multivariable como herramienta de control del proceso de
post-condensación sólida continua de poliéster**

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN SISTEMAS DE CALIDAD Y PRODUCTIVIDAD**

POR:

CARMEN PATRICIA MARTÍNEZ MOMPÁZ

MONTERREY, N.L.

MAYO DE 2005

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERÍA**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que el presente proyecto de tesis presentado por la Ing. Carmen Patricia Martínez Mompaz sea aceptado como requisito parcial para obtener el grado académico de:

**Maestro en Ciencias
Especialidad en Sistemas de Calidad y Productividad**

Comité de Tesis:

Dr. Jorge Limón Robles

M.A. Noé García Cantú

I.Q. Gerardo Reyes Mora

Aprobado:

Dr. Federico Viramontes Brown
Director del Programa de Graduados en Ingeniería
Mayo, 2005

Agradecimientos

A mi esposo Juan Antonio por sus palabras de ánimo, su apoyo y paciencia.

A mis Padres Cecilio y Carmen por enseñarme a superarme cada día

A mi asesor el Dr. Jorge Limón por dirigir este proyecto, por su apoyo y sus consejos

Al Ing. Jorge González y al Ing. Juan I. de la Rosa por permitirme realizar este proyecto en la planta.

Al Ing. Noé García y al Ing. Gerardo Reyes por aceptar ser los evaluadores de este proyecto

Resumen

Este proyecto tiene como objetivo principal contribuir al control del proceso de post-condensación continua en estado sólido, el cual es uno de los procesos críticos de la empresa Teijin Akra^a; contribuyendo a su vez al aseguramiento de la calidad del polímero poliéster post-condensado y la productividad del proceso.

Se propone un modelo lineal multivariable para el control de la viscosidad relativa del polímero post-condensado, característica crítica directamente relacionada a la resistencia del hilo industrial.

Este proyecto consta de 4 etapas principales:

- La selección de los datos de viscosidad relativa del polímero post-condensado, así como las condiciones de operación del proceso en períodos de estado estable comprendidos entre el 2001 y el 2004.
- La aplicación del método de componentes principales para la selección de las variables de control del proceso con mayor efecto en la variabilidad de la viscosidad relativa del polímero poliéster.
- La aplicación del método de mínimos cuadrados para establecer la regresión lineal entre dichos parámetros y la variable de respuesta, la viscosidad relativa.
- El uso del método simplex para la optimización de costos de operación de las variables principales.

Como resultado se encontró que con sólo 4 variables de control del proceso de post-condensación continua en estado sólido, se puede predecir la variabilidad de la viscosidad relativa con un error del 10%, quedando como parámetros del modelo los siguientes:

- Viscosidad del polímero amorfo (viscosidad inicial)
- Tiempo de residencia del proceso
- Temperatura de cristalización
- Humedad en la corriente de nitrógeno (medida como punto de rocío)
- Concentración de hidrocarburos en la corriente de nitrógeno

^a Teijin se deslindó de la compañía Teijin Akra, ahora Akra Poliéster S.A. de C.V. en mayo del presente año. Fecha posterior a la realización de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

Índice de Tablas.....	vi
Índice de Figuras.....	vii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.1. ANTECEDENTES.....	5
1.1.2. Acerca del Poliéster.....	5
1.1.3. Mercado de Fibras Sintéticas.....	6
1.1.4. Antecedentes de Teijin Akra.....	7
1.2. ETAPAS DEL PROCESO.....	10
1.2.1. Esterificación.....	10
1.2.2. Policondensación.....	11
1.2.3. Post-Condensación Continua En Estado Sólido.....	12
1.2.4. Principios Generales del Proceso de Post-Condensación Continua Sólida.....	16
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
1.4. OBJETIVO.....	18
1.5. HIPÓTESIS.....	19
1.6. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.....	20
1.7. JUSTIFICACIÓN.....	20
1.8. ALCANCE Y LIMITACIONES.....	24
1.9. CONTENIDO DEL DOCUMENTO.....	25

2. MARCO TEÓRICO	27
2.1. MODELOS EXISTENTES PARA EL PROCESO DE POST-CONDENSACIÓN SÓLIDA CONTINUA	27
2.2. ANÁLISIS MULTIVARIABLE	35
2.2.1. Metodología De Análisis De Componentes Principales.....	35
2.2.2. Regresión Lineal Multivariable por el Método de Mínimos Cuadrados.....	37
2.3. ECUACIÓN DE ARRHENIUS	40
2.4. MÉTODO SIMPLEX PARA OPTIMIZACIÓN LINEAL	42
2.4.1. Principios Básicos de la Programación Lineal.....	42
2.4.2. Método Simplex.....	46
3. METODOLOGÍA PROPUESTA	51
3.1. Método de Investigación.....	51
3.2. Mapa Conceptual de la Metodología.....	52
4. RESULTADOS	53
4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS DATOS SELECCIONADOS.....	53
4.2. MÉTODO DE COMPONENTES PRINCIPALES.....	55
4.3. AJUSTE DE REGRESIÓN LINEAL MULTIVARIABLE MEDIANTE EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS.....	60
4.4. AJUSTE A LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS.....	65
4.5. OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE COSTOS PARA EL CAMBIO DE VISCOSIDAD.....	71
4.5.1. Comparación de Resultados de Minimización y Maximización.....	77
4.5.2. Análisis de Sensibilidad.....	78

5. CONCLUSIONES E INVESTIGACIONES FUTURAS.....	79
5.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	79
5.2. INVESTIGACIONES FUTURAS.....	82
6. MEMORIA DE CÁLCULO DE COSTOS.....	83
7. BIBLIOGRAFÍA.....	86

Índice de Tablas

1-1	Tabla Comparativa entre el DMT y el ATP.....	6
1-2	Productos y Aplicaciones Finales	8
1-3	Consumo de Energía Eléctrica en Proceso Post-condensación Sólida Continua por Etapa.....	23
2-1	Dependencia de Algunas Variables de Operación en cada uno de los Mecanismos de Control.....	28
4-1	Resumen de Variables Consideradas.....	55
4-2	Tabla de Componentes Principales.....	58
4-3	Tabla de Resultados de 1er Ajuste de Regresión Lineal.....	61
4-4	Tabla de Resultados de 2º Ajuste de Regresión Lineal.....	63
4-5	Tabla de Resultados de 3er Ajuste de Regresión Lineal.....	64
4-6	Datos para Ajuste de Ecuación de Arrhenius.....	66
4-7	Datos Seleccionados para Ecuación de Arrhenius.....	70
4-8	Costos por rubro (Diciembre 2004).....	71
4-9	Tabla de Costos utilizada.....	71
4-10	Resultados de Minimización.....	75
4-11	Resultados de Maximización.....	75
4-12	Coeficientes para Obtener el Costo Reducido.....	78
5-1	Propiedades o Características del Polímero Amorfo.....	79

Índice de Figuras

1-1	Cadena de Procesos.....	2
1-2	Etapas de Proceso.....	10
1-3	Post-condensación Continua en Estado Sólido.....	12
1-4	Consumo de Energías Proceso de Polimerización (BPU) y Post-condensación Sólida Continua (PSC).....	22
1-5	Consumo de Energía Eléctrica Proceso de Post-condensación Sólida Continua (calentadores).....	23
4-1	Datos originales, Viscosidad Relativa Polímero Post-condensado.....	54
4-2	Histograma de Residuales, 1er Ajuste de Regresión Lineal.....	62
4-3	Histograma de Residuales, 3er Ajuste de Regresión Lineal.....	64
4-4	Regresión de Ecuación de Arrhenius.....	67
4-5	Diagnóstico de los Residuales del Modelo de Arrhenius.....	68
4-6	Hoja de Cálculo	76

1. INTRODUCCIÓN

La globalización de la economía ha generado un entorno altamente competido en el mercado mundial del poliéster, donde la calidad, el volumen de ventas y la reducción de los costos de producción, son los componentes clave de las empresas para lograr el objetivo de asegurar su permanencia en el mercado.

El mercado del poliéster (polietilentereftalato) está regido por la oferta y demanda mundial, es considerado un *comodity*. Las aplicaciones de este polímero o resina son muy variadas: desde hilos para prendas de vestir, cuerdas de llanta, lonas, mangueras y cuerdas hasta envases y empaques de plástico para alimentos y bebidas; también es utilizado conjuntamente con otras resinas para extruir piezas de plástico para diversas aplicaciones como piezas para equipo técnico y muebles de jardín.

A raíz de la apertura del mercado Chino esta competencia se ha incrementado en gran medida. Los productores de poliéster en China cuentan con mano de obra muy barata y facilidades de inversión para plantas de altas capacidades de producción, lo que abarata el costo de producción y ofrece la ventaja competitiva del mejor precio.

Para productores de menor volumen de producción la estrategia de supervivencia en el mercado de poliéster está compuesta de varios factores críticos: la especialidad del producto, la calidad y la productividad. La especialidad del producto se refiere a orientarse a un mercado de productos especiales donde el margen de ganancia sea alto y la competencia baja.

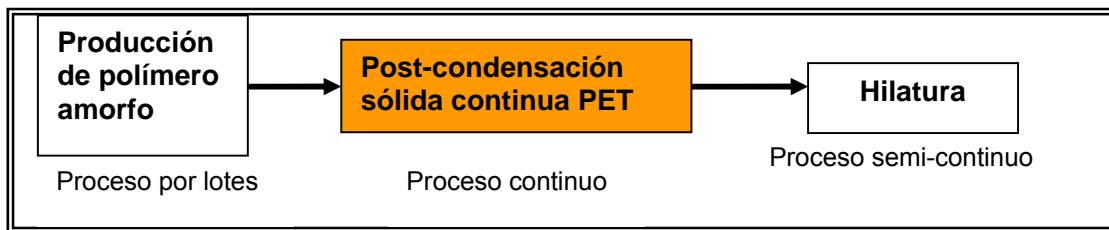
Tal es el caso del mercado de Teijin Akra^a, que participa en el mercado de América del Norte con hilos y fibras industriales de alta resistencia para aplicaciones especiales como cinturones de seguridad, hilo de costura para vestiduras de automóviles, cuerdas y arneses, mangueras y lonas.

^a Teijin se deslindó de la compañía Teijin Akra, ahora Akra Poliéster S.A. de C.V. en mayo del presente año. Fecha posterior a la realización de este proyecto.

Esta investigación pretende contribuir al aseguramiento de la calidad y el incremento de la productividad del proceso de post-condensación sólida continua del polietilentereftalato, polímero comúnmente conocido como poliéster.

Este proceso es crítico en la cadena de valor de los productos de Teijin Akra:

Figura 1-1



El proceso de post-condensación sólida continua consiste en aumentar la viscosidad relativa del polímero poliéster, ya sólido, mediante la aplicación de temperatura. En la siguiente sección se detalla el proceso en cuestión.

El proceso de post-condensación sólida es continuo y con una capacidad actual de 36.7 ton/día, algunas de sus características principales son:

- Es un proceso multivariable, es decir está afectado por varias variables independientes y por co-variables o variables no controlables. Las variables que actualmente se utilizan como variables de control son:
 - Viscosidad del polímero amorfo (viscosidad inicial)
 - Tiempo de residencia del proceso
 - Temperatura de pre-cristalización
 - Temperatura de cristalización
 - Temperatura de post-condensación
 - Flujo y temperatura de nitrógeno

Algunas de las variables de seguimiento, es decir que no se controlan directamente, y que pueden tener un efecto en la viscosidad final son:

- Concentración de oxígeno en la corriente de nitrógeno
- Humedad en la corriente de nitrógeno (medida como punto de rocío)
- Concentración de hidrocarburos en la corriente de nitrógeno

Si se deseara implementar un diseño de experimentos para encontrar las condiciones óptimas de operación, para el proceso de post-condensación sólida continua, se tendrían las siguientes desventajas:

- El tiempo de residencia en el proceso es alto por lo que un cambio en las variables se podría evaluar hasta 42 horas después. Por lo tanto el tiempo de evaluación para cada una de las diferentes combinaciones de niveles de variables sería excesivamente largo.
- Si el cambio realizado afecta de manera negativa a la variable de respuesta, viscosidad final, se afectarían por lo menos 70 toneladas (2 días) de producción.
- Es muy complicado evaluar e interpretar los resultados de la experimentación en varios niveles de las múltiples variables; ya que el proceso es multivariable y además puede estar afectado por otras variables que aún no son identificadas.
- Se tendría que realizar una serie de experimentos para cada cambio de capacidad de producción.

En este caso lo más adecuado es obtener un modelo matemático que permita predecir el efecto de los cambios en las variables de control en la principal propiedad del producto, la viscosidad.

Para que esta herramienta sea de verdadera utilidad, es crítico que dicha ecuación esté apegada lo más posible a la realidad. Para lograrlo se deberán utilizar la mayor cantidad de datos posible tal que puedan representarse los diferentes cambios en cada una de las variables de control.

Actualmente los cambios en las variables de control se hace sin tomar en cuenta los costos de operación ni el efecto de cada una de las variables de control en la viscosidad final.

Este estudio está enfocado en tres objetivos principalmente:

- a) Seleccionar las variables de control críticas que tengan el mayor efecto en la viscosidad del polímero post-condensado o viscosidad final.
- b) Establecer una ecuación que permita predecir el cambio en la viscosidad, propiedad crítica de este producto, en función de las variables de control críticas.

-
-
- c) Desarrollar un modelo de programación matemática que permita minimizar los costos de operación de diferentes niveles de viscosidad. Asegurando que los costos de producción en este proceso, para cumplir con el producto requerido, siempre serán los mínimos.

Se deberá tomar en cuenta que la ecuación lineal multivariable propuesta en este proyecto, sólo se puede aplicar mientras el proceso se encuentre en estado estable.

En la fase de minimización de costos también es crítico definir el sistema de restricciones que en este caso es la región de operabilidad de cada una de las variables de control tal que se asegure que las características del producto final son las requeridas por el proceso de hilatura.

1.1. ANTECEDENTES

1.1.1. *Acerca del Poliéster*

En 1941, los químicos británicos John Rex y James Tennant Dickson patentaron el polietilentereftalato o poliéster basados en las investigaciones realizadas por Wallace Carothers.

W.K. Birtwhistle y C.G. Ritchie crearon para la ICI (Imperial Chemical Industries) la primera fibra sintética de poliéster y la llamaron Terileno en 1941. La 2ª fibra sintética de poliéster fue creada por DuPont y fue llamada Dacron. En 1945 DuPont compró los derechos de la patente de ICI para la fabricación de Terileno e instaló la primera planta en Delaware para la fabricación de Dacron. [1]

Las fibras hechas de poliéster son conocidas como las fibras textiles más baratas e incómodas debido a su aspereza. Desarrollos recientes en la industria textil se han dedicado a mejorar el confort de esta fibra mediante procesos de texturizado. [2]

En los últimos 10 años la aceptación del polímero poliéster ha sido mayor incluso en nuevos mercados tales como los envases de plástico y empaques.

El polímero poliéster puede obtenerse de dos procesos diferentes: mediante la transesterificación del dimetil-tereftalato (DMT) con monoetilenglicol (MEG) o de la esterificación directa de ácido tereftálico (ATP) con monoetilenglicol (MEG).

Anteriormente se prefería la producción de poliéster a partir del DMT dado que esta materia prima, a diferencia del ATP, se disolvía rápidamente y era fácil de purificar.

La desventaja que presenta el DMT es que el sub-producto de la reacción de transesterificación es metanol y la separación de éste así como su almacén y venta representa costos operativos altos en el proceso de producción.

El ATP en cambio, a pesar de ser una materia prima difícil de manejar debido a su alta reactividad y corrosividad, el producto que genera en la reacción de esterificación es

agua. Lo cual disminuye los costos del proceso de esterificación y post-condensación.
[3]

Tabla 1-1 comparativa entre el DMT y el ATP [4]:

Materia prima	ATP	DMT
Consumo por kg. PET	0.87 kg ATP	1.01 kg DMT
	0.5 kg MEG	0.645 kg MEG
Catalizadores	Acetato de antimonio	Acetato de manganeso + trióxido de antimonio
Sub-productos	Agua	Glicol y metanol
Velocidad de policondensación	Alta	Baja

Debido a que Teijin Akra fue establecida en 1960, la línea de producción donde se basa esta investigación cuenta con la tecnología para la producción de poliéster a partir de DMT. Por lo tanto todos sus procesos están adaptados para procesar esta materia prima y no se ha planeado realizar un cambio en las instalaciones y equipo para procesar ATP.

1.1.2. Mercado de Fibras Sintéticas

La producción mundial de fibras sintéticas en 1960 era de 3 millones de toneladas por año y se incrementó a 21 millones de toneladas por año en 1990. Además el número de plantas de producción de fibras sintéticas se incrementó de 196 a 1,300 en 1985. [4]

El abrupto crecimiento en el consumo de las fibras sintéticas fue ocasionado principalmente por :

- El crecimiento de la población mundial de 3,000 millones de personas en 1960 a 5,300 millones de personas en 1990.
- El incremento en la demanda de ropa y productos textiles, de 5 kg/año por persona en 1960 a 8 kg/año por persona en 1990, como promedio de consumo mundial.

-
-
- El incremento de la demanda de las fibras sintéticas en los mercados de decoración y textiles técnicos
 - El limitado espacio para el cultivo de algodón como materia prima para la producción de textiles.

Específicamente el poliéster ha crecido de una producción mundial de 10 mil toneladas al año en 1950 a una producción de 10.209 millones de toneladas al año en 1993. [4]

El mercado de polímero poliéster continuará creciendo a razón de un 5 a un 10 % anual hasta una producción de más de 40 millones de toneladas para el 2007. [5]

1.1.3. Antecedentes de Teijin Akra

Teijin Akra, antes Fibras Químicas, fue fundada en 1963 como parte del grupo Cydsa, posteriormente fue adquirida por el grupo ALFA. Durante los años 70's Fibras Químicas sostuvo una alianza estratégica con Akzo Nobel como tecnólogo. Finalmente Akzo Nobel y Fibras Químicas se separaron y esta última se alió estratégicamente en 1999 con Teijin formando lo que hoy es Teijin Akra.

Teijin fue fundada en 1918 como una empresa de fibras textiles. Actualmente cuenta con diversas divisiones además del de fibras sintéticas textiles e industriales, plásticos y films; farmacéuticos y cuidado de la salud, ingeniería y maquinaria y desarrollo de nuevos productos.

Teijin cuenta con más de 23,000 empleados en más de 98 compañías subsidiarias y 22 compañías afiliadas en Japón y 61 compañías subsidiarias y 21 afiliadas en el extranjero. [6]

ALFA es una empresa mexicana con participación en los mercados de petroquímicos y fibras sintéticas, acero, alimentos refrigerados y congelados, autopartes de aluminio y telecomunicaciones.

A nivel mundial, ALFA es el segundo en la producción de ácido tereftálico (ATP).

En el 2002 ALFA empleaba a 35,883 personas y opera instalaciones productivas en México, Estados Unidos, Canadá, República Checa, Costa Rica y El Salvador. Además, exporta sus productos a más de 45 países. [7]

Teijin Akra es una empresa química cuyos productos principales son los polímeros (pellets o chips) e hilos industriales y textiles de polietilentereftalato. Está dividida en dos unidades estratégicas de negocios: Filamentos textiles de poliéster y Filamentos Industriales y Polímeros poliéster.

El proceso donde se centra esta investigación pertenece a la Unidad de Negocios de Filamentos Industriales y Polímeros.

Los productos realizados en esta Unidad de Negocios son polímeros poliéster e hilos con diferentes propiedades dependiendo de su uso o aplicación final :

Tabla 1-2

Producto Poliéster	Característica distintiva y aplicación
Polímero amorfo textil	Contiene titanio para blanquear el polímero. Se utiliza para aplicaciones donde el teñido es crítico.
Polímero amorfo brillante	No contiene titanio por lo que el color del polímero es transparente, de ahí el nombre de brillante. Éste es utilizado para cristalizarse y post-condensarse para después utilizarse como materia prima en procesos de hilatura de hilos de aplicación industrial. Es decir de alta resistencia o encogimiento controlado.
Polímero post-condensado	Este polímero es derivado del proceso del post-condensación continua en estado sólido del polímero amorfo brillante. Este polímero se utiliza como materia prima del proceso de hilatura industrial, el cual se encuentra en el mismo sitio en Teijin Akra
Hilo industrial de alta resistencia	Hilo cuyo usos finales son cuerdas, arneses, mangueras.
Hilo industrial de bajo encogimiento	Hilo cuya aplicación final es la producción de lonas plastizadas
Hilo industrial de alta resistencia y bajo número de defectos	Ambas características son críticas ya que su uso final es la producción de cinturones de seguridad.

Estos productos se exportan a Estados Unidos, Canadá y América Latina principalmente.

El polímero poliéster amorfo textil es consumido en su mayoría por la Unidad de Negocios de Filamentos de Poliéster Textil, y también por clientes ubicados en Estados Unidos.

Existen dos tipos de polímero amorfo brillante, la diferencia entre ellos es la cantidad de aditivos que lleva cada uno. Un tipo de polímero brillante amorfo es producido principalmente para exportación y el otro es para consumo interno.

El polímero amorfo brillante utilizado como materia prima en los procesos internos, no puede ser utilizado como tal sino que se tiene que aumentar su viscosidad mediante un proceso intermedio llamado post-condensación continua en estado sólido. De este proceso sale con las características requeridas para la fabricación de hilos y filamentos de alta tenacidad.

Las características críticas del polímero para asegurar las propiedades del hilo como producto final son:

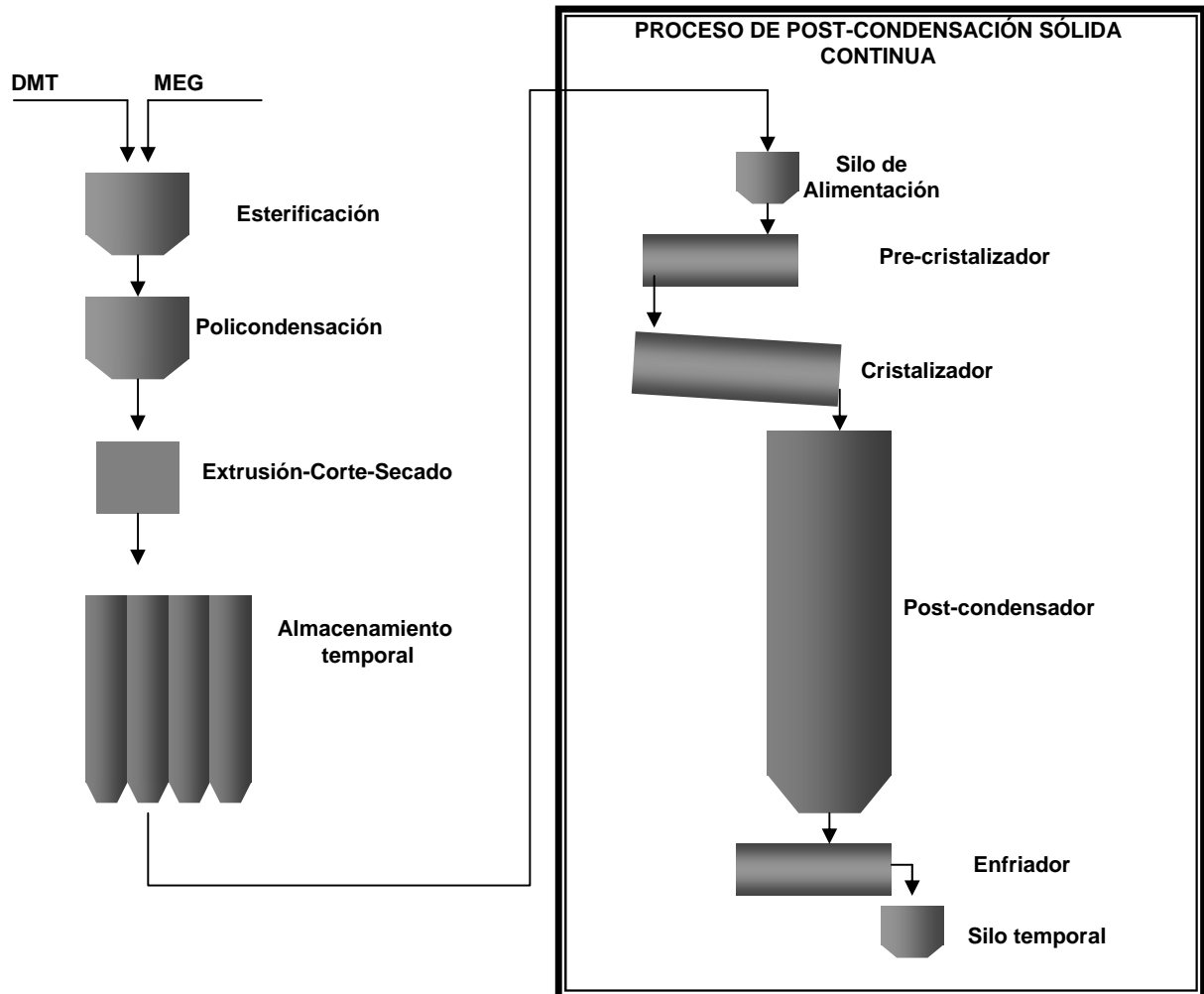
- Viscosidad
- Contenido de aditivos (metales utilizados como catalizadores): manganeso, antimonio y fósforo.
- Contenido de humedad
- Contenido de polvos

El proceso de fabricación del polímero poliéster para el consumo interno consiste en 3 etapas principalmente:

- Esterificación
- Policondensación
- Post-condensación

1.2. ETAPAS DEL PROCESO

Figura 1-2



1.2.1. Esterificación [8]

En este primer proceso se lleva a cabo la reacción de trans-esterificación entre el dimetiltereftalato (DMT) y mono-etilenglicol (MEG).

El proceso es por lotes, se realiza en un tanque de acero inoxidable con agitación continua. Primero se agrega el DMT fundido (a más de 140 °C) y posteriormente el mono-etilenglicol y finalmente se agrega el catalizador de esta reacción para después aumentar la temperatura gradualmente.

En esta etapa del proceso se generan metanol y agua como sub-productos de la reacción, al ir aumentando la temperatura se inicia la evaporación del glicol excedente, entonces se agrega el inhibidor de la reacción y el catalizador para el siguiente proceso, el de policondensación. Una vez que el monómero (bis-2- hidroxietil tereftalato o BHT) alcanza una temperatura alrededor de los 260°C y termina la destilación de glicol se transfiere al reactor de policondensación. Todo el proceso de esterificación se lleva a cabo a presión ambiental.

1.2.2. Policondensación [8]

Este proceso también es por lotes con agitación continua y su temperatura inicial es de 260°C. En este proceso es necesario aplicar presión al vacío para poder extraer los subproductos de la reacción de policondensación y poder completar la polimerización que dará como resultado el poliéster.

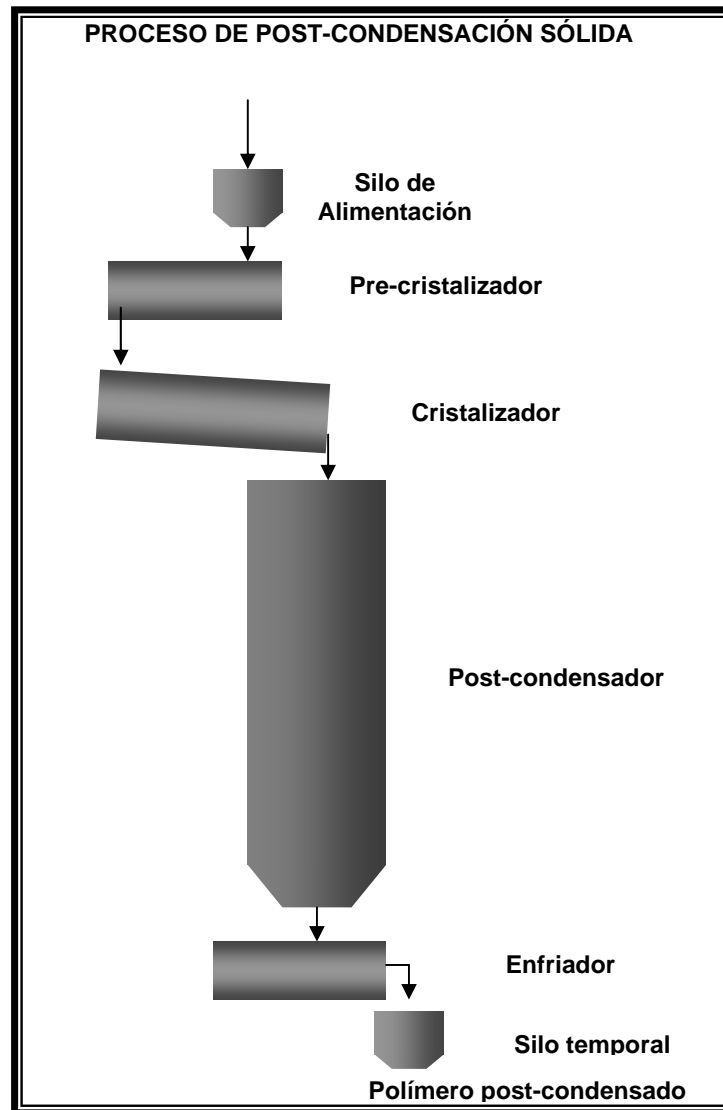
De esta reacción los principales sub-productos son acetaldehído, dietilenglicol, agua y glicol. En este proceso la temperatura también se va a aumentando aunque a una razón de cambio más alta que en la etapa de esterificación. La temperatura final de este proceso es alrededor de los 300°C. Al alcanzar el polímero la viscosidad deseada se detiene el proceso y el calentamiento.

Posteriormente el polímero es extruído, enfriado con agua y cortado para posteriormente ser secado y enviado a un tanque almacén temporal. Una vez que se revisa que las propiedades de corte, color y tamaño de *pellet* se cumplen entonces es enviado a los silos de producto terminado o en proceso para el caso del polímero brillante amorfo de uso interno.

Tanto el proceso de esterificación como el proceso de policondensación tienen una capacidad máxima de producción de 10 lotes por día, y cada lote es de 2.5 toneladas. Para la producción de polímero amorfo brillante de uso interno se requieren 2 líneas de producción para completar el suministro del siguiente proceso, el de post-condensación.

1.2.3. Post-condensación continua en estado sólido [9]

Figura 1-3



A diferencia de los procesos anteriores este proceso es continuo, por lo que es crítico asegurar el equilibrio entre el suministro de polímero de alimentación y el consumo del producto derivado de este proceso.

El proceso de post-condensación continua consiste en las siguientes etapas:

- Pre-cristalización
- Cristalización
- Post-condensador o reactor principal
- Enfriador

El polímero poliéster amorfo es alimentado al sistema mediante transporte neumático desde los silos almacén hasta los silos de alimentación. El sistema cuenta con dos silos de alimentación uno de recepción y purga de aire y otro de alimentación al pre-cristalizador. Es necesario contar con ambos silos, uno después de otro, debido a que el proceso de post-condensación se realiza en ausencia de oxígeno ya que este componente a las temperaturas de operación de este proceso oxida el polímero lo que resulta en la degradación del mismo resultando color amarillo y baja viscosidad en el mismo.

El polímero se alimenta de forma controlada a razón de 1530 kg/hr mediante una válvula rotatoria con velocidad constante.

Pre-cristalización

El polímero chip amorfo pasa a través de un lecho fluidizado el cual tiene dos funciones principales: calentar el polímero por arriba de su temperatura vítrea (80° C) hasta llegar a una temperatura cercana a la temperatura de cristalización (210 °C) y eliminar los polvos que pudiera contener el polímero.

El lecho fluidizado se logra mediante una placa de orificios por la cual atraviesa la corriente de nitrógeno caliente (alrededor de 210° C). La corriente de nitrógeno caliente es perpendicular a la corriente de polímero, de manera que éste “flota” en la corriente de gas tal que se logra una homogeneidad en la temperatura de los chips.

En este sub-proceso el polímero entra a temperatura ambiente y sale del pre-cristalizador a 204° C.

Cristalización

La salida del polímero del pre-cristalizador se conecta a la alimentación del cristalizador mediante una válvula rotatoria con velocidad constante. El cristalizador consiste en un tanque rectangular con chaqueta de calentamiento con aceite térmico como fluido de calentamiento.

Para evitar que el polímero se aglomere y tenga suficiente tiempo de residencia en el cristalizador, el polímero se moviliza lentamente mediante dos flechas rotatorias con alabes las cuales también son calentadas interiormente con aceite térmico. En este proceso también se inyecta un flujo pequeño de nitrógeno para retirar los polvos que pudieran generarse en este proceso.

La temperatura de operación es de 211° C y el polímero a la salida del cristalizador alcanza una temperatura de hasta 214° C. En este sub-proceso se lleva a cabo la mayor parte de la reacción de cristalización, dicha reacción es exotérmica. El cambio significativo en el polímero al terminar la etapa de cristalización, es el reacomodo de sus moléculas.

Post-condensación

El gránulo se transfiere de la salida del cristalizador al post-condensador mediante una válvula rotatoria con velocidad constante.

El post-condensador es un tanque de acero inoxidable que cuenta con un serpentín de calentamiento exterior por donde se bombea el aceite térmico. Este serpentín se utiliza para evitar la pérdida de temperatura durante el largo tiempo de residencia (40 horas aproximadamente).

En la parte final del reactor de post-condensación, específicamente en el cono del reactor, existe un anillo perforado por donde se inyecta nitrógeno a 212 ° C a razón de 680-700 kg/hr.

Este nitrógeno es utilizado para evitar aglomeraciones en el reactor, uniformizar la temperatura de post-condensación transversalmente y arrastrar los sub-productos de la reacción (glicol, acetaldehídos, agua). Esta corriente después de ser utilizada de regenera para ser reusada.

En este sub-proceso es donde se lleva a cabo la reacción principal de post-condensación, cuyo resultado final es el polímero con mayor viscosidad.

Enfriador

Finalmente el polímero con una temperatura de 220° C a la salida del post-condensador se alimenta al enfriador mediante una válvula rotatoria de velocidad variable. Es la velocidad de esta válvula la que regula el nivel del polímero en el post-condensador.

El enfriador es exactamente igual al pre-cristalizador, sólo que en el primero el lecho fluidizado de nitrógeno tiene una temperatura baja, de alrededor de 15° C. En esta etapa del proceso se detiene la reacción de post-condensación y se enfría completamente el polímero. La fluidización con nitrógeno tiene dos propósitos: evitar que se aglomere el polímero ya que a 210° C existe un alto riesgo de que suceda y eliminar los polvos generados durante la etapa de post-condensación.

El polímero frío es transportado a un sistema similar al de alimentación, de dos silos para evitar la despresurización del sistema y a la vez evitar la entrada de oxígeno al proceso.

El polímero obtenido de este proceso se transporta a silos de almacenamiento para suministrarlo al proceso de hilatura.

Esta investigación se centra en el proceso continuo de post-condensación sólida del polímero poliéster ya que como único proceso continuo es difícil mantener la calidad y las propiedades del polímero post-condensado al realizar cambios en las condiciones de operación.

1.2.4. Principios Generales del Proceso de Post-Condensación Sólida [4]

El proceso de post-condensación o polimerización sólida ha sido utilizado extensamente con el objetivo de incrementar el peso molecular del poliéster, es decir incrementar su viscosidad intrínseca, la cual es una característica crítica para la producción de botellas y envases, empaques para comida congelada y aplicaciones industriales tales como cuerda para llantas. Este proceso también es aplicado para otros polímeros tales como nylon 6-6, nylon 6-10 y policarbonatos,

El proceso de post-condensación sólida consiste en polimerizar el chip llevándolo por arriba de su temperatura vítrea, 80 °C , pero por debajo de su temperatura de fusión, 260°C ambas temperaturas referidas para el poliéster. En la práctica se utilizan temperaturas mayores a 200 °C, para asegurar la polimerización o post-condensación, pero menores a 240 °C para evitar aglomeraciones en el reactor por el reblandecimiento del polímero.

Se requiere de un medio de extracción de los sub-productos para que la reacción se lleve a cabo, ya que la reacción de policondensación es reversible. Comúnmente se utiliza un gas inerte para transportar dichos sub-productos, por ejemplo una corriente de nitrógeno o dióxido de carbono; también es posible operar el proceso a presión de vacío, tal como se opera el proceso de policondensación líquida. Es más caro operar al vacío que con una corriente de gas inerte ya que la corriente puede ser purificada y reutilizada mientras que la generación de vacío conlleva altos costos de operación y de equipo.

Los sub-productos generados en este proceso son: acetaldehído, agua y dietilenglicol.

Dado que la reacción de post-condensación se lleva a cabo en estado sólido, es muy lenta. Por lo tanto es crítico retirar los sub-productos a la razón en que estos sean generados para asegurar que la reacción se lleva a cabo con la mayor conversión y en el menor tiempo posible.

Algunas de las variables que afectan el proceso de policondensación sólida son: el tiempo de residencia en el reactor, el flujo de la corriente de gas inerte, la calidad de la corriente de gas inerte, la temperatura de operación, la cristalización del polímero antes de la policondensación y el tamaño de partícula.

En el 2001, más de un tercio de la producción total de polímero poliéster se produce vía el proceso continuo de post-condensación sólida. [9]

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El polímero post-condensado es consumido internamente por la planta de hilatura. En dicha planta se producen los hilos de alta tenacidad, los cuales son utilizados como materia prima para la elaboración de los cinturones de seguridad de automóvil, lonas plastizadas y mangueras.

Debido a los requerimientos de la industria automotriz, se debe asegurar que la calidad del producto final cumpla las especificaciones impuestas por este mercado.

Una de las propiedades críticas de los hilos industriales es la resistencia a la ruptura del hilo, la cual depende proporcionalmente de la viscosidad del polímero. Dado que esta propiedad es clave para el aseguramiento de la resistencia del hilo final, todas las variables de control del proceso de post-condensación son ajustadas para garantizar la viscosidad final requerida.

En algunas ocasiones la viscosidad debe ser aumentada para poder realizar aumentos en la resistencia del hilo que a su vez permitan a estos productos competir favorablemente en mercados más exigentes. La cuestión importante es realizar dichos cambios sin afectar la calidad final del producto tal que cumpla todas las especificaciones del cliente y asegurando que los procesos de hilatura y post-condensación sean hábiles así como asegurando que el costo de operación de este último proceso no aumente significativamente.

En general se requiere de una herramienta que permita decidir cuáles son las variables críticas a cambiar y en qué proporción para lograr el valor de viscosidad deseado en el menor tiempo posible y con el menor costo energético posible.

Las variables que tienen un efecto en el costo son:

- la temperatura de pre-cristalización
- la temperatura de cristalización
- la temperatura de post-condensación
- el tiempo de residencia del proceso
- el flujo de nitrógeno utilizado en el proceso
- la temperatura de enfriamiento de nitrógeno para retirarle la humedad, medida como punto de rocío

El punto importante a desarrollar durante esta investigación es definir: ¿Cuáles son las variables de control que tienen un mayor efecto en la viscosidad así como cuál será el efecto, cuantitativamente, de cada una de estas variables en el costo de operación y finalmente cuál será la combinación óptima de ellas tal que los costos de operación sean mínimos asegurando que se cumplan los requerimientos del cliente?

1.4. OBJETIVO

Dado que el tiempo de residencia en el proceso de post-condensación sólida continua es de 42 horas aproximadamente, se considera poco viable económicamente realizar un diseño de experimentos o cambios de condiciones continuos para la búsqueda óptima de las condiciones de cada variable de operación, ya que se podrían afectar negativamente las propiedades críticas del polímero, afectando a su vez las propiedades del hilo, el producto final.

El objetivo principal de esta investigación es garantizar el control del proceso de post-condensación sólida continua al realizar cambios en la propiedad principal del polímero, la viscosidad. Asegurando que los costos del cambio, en las condiciones de operación del proceso de post-condensación sólida continua, sean los mínimos.

Para cumplir este objetivo es necesario cumplir los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar un modelo matemático que permita evaluar el efecto de las variables de control en la viscosidad del polímero.
- Validar el modelo mediante la comparación de los resultados de la simulación contra los datos reales del proceso.
- Desarrollar una función objetivo para la minimización de los costos de operación.
- Evaluar la función objetivo mediante el método Simplex para la búsqueda del mínimo costo de cambio.

1.5. HIPÓTESIS

Es posible ajustar una ecuación lineal multivariable al proceso de post-condensación sólida continua, que permita predecir al menos un 90% de los datos disponibles (coeficiente múltiple de determinación $R^2=90\%$), con un error residual menor al 10%, el cambio en la viscosidad dados los cambios en las principales variables de control.

Las variables de control son las siguientes:

- Viscosidad del polímero amorfo
- Concentración de grupos carboxilos en el polímero amorfo
- Tiempo de residencia
- Temperatura de cristalización
- Temperatura de policondensación

Es posible adaptar la ecuación lineal multivariable a un modelo matemático cuya función de costos pueda ser optimizada tal que se encuentren los menores costos energéticos para un cambio en la viscosidad relativa.

1.6. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

¿Cuál es el modelo matemático a optimizar tal que se reduzcan los costos de operación sin afectar la calidad y propiedades del polímero post-condensado?

Para contestar esta pregunta es necesario responder las siguientes preguntas de investigación:

¿Cuáles son las variables de operación que afectan las propiedades del polímero post-condensado?

¿Se puede adaptar una ecuación de regresión lineal multivariable para predecir el comportamiento del proceso continuo de post-condensación sólida del poliéster?

¿Cómo impacta el nivel de cada una de las variables de control en el costo de producción?

¿Cuál es la combinación más económica, de dichas variables de control, que permita lograr el cambio en la viscosidad?

¿Cuál será la reducción de costos de operación en el proceso de post-condensación?

¿Existen investigaciones anteriores donde el objetivo sea minimizar los costos de operación de este proceso o alguno similar?

1.7. JUSTIFICACIÓN

La industria automotriz tiene requerimientos muy específicos. Entre ellos, además del cumplimiento en las características de los productos, se encuentran el aseguramiento de la calidad de los mismos y el control de los procesos donde se elaboran. Estos puntos aplican tanto para sus proveedores directos como para sus proveedores indirectos, como es el caso de Teijin Akra.

Lo anterior aunado a la creciente demanda en el mercado de poliéster [27] así como la aparición de nuevas tecnologías de producción de polímeros poliéster [28] que permiten

fabricar grandes cantidades de polímero por unidad de tiempo han obligado a las empresas, como Teijin Akra, a desarrollar estrategias de mejora que les permitan asegurar su posición en el mercado competitivamente.

Las estrategias principales para asegurar la competitividad como proveedor de la industria automotriz son:

- Reducción de costos de producción
- Aseguramiento de la calidad del producto
- Control estadístico de los procesos de producción
- Inventarios mínimos

Este proyecto pretende ser una herramienta para el control de los primeros 3 puntos.

La investigación propuesta tiene como finalidad proporcionar una herramienta práctica que permita:

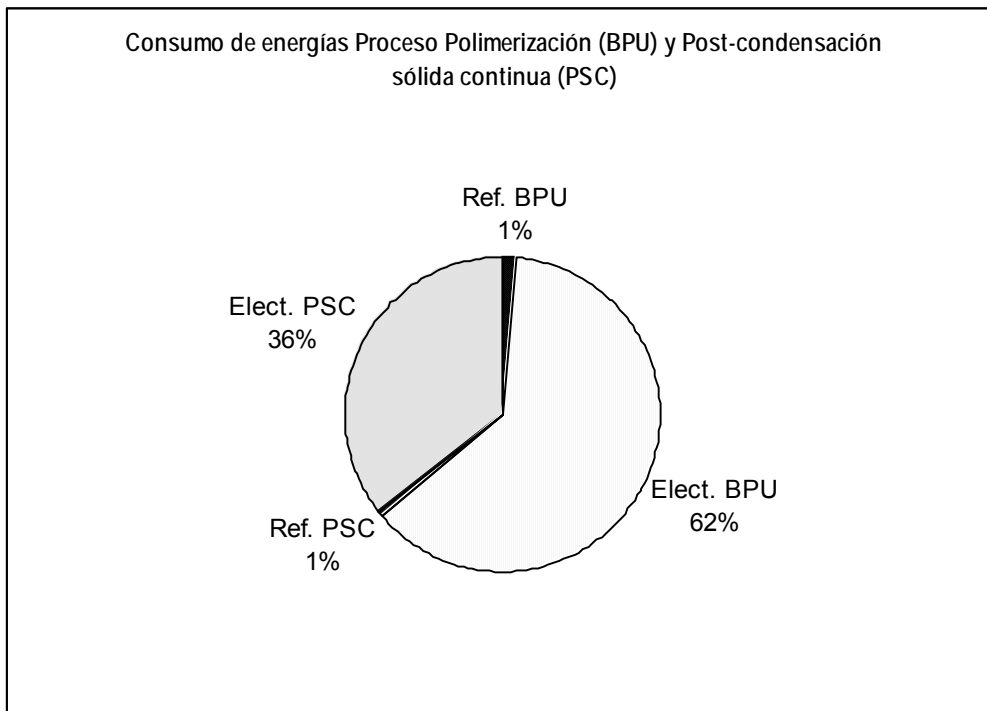
- Realizar pruebas sin afectar la operación real del proceso
- Llevar a cabo la predicción de distintas condiciones de operación de manera rápida tal que se puedan tomar decisiones con base en los resultados en momentos críticos de la operación
- Comparar diferentes escenarios y tomar la decisión en base a costos o calidad del producto final

Con esta herramienta se podrían ahorrar costos en la operación actual del proceso de producción, tal como lo demuestran Ha y Rhee [8] en su investigación sobre las condiciones óptimas de operación de un proceso compuesto de esterificación, policondensación y post-condensación continua líquida, donde varían parámetros de los tres procesos con el objetivo de minimizar los costos de operación totales.

A diferencia de la investigación mencionada, este trabajo se centra solamente en el proceso de post-condensación continua sólida del poliéster y todas las variables de operación de dicho proceso que afectan tanto al producto final como el costo de la operación.

El ahorro en las condiciones de operación se verá reflejado en los costos energéticos de operación, principalmente los costos relacionados con la electricidad y energía de refrigeración para el proceso de post-condensación sólida continua directamente y con un efecto pequeño en el costo de la energía de refrigeración y de electricidad en el proceso de polimerización líquida por lotes (donde se produce el polímero amorfo).

Figura 1-4



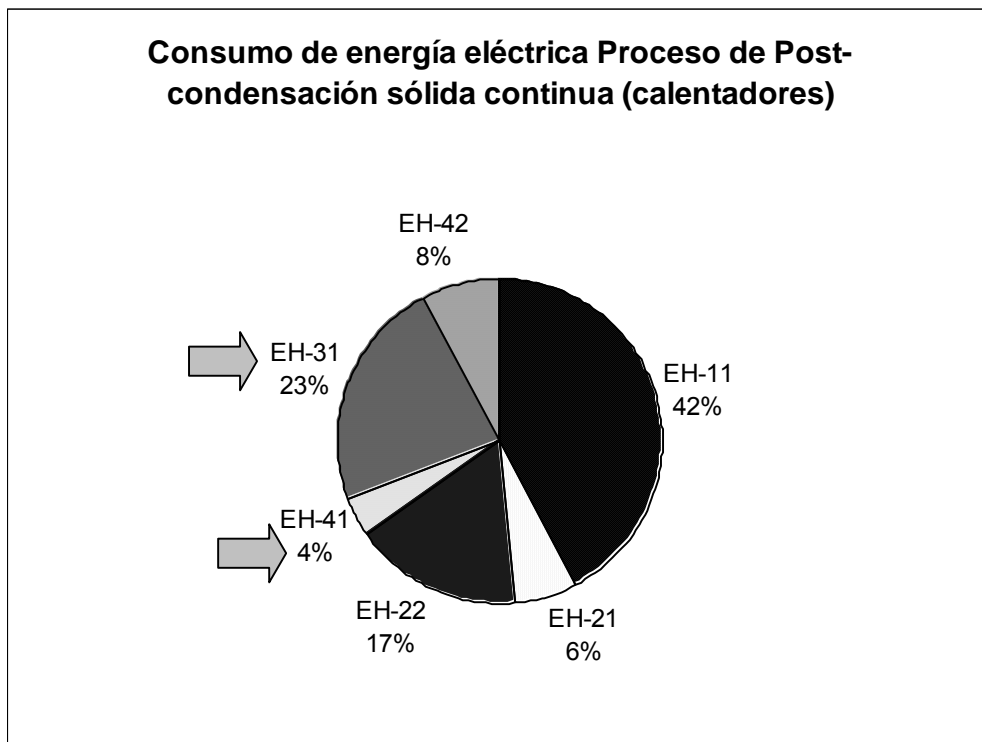
El mayor costo de energía es originado por el del consumo de gas natural para el calentamiento de los procesos de polimerización líquida por lotes, proceso donde se produce el polímero amorfo, sin embargo en la Figura 1-4 no se incluyó ya que este proyecto no afecta en gran medida el consumo de este tipo de energía y para este caso se considera un costo fijo.

La energía eléctrica consumida en el proceso de post-condensación sólida continua está dividida de acuerdo al consumo de cada uno de los calentadores de las diferentes etapas del proceso:

Tabla 1-3

Calentador	Consumo energía eléctrica (kWhr)	Fluido a calentar	Etapas de proceso
EH-11	63.2	Nitrógeno	Pre-cristalización
EH-21	9.5	Nitrógeno	Regeneración de nitrógeno
EH-22	25	Nitrógeno	Regeneración de nitrógeno
EH-31	5.8	Aceite térmico	Cristalización
EH-41	34.8	Nitrógeno	Post-condensación
EH-42	11.6	Aceite térmico	Post-condensación

Figura 1-5



Los consumos de electricidad que se verán optimizados son los de los calentadores EH-31 y EH-22 los cuales afectan los procesos de cristalización y regeneración de nitrógeno respectivamente.

Esta investigación propone un modelo de regresión lineal multivariable utilizando las principales variables de proceso, sus cambios y el efecto de dichos cambios en la variable crítica principal: la viscosidad relativa.

Mediante la integración de la aplicación de la ecuación y el método de optimización se podrán encontrar los parámetros óptimos de operación de tal forma que se minimicen los costos de operación y, en caso de haber un cambio de nivel en la viscosidad, se podrá predecir el tamaño del cambio de cada variable de control tal que el costo sea mínimo. De esta forma se asegurará que se logrará el cambio deseado en la viscosidad con el menor costo posible y, debido a que la optimización de costos incluye las restricciones de operación de cada una de las variables, se asegura que dichos cambios en las variables de control sean factibles.

En general esta integración de regresión-optimización puede ser aplicada a cualquier proceso para la predicción del efecto que tiene cada variable de control en la viscosidad, o como herramienta para asegurar que los costos de operación aumenten lo mínimo posible al realizar un aumento en la viscosidad del polímero.

1.8. ALCANCE Y LIMITACIONES

Esta investigación consiste básicamente en 4 etapas:

- Recopilar la mayor cantidad posible de valores de condiciones de operación y propiedades obtenidas con cada una de estas condiciones. Se deberán ignorar los períodos donde el proceso se encontraba en estado transitorio, es decir sólo se utilizarán los datos recabados en los que el proceso se encontraba en estado estable.
- Realizar un análisis de componentes principales para la selección de las variables de control cuyo efecto es significativo en la viscosidad, la propiedad que esta ecuación pretende predecir.
- Aplicar el método de mínimos cuadrados para ajustar las variables de control seleccionadas en la etapa anterior a una ecuación lineal multivariable, que permita

predecir el efecto que tendrá el cambio de cada una de las variables en la viscosidad del polímero.

En esta misma etapa se desarrolla paralelamente una ecuación de primer orden de reacción para el proceso de post-condensación sólida continua. En este caso la viscosidad sólo depende de la viscosidad inicial, de la temperatura de salida del cristizador y del tiempo de residencia en el reactor. Al final se hace una comparación de las ecuaciones obtenidas.

- Utilizar la ecuación de regresión multivariable obtenida para seleccionar la (s) variable(s) de control a ajustar dado su costo de operación asegurando que se logre el cambio deseado en la viscosidad con el menor costo energético posible.

Este proyecto está enfocado a la aplicación de las herramientas de regresión lineal multivariable y optimización lineal, utilizando los datos recopilados del proceso específico de post-condensación continua sólida de poliéster de la empresa Teijin Akra durante el período enero 2001 y junio 2004.

La ecuación propuesta en esta investigación sólo se puede utilizar durante los períodos estables del proceso de post-condensación sólida continua, ya que no comprende el estado transitorio de dicho proceso.

1.9. CONTENIDO DEL DOCUMENTO

En la sección 2 se desarrolla el marco teórico de los modelos matemáticos existentes para este proceso de los cuales se toma una referencia de las variables que tienen un mayor efecto en la viscosidad; además se presentan la metodología de análisis de componentes principales, la metodología de regresión lineal multivariable por el método de mínimos cuadrados y el método Simplex para la optimización de modelos lineales. Finalmente se desarrollan los principios básicos de la ecuación de Arrhenius para predecir la velocidad de reacción en función de su temperatura.

En la sección 3 se desarrolla brevemente la metodología compuesta a utilizar para la realización de este proyecto.

En la sección 4 implementan y validan las 4 fases de la metodología: la selección de variables críticas mediante el método de componentes principales, realizando la revisión de las variables que tienen un mayor efecto en la viscosidad (la variable de respuesta) y detecta la colineridad entre ellas, es decir busca que sean independientes entre sí; posteriormente se utiliza la metodología de mínimos cuadrados para aproximar la variable de respuesta a una relación lineal de las variables definidas por el método anterior; en esta misma sección se ajustan los datos a la ecuación de Arrhenius y se comparan ambas ecuaciones y finalmente se aplica el método Simplex como metodología para la búsqueda del mínimo costo de cambio de variables aplicada a la ecuación lineal multivariable encontrada.

Finalmente en la sección 5 se presentan las conclusiones y una lista de posibles temas de investigación posterior a este proyecto.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. MODELOS EXISTENTES PARA EL PROCESO DE POST-CONDENSACIÓN SÓLIDA CONTINUA

La palabra modelo proviene del latín *modus*, la que significa una medición. Usado como sustantivo modelo significa “una pequeña representación de un objeto planeado o existente”. [10]

Un modelo “es un sistema físico o matemático, que bajo ciertas condiciones específicas, su comportamiento es utilizado para comprender un sistema físico, biológico o social contra el cual es análogo en cierta forma” [11]

Un modelo permite realizar una representación de la realidad, un modelo de proceso es un conjunto de ecuaciones que nos permite predecir el comportamiento de un sistema de procesos químicos. [12]

En el proceso de post-condensación sólida continua, de ahora en adelante PCSC, se llevan a cabo dos tipos de fenómenos:

- La reacción de polimerización que está compuesta de un grupo de reacciones químicas:
 - las reacciones principales: esterificación, trans-esterificación ambas son reversibles
 - las reacciones secundarias: degradación del polímero mediante la formación de aldehído, formación de dietilenglicol y formación de grupos vinilos
- La transferencia de masa de los sub-productos generados, tales como etilenglicol, acetaldehído y agua, de los chips de poliéster, comúnmente llamada difusión.

Un tema de discusión de investigaciones pasadas ha sido definir cuál es el paso dominante del proceso PCSC: las reacciones de polimerización o la transferencia de masa.

Algunos autores como Chen [13] y Chang [14] consideran en el modelo sólo la transferencia de masa mientras que otros autores como Ravindranatah y Mashelkar [16]

estudian los 3 casos posibles: el modelo donde las reacciones de polimerización son las que dominan en el proceso PCSC, el modelo donde el paso dominante es la transferencia de masa y otro más donde ambos son considerados.

En los modelos propuestos por Ravindranatah y Mashelkar [16] se consideran variables de operación tales como el tamaño y la forma del chip de poliéster para el cálculo de la difusión de los sub-productos; otras variables de operación consideradas son la temperatura del proceso y la cantidad de catalizador que contenga el polímero alimentado al proceso. En su modelo no se incluyen las reacciones secundarias y tampoco incluye el efecto de la cristalización del polímero de entrada.

En los resultados de sus investigaciones mencionan que a mayor temperatura de operación mayor velocidad de reacción y mayor grado de polimerización lo que da como resultante mayor viscosidad en el polímero final. Sin embargo la temperatura de operación no debe ser muy cercana o mayor a la temperatura de fundición del polímero ya que se incrementa el riesgo de aglomeramiento por ablandamiento del chip.

Los modelos propuestos por Ravindranatah y Mashelkar [16] presentan el siguiente resumen para cada uno de los casos mencionados:

Tabla 2-1 Dependencia de algunas variables de operación en cada uno de los mecanismos de control

Número	Mecanismo de control	Tamaño de partícula	Temperatura	Concentración de catalizador
1	Velocidad de reacción de polimerización	No afecta	Sí afecta	Sí afecta
2	Difusión, transferencia másica de los sub-productos desde la partícula del polímero	Sí afecta (fuertemente)	Sí afecta	No afecta
3	Difusión y reacción	Sí afecta (débilmente)	Sí afecta	Sí afecta

Ravindranatah y Mashelkar [15] realizaron sus investigaciones en un reactor por lotes, con agitación; condiciones de operación muy diferentes a las de Teijin-Akra, reactor continuo sin agitación.

Sin embargo estos autores sentaron las bases de la modelación del PCSC y la mayoría de los autores contemporáneos basan sus investigaciones en los resultados obtenidos en ellas.

Frederick Mallon y Harmon Ray [17] presentan la modelación de PCSC en dos etapas, la modelación desde la partícula y la modelación y diseño del reactor.

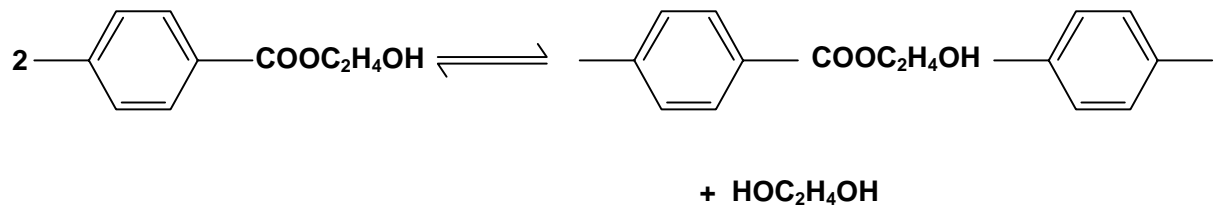
En sus modelos, estos autores, consideran las reacciones de cristalización, polimerización, las reacciones secundarias así como la difusión de los sub-productos, el efecto de la temperatura, y el tamaño y forma del chip.

El modelo propuesto para la reacción llevada a cabo a nivel partícula considera las suposiciones siguientes:

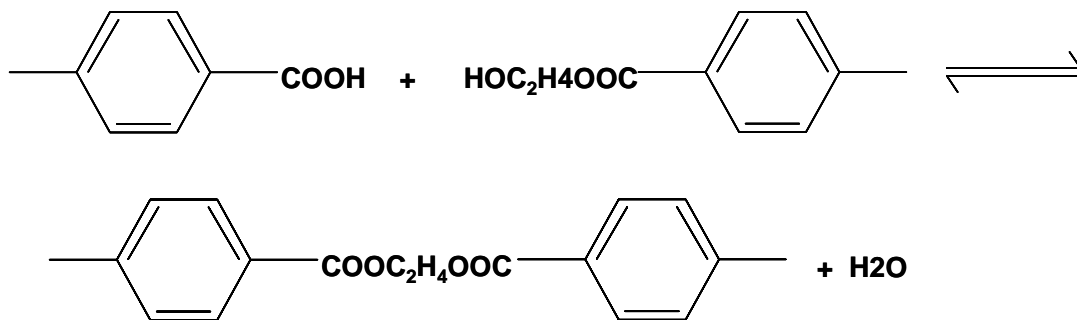
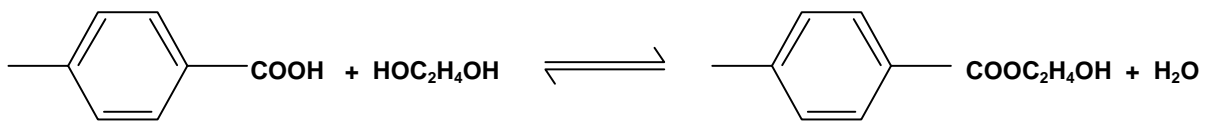
- Sólo reacciona la parte de la partícula que no esté cristalizada, es decir la parte amorfa
- Por lo tanto la difusión de los sub-productos liberados en las reacciones sólo provienen de la parte no cristalizada del polímero
- Las reacciones consideradas tanto de polimerización como reacciones secundarias son las mismas que las que ocurren en la fase de policondensación líquida (ver el punto 2.3.2)
- El volumen de la molécula no cambia a pesar de la difusión de los sub-productos

Reacciones principales (reversibles)

Reacción de trans-esterificación:

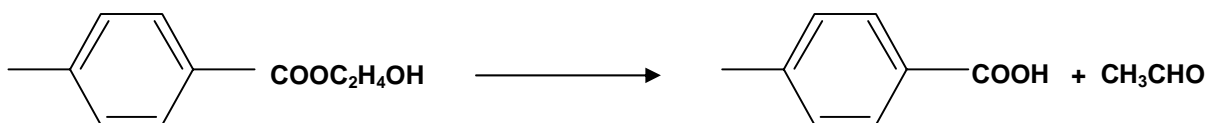


Reacción de esterificación:

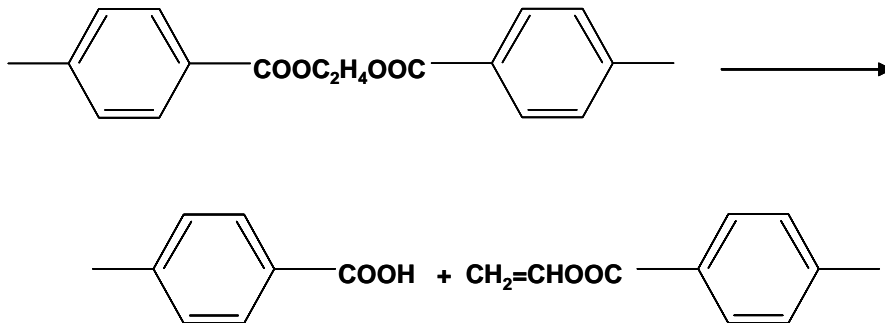


Reacciones secundarias

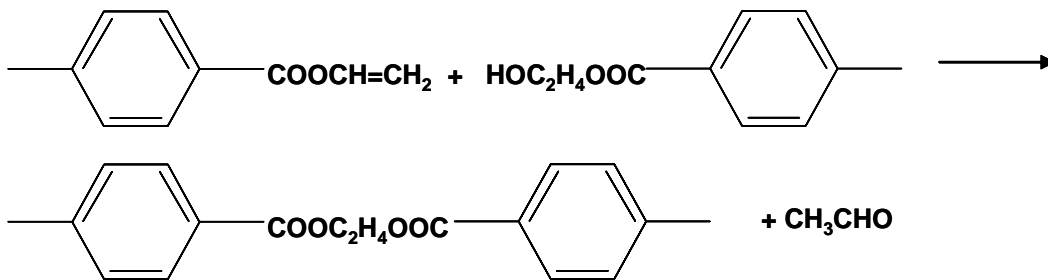
Reacción de formación de acetaldehídos por degradación térmica:



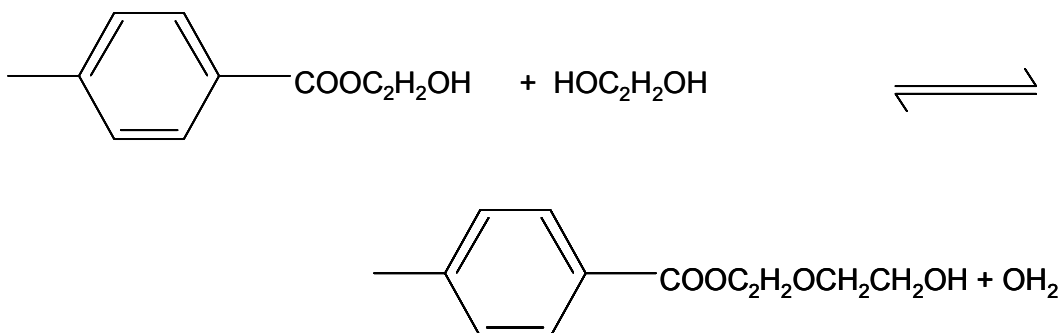
Reacción de formación de grupos carboxilo y grupos vinilo por la degradación de los grupos diester:



Reacción de trans-esterificación de los grupos vinilo cuyo sub-producto es acetaldehído:



Reacción de eterificación de los grupos terminales de MEG con MEG libre para formar DEG y agua



En la segunda parte de su investigación, Mallon y Ray [18], estudian y comparan diferentes tipos de reactores para llevar a cabo el proceso de PCSC:

- Lecho móvil, el cual es un proceso continuo ya que continuamente se está alimentando y vaciando el reactor tal que se mantenga un lecho o cama de polímero dentro de él durante cierto tiempo suficiente para lograr el grado de polimerización o viscosidad requeridas. Se le inyecta una corriente de gas inerte continua sólo para arrastrar los sub-productos generados en la reacción.

Este tipo de reactores son verticales y el tiempo de residencia promedio del polímero dentro del reactor es de 20 horas.

El lecho móvil presenta algunas desventajas tales como un flujo no igual del polímero dentro del reactor lo que da como resultado que no todas las partículas de polímero tengan el mismo tiempo de residencia y por lo tanto no logren la misma viscosidad; el flujo no laminar del gas de purgado lo que da como resultante que el polímero no tenga la misma velocidad de reacción y por lo tanto no tenga la misma viscosidad de salida y otro problema que se presenta es la distribución de la temperatura radialmente, es decir la temperatura dentro del reactor no es la misma en el centro que en las orillas del mismo, esto afecta la velocidad de difusión y por lo tanto también afecta la viscosidad del polímero de salida.

- Lecho fluidizado, este reactor consiste en alimentar un lote de polímero al tanque y mantenerlo en una cama o lecho horizontal tal que sea posible alimentar una corriente de gas inerte verticalmente de abajo hacia arriba pasando a través del lecho de polímero. El polímero se mantiene de esta forma hasta que alcanza la viscosidad requerida, posteriormente se enfría, se vacía el reactor y se alimenta un nuevo lote.

En este tipo de reactores se evita el problema del perfil de temperatura disperejo y el del diferente tiempo de residencia en el reactor de lecho móvil.

En este caso las principales desventajas que se presentan son un flujo considerable de gas inerte, hasta 100 veces más que en el lecho móvil para una misma cantidad

de polímero, y su respectivo proceso de purificación para poder ser utilizado nuevamente por lo que se incurre en altos costos de operación.

- Lecho agitado, es muy parecido al lecho fluidizado pero en lugar de inyección de gas inerte se realiza agitación mecánica mediante un agitador con alabes. En este caso se asegura un perfil de temperaturas homogéneo, un tiempo de residencia homogéneo y se requiere de una menor cantidad de gas inerte que en un lecho fluidizado, sin embargo los costos de operación se elevan por la energía consumida por el agitador durante largos tiempos de residencia (20 hrs) y grandes cantidades de polímero.

En esta investigación Mallon y Ray, además de presentar las cualidades y defectos de cada tipo de reactor, presentan un modelo matemático para el diseño del mismo que incluye el modelo presentado en la primera parte de sus investigaciones.

En este modelo toma en cuenta,

- Variables de operación:
 - temperatura de post-condensación,
 - tiempo de residencia,
 - alimentación del polímero (viscosidad inicial y razón de alimentación),
 - flujo de gas inerte,
 - forma de las partículas,
- Cristalización
- Velocidad de difusión de los subproductos
- Cinética de las reacciones de policondensación, formación de acetaldehído, esterificación, formación de dietilenglicol, y formación de grupos vinilo;
- Balance de energía

Los modelos presentados por Mallon y Ray [17] y [18] son de los más completos encontrados en investigaciones previas.

Un modelo basado tanto en los estudios de Ravindranatah y Mashelkar [15] y [16] como en los resultados obtenidos por Mallon y Ray [17] y [18], es el propuesto por Wang y Deng [19]. Estos investigadores presentan un modelo que comprende además

de las ecuaciones incluidas en el modelo de Mallon y Ray el efecto del catalizador, aunque ellos mismos consideran que no se causan serios errores en la modelación si este parámetro no es considerado.

Todos los modelos resumidos hasta ahora parten de polímero amorfo brillante base ATP y no DMT y la principal diferencia es que la velocidad de reacción de la post-condensación sólida del poliéster base dimetil-tereftalato (DMT) es más lenta que la del poliéster base ácido tereftálico. [20]

Además el poliéster base DMT produce mayores cantidades de hidrocarburos como sub-producto de la reacción de policondensación sólida que el poliéster base ATP.

2.2. ANÁLISIS MULTIVARIABLE

2.2.1. Análisis de Componentes Principales [28]

El método de componentes principales es una técnica descriptiva de la relación entre las variables de predicción y la variable de respuesta.

La aplicación del análisis de componentes principales en este proyecto tiene dos objetivos: minimizar el número de variables de control (independientes) que predicen la variable de respuesta y evitar que las variables de control seleccionadas presenten colinearidad.

El término colinearidad es utilizado para indicar la existencia de correlación lineal entre las variables de control. Si dos variables tienen una relación lineal entre sí, resulta redundante utilizar ambas en la ecuación multivariante, además de que presenta problemas al tratar de obtener el modelo de regresión multivariante ya que en particular:

- No es posible obtener la inversa de la matriz $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ (ver sección 4.2.2 para mayor detalle).
- Puede ocasionar errores en la estimación de los coeficientes, lo que daría como resultado grandes errores residuales al aplicar la ecuación.

El análisis de componentes principales consta de los siguientes pasos:

- 1) Cálculo de las medias, varianzas y covarianzas de los datos para cada una de las variables de control.

Para dos componentes la matriz de covarianza es la siguiente:

$$S = \begin{bmatrix} s_1^2 & s_{12} \\ s_{12} & s_2^2 \end{bmatrix}$$

donde s_i^2 es la varianza. La covarianza es:

$$s_{ij} = \frac{n \sum x_{ik} x_{jk} - \sum x_{ik} \sum x_{jk}}{[n(n-1)]}$$

Donde x_i representa los valores de la variable i , y el coeficiente k va desde 1 hasta n observaciones de cada una de las variables de control.

Si la covarianza no es 0, entonces quiere decir que existe una relación lineal entre estas variables y la fuerza de dicha relación se representa por el coeficiente de correlación lineal: $r_{ij} = s_{ij} / (s_i s_j)$

2) La matriz de covarianza simétrica es reducida a una matriz diagonal L mediante la pre-multiplicación y post-multiplicación de una matriz ortonormal U :

$$U'SU = L$$

Los elementos de la matriz diagonal L son llamados raíces características, raíces latentes o eigenvalores de S . Las columnas de la matriz U son llamados vectores característicos o eigenvectores.

Las raíces características o eigenvalores son obtenidos de la siguiente ecuación:

$|S - lI| = 0$ llamada ecuación característica. Donde I es la matriz identidad y de donde es obtenida l

3) Los vectores característicos se obtienen de las siguientes ecuaciones:

$$[S - lI]t_i = 0$$

y

$$u_i = \frac{t_i}{\sqrt{t_i t_i}}$$

$$U = [u_1 | u_2]$$

Para finalmente calcular $U'SU = L$

4) Posteriormente las variables x_i y x_j posiblemente correlacionadas entre si son convertidas en nuevas variables no correlacionadas z_i, z_j calculados de la siguiente forma:

$$z = U'[x - \bar{x}]$$

A las variables transformadas se les llama componentes principales de x .

El *i*ésimo componente principal es:

$$z_i = u_i [x - \bar{x}] \text{ y tendrá media = 0 y varianza igual a } l_i$$

a estos componentes individuales también se les llama rangos.

- 5) Para encontrar el primer componente principal se busca el que tenga una mayor varianza (l_i) lo cual significa que tiene una mayor contribución en la variabilidad que los demás componentes.

En la sección 4.3 se presentarán los resultados de la aplicación de esta metodología.

2.2.2. Regresión Lineal Multivariable por el Método de Mínimos Cuadrados [22]

El objetivo de la aplicación de mínimos cuadrados es encontrar la ecuación de regresión:

$$Y = \alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

$$\hat{Y} = a + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k$$

donde a y b hacen que la desviación entre la línea predicha y los datos sea mínima. Tal que se requiere encontrar los valores de a y b para los cuales:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i) = \frac{1}{n} (Y_i - a - bX_i) \text{ donde } \hat{Y} = a + bX \text{ es un mínimo y}$$

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i) \text{ es minimizada.}$$

Para encontrar a , b_1 y b_2 se requiere resolver las 3 ecuaciones normales siguientes:

$$\sum Y = na + b_1 \sum X_1 + b_2 \sum X_2$$

$$\sum X_1 Y = a \sum X_1 + b_1 \sum X_1^2 + b_2 \sum X_1 X_2$$

$$\sum X_2 Y = a \sum X_2 + b_1 \sum X_1 X_2 + b_2 \sum X_2^2$$

Se resuelven mediante

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y$$

donde

$$\hat{\beta} = \begin{bmatrix} a \\ b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ b_k \end{bmatrix}$$

$$X = \begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{21} \\ 1 & X_{12} & X_{22} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & X_{1n} & X_{2n} \end{bmatrix}$$

$$X'X = \begin{bmatrix} n & \sum X_1 & \sum X_2 & \sum X_k \\ \sum X_1^2 & \sum X_1 X_2 & \sum X_1 X_k \\ \sum X_2^2 & \sum X_2 X_k \\ \sum X_k^2 \end{bmatrix}$$

$$X'y = \begin{bmatrix} \sum Y \\ \sum X_1 Y \\ \sum X_2 Y \end{bmatrix}$$

$$y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_n \end{bmatrix}$$

Debido a que lo que se desea minimizar es la “distancia” entre el valor real y el calculado entonces se requiere utilizar el valor absoluto de la ecuación mencionada arriba.

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - \hat{Y}_i| = \frac{1}{n} |Y_i - a - bX_i|$$

Pero al aplicar esta ecuación tal cual se tienen problemas para alcanzar el mínimo al utilizar valores absolutos. Por lo que para simplificar el procedimiento de minimización se utiliza mejor la siguiente ecuación:

$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \frac{1}{n} (Y_i - a - bX_i)^2$ al elevar al cuadrado las desviaciones se eliminan la dirección de las diferencias, ya que el cuadrado de cualquier número real es 0 o positivo.

Ahora el criterio de ajuste es la mejor línea donde las desviaciones $(Y_i - \hat{Y}_i)^2$ sean en promedio las mínimas.

2.3. ECUACIÓN DE ARRHENIUS [24]

Arrhenius, químico suizo, fue quien sugirió por primera vez que la dependencia entre la velocidad de reacción y la temperatura se podría correlacionar mediante una ecuación del tipo:

$$k(T) = Ae^{-E/RT}$$

Donde :

k es la constante de la velocidad de reacción

A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia

E es la energía de activación (J/mol o cal/mol)

R es la constante de gas = 8.314 J/mol·K = 1.987 cal/ mol·°K

T es la temperatura absoluta, °K

La energía de activación E es la mínima energía que las moléculas deben contener para poder reaccionar. Y es determinada experimentalmente llevando a cabo la reacción a diferentes temperaturas.

Entre mayor sea la energía de activación mayor es la sensibilidad de la velocidad de la reacción a la temperatura. Los valores típicos de E van desde 20 kJ/mol·°K a 150 kJ/mol·°K, valores mayores a 150 kJ/mol·°K indican una reacción fuertemente dependiente de la temperatura. [23]

El procedimiento para el cálculo de la energía de activación es el siguiente:

- Calcular las diferentes constantes de velocidad de reacción k, para cada una de las diferentes temperaturas a las que haya operado el proceso
- Graficar en escala semi-logarítmica (escala logarítmica sólo en el eje de las y) la velocidad de reacción vs 1/T (K⁻¹)
Que es equivalente a obtener $\ln k = A + E/(RT)$

De donde se saca la pendiente de la recta la cual equivale a E/R y posteriormente se multiplica por R para obtener E . La A es la constante de la ecuación y es llamado factor de frecuencia.

Finalmente el valor de velocidad de reacción se utiliza para calcular el cambio global de la reacción en el tiempo total de la misma:

$$\Delta \text{Viscosidad} = k * \text{Tiempo total de residencia}$$

En este proyecto se asume una ecuación de primer orden debido a que el rango en el que se ha operado el tiempo de residencia es muy cerrado (38 a 42 horas) y la viscosidad aumenta casi linealmente con el tiempo para el rango de temperatura de operación disponible: 212 a 215 °C.

Sin embargo esta ecuación no permite predecir los cambios de viscosidad en tiempos de residencia mayores e incluso no predice correctamente valores menores al rango mencionado. Para esto existen modelos no lineales que suponen un orden de reacción de 0.5 con respecto al tiempo. Esto es que la velocidad de reacción es alta para tiempos menores y va disminuyendo al aumentar el tiempo de reacción.

[20]

2.4. MÉTODO SIMPLEX PARA OPTIMIZACIÓN LINEAL [25], [26]

2.4.1. Principios Básicos de la Programación Lineal

Forma canónica de un problema lineal

Se le llama así a la representación de un problema en la que todas las variables son no negativas y las restricciones son de \leq cuando el objetivo es maximizar o de \geq cuando el objetivo es minimizar. Por lo tanto, un problema de maximizar en forma canónica tiene la estructura siguiente:

$$(\text{Min } z) \text{ o } \max z = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n$$

Sujeto a :

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2$$

$$a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + \dots + a_{3n}x_n = b_3$$

...

...

$$a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n = b_m$$

$$x_i \geq 0 \text{ con } (i= 1,2,\dots n)$$

Es conveniente escribir el problema en forma matricial, para lo cual llamamos $A = (a_{ij})$,

$$\bar{b} = (b_i),$$

$\bar{c} = (c_j)$, con lo que la expresión anterior se reduce a

$$\text{Max. } \bar{c}^t \bar{x}$$

$$\text{s.a. } A \bar{x} \leq \bar{b}$$

$$\bar{x} \geq \bar{0}$$

La matriz A se llama *matriz técnica* del problema y contiene las restricciones del mismo. El vector \bar{c} es el vector de coeficientes de la función objetivo y \bar{b} es el vector de términos independientes.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

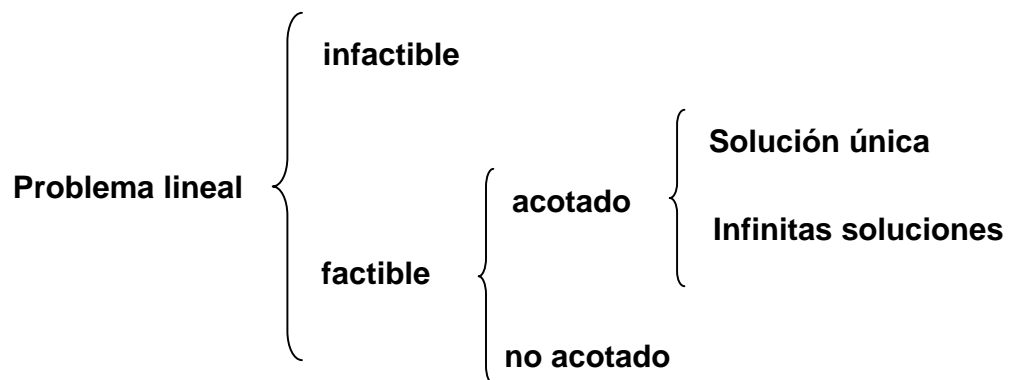
Y

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_m \end{pmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_m \end{pmatrix}$$

Forma estándar de un problema lineal Un problema lineal está en *forma estándar* si todas sus variables son no negativas y todas sus restricciones son de igualdad. La forma estándar se de un problema cuya función objetivo se desea maximizar se puede representar matricialmente como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Max. } & \bar{c}^t \bar{x} \\ \text{s.a. } & A \bar{x} = \bar{b} \\ & \bar{x} \geq \bar{0} \end{aligned}$$

Las posibilidades sobre la existencia de óptimos en un problema lineal son las siguientes:



Algunas observaciones sobre el conjunto de soluciones y óptimos de los problemas lineales son:

- El conjunto de oportunidades de un problema lineal es convexo.
- El conjunto de oportunidades no es necesariamente acotado. Cuando está acotado es lo que se llama un poliedro .
- Aunque un problema lineal sea factible, puede no tener solución óptima
- Los óptimos de un problema lineal (en caso de existir) son globales.
- Las soluciones óptimas de un problema lineal (en caso de existir) son siempre soluciones de frontera, nunca interiores, y al menos una se alcanza siempre en un vértice del conjunto de oportunidades.

Soluciones factibles básicas

Definición. Consideremos un problema lineal en forma estándar con n variables y m restricciones (sin contar las condiciones de no negatividad), es decir,

$$\begin{aligned} \text{Max. } & \bar{c}^t \bar{x} \\ \text{s.a. } & A \bar{x} = \bar{b} \\ & \bar{x} \geq \bar{0} \end{aligned}$$

Una *solución básica* del problema es una solución $\bar{x} \in \mathbb{R}^n$ que cumpla las tres condiciones siguientes:

1. Satisface las restricciones $A \bar{x} = \bar{b}$
2. Tiene $n - m$ componentes nulas, a las que llamaremos variables no básicas de la solución. Las variables restantes (nulas o no) son las variables básicas.
3. La sub-matriz de A formada por las columnas asociadas a las variables básicas (llamada matriz básica de la solución) tiene determinante no nulo y es cuadrada.

Sea \bar{x}_B al vector de variables básicas de una solución básica dada, mientras que \bar{x}_N denotará el vector de variables no básicas.

Para expresar estas descomposiciones escribiremos $\bar{x} = (\bar{x}_B, \bar{x}_N)$, $A = (B, N)$, $\bar{c} = (\bar{c}_B, \bar{c}_N)$, etc.

La solución básica puede no ser una solución factible, cuando es factible se le llama una solución básica factible.

Las soluciones factibles de un problema pueden ser infinitas, pero sólo un número finito de soluciones son soluciones factibles básicas. Por lo que si el problema es acotado, para encontrar el óptimo se debe buscar la solución factible básica donde el valor de la función objetivo sea mayor o menor.

Normalmente calcular todas las soluciones factibles básicas es muy tardado, por lo que se utilizan métodos de búsqueda del óptimo en problemas lineales como el Simplex.

2.4.2. Método Simplex

El método Simplex simplifica el proceso de búsqueda del óptimo ya que permite definir si el problema es acotado o no, y si tiene soluciones infinitas o no.

En general el método Simplex consiste en partir de un vértice o solución factible básica e ir cambiando sucesivamente de una solución adyacente a otra, de modo que el valor de la función objetivo evaluada en dicho punto siempre sea mejor o al menos no empeore. El método termina cuando ya no se puede cambiar a otra solución básica factible sin que la función empeore. Lo cual indica que se ha encontrado un óptimo que es un extremo de una arista infinita donde la función objetivo mejora indefinidamente y el problema es no acotado.

Las principales ventajas del método Simplex son:

1. No es necesario calcular todas las soluciones factibles básicas, sino sólo recorrer algunas de ellas por un camino que, en general, lleva con bastante rapidez a la solución óptima.
2. Una vez calculada una solución factible básica, el método simplex nos permite calcular otra adyacente mediante operaciones sencillas, sin necesidad de volver a calcular determinantes o matrices inversas.

Teorema Dos soluciones factibles básicas son adyacentes si y sólo si se diferencian únicamente en una variable básica, es decir, si hay una única variable que es básica para una y no para la otra (y, por consiguiente, hay una variable no básica para una que es básica para la otra).

Considerando un problema lineal en la forma estándar:

$$\text{Max. } \bar{c}^t \bar{x}$$

$$\text{s.a. } A \bar{x} = \bar{b}$$

$$\bar{x} \geq \bar{0}$$

y considerando una solución factible básica $\bar{x} = (\bar{x}_B, \bar{x}_N)$ y siendo $\bar{x}_B = B^{-1} \bar{b}$ y $\bar{x}_N = \bar{0}$

El valor de la función objetivo evaluada en \bar{x} es:

$$\bar{z} = \bar{c}^t \bar{x} = \bar{c}_B^t \bar{x}_B = \bar{c}_B^t B^{-1} \bar{b}$$

La tabla de simplex a la solución es la siguiente:

	$C_1 \dots \dots \dots C_n$					
	$X_1 \dots \dots \dots X_n$					
$\bar{c}_B \quad \bar{x}_B$	<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="padding: 5px;">$Y = B^{-1}A$</td> <td style="padding: 5px;">$\bar{x}_B = B^{-1}\bar{b}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$\bar{z} = \bar{c}_B Y$</td> <td rowspan="2" style="padding: 5px;">$\bar{c}_B B^{-1} \bar{b}$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$\bar{w} = \bar{c} - \bar{z}$</td> </tr> </table>	$Y = B^{-1}A$	$\bar{x}_B = B^{-1}\bar{b}$	$\bar{z} = \bar{c}_B Y$	$\bar{c}_B B^{-1} \bar{b}$	$\bar{w} = \bar{c} - \bar{z}$
$Y = B^{-1}A$	$\bar{x}_B = B^{-1}\bar{b}$					
$\bar{z} = \bar{c}_B Y$	$\bar{c}_B B^{-1} \bar{b}$					
$\bar{w} = \bar{c} - \bar{z}$						

\bar{x}_B de la izquierda representa los nombres de las variables, mientras que $\bar{x}_B = B^{-1}\bar{b}$ representa los valores de las variables básicas.

Para el cálculo de los componentes w_i del vector \bar{w} la expresión explícita es

$$w_i = c_i - \bar{c}_B B^{-1} A$$

Interpretación de la tabla de Simplex

Los coeficientes de la función objetivo c_j

La función objetivo es $z = c_1 x_1 + \dots + c_n x_n$, luego

$$c_j = \frac{\partial z}{\partial x_j}$$

Por consiguiente, c_j es el incremento que experimenta la función objetivo z por cada unidad que aumenta la variable x_j (suponiendo que las demás variables permanecen constantes).

Coefficientes de la matriz Y

$$-y_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial x_j}$$

es decir, $-y_{ij}$ es el incremento que experimenta la variable básica x_i por cada unidad que aumentamos la variable no básica x_j , supuesto que las demás variables no básicas

permanecen constantes y que está moviendo sobre una arista del conjunto de oportunidades.

Rendimientos indirectos z_j

En general: $-z_j$ es el incremento que experimenta la función objetivo por cada unidad que incrementamos la variable no básica x_j siguiendo una arista y manteniendo constantes las demás variables no básicas debido a la variación correspondiente de las variables básicas.

Rendimientos marginales w_j

Puesto que $w_j = c_j - z_j$,

En general

$$w_j = \frac{\partial z}{\partial x_j}$$

donde ahora se considera a z sólo como función de las variables no básicas.

El rendimiento marginal w_j es el incremento que experimenta la función objetivo por cada unidad que aumenta la variable no básica x_j , suponiendo que las demás variables no básicas permanecen constantes pero teniendo en cuenta la variación necesaria de las variables básicas para mantenernos sobre una arista del conjunto de oportunidades.

Criterio de entrada (para maximizar) La variable no básica x_j que ha de entrar en la base es aquella para la cual $w_j > 0$ es máximo. Si hay empate se elige una cualquiera, y si $w_j \leq 0$ para todo j , el proceso termina.

Si el problema es de minimización, cambiamos el criterio de entrada de forma obvia:

Criterio de entrada (para minimizar) La variable no básica x_j que ha de entrar en la base es aquella para la cual $w_j < 0$ es mínimo. Si hay empate se elige una cualquiera, y si $w_j \geq 0$ para todo j , el proceso termina.

En cualquier caso, el criterio de entrada es introducir la variable que hace mejorar más rápidamente a la función objetivo. Si no es posible hacerla mejorar, el proceso termina.

Criterio de salida (para maximizar y minimizar) Si el criterio de entrada establece que ha de entrar la variable x_j , entonces consideramos todas las variables básicas x_i para las

que $y_{ij} > 0$ (las que disminuyen cuando aumenta x_j) y, de entre ellas, sale la que hace mínimo a x_i/y_{ij} (la que llega antes a 0). Si hay empate se elige una cualquiera, y si $y_{ij} \leq 0$ para todo i , el proceso termina.

Si todas las $y_{ij} \leq 0$ (y tenemos una variable de entrada x_j con $w_j > 0$) esto significa que podemos aumentar cuanto queramos x_j sin que ninguna variable se vuelva negativa, luego tenemos soluciones para las que la función objetivo es tan grande como se quiera. En definitiva, el problema es no acotado.

Algoritmo del Simplex

Paso inicial / Calcular una tabla asociada a una solución factible básica.

Calculando $Y = B^{-1}A$ y $\bar{x}_B = B^{-1}\bar{b}$ buscando una matriz $B = I$ siempre y cuando $\bar{b} \geq \bar{0}$.

Paso 1 Determinar la variable x_j que entra en la base y la variable x_i que sale de la base.

Recordemos que el criterio de entrada es tomar la x_j para la que $w_j > 0$ es máximo si el problema es de maximizar o $w_j < 0$ mínimo si es de minimizar. Si ninguna variable cumple el criterio de entrada entonces ya se tiene la solución óptima.

Una vez fijada x_j , el criterio de salida es que entra la variable x_i para la que $x_i/y_{ij} > 0$ es mínimo. Si $y_{ij} \leq 0$ para todo i , entonces el problema es no acotado y el algoritmo termina.

Paso 2 Calcular la tabla de la solución adyacente establecida en el paso anterior.

a) Cambiar la base en la tabla.

La guía para construir la nueva tabla es que en la columna de la nueva variable básica ha de haber un 1 en su fila y ceros en las demás.

b) Dividir la fila del pivote entre el pivote para obtener el 1

c) Hacer ceros el resto de la columna sumando la fila del pivote multiplicada por el número adecuado.

d) Se recalcula la parte inferior de la tabla

Paso 3 Regresar al Paso 1

El algoritmo de simplex permite revisar si se ha llegado a la solución óptima o si el problema es no acotado y de la tabla se puede saber si el problema tiene una solución única o si tiene soluciones infinitas.

Los tipos de soluciones que se pueden encontrar cuando el método simplex termine son:

- Una variable no básica x puede entrar pero ninguna puede salir. Implica que el problema es no acotado.
- Ninguna variable puede entrar. Significa que la función objetivo empeora o se mantiene constante, por lo tanto la solución en la que se está es la óptima o:
 - Todas las variables no básicas cumplen $w_j \neq 0$ y la solución es única
 - Hay una variable no básica x con $w_j = 0$ lo que implica que si entra esta variable se encontrarían otras soluciones con el mismo valor de la función objetivo.

Observaciones generales:

- En la tabla del simplex, las variables básicas han de ser siempre mayores a 0
- Los rendimientos marginales w_j de las variables básicas han de ser nulos
- La columna de la matriz Y correspondientes a las variables básicas deben formar la matriz identidad
- El valor de z de la función objetivo en una tabla debe ser mejor o igual a las calculadas anteriormente.

La desventaja de este método es que el número de iteraciones se incrementa exponencialmente al número de variables.

3. METODOLOGÍA PROPUESTA

3.1. MÉTODO DE INVESTIGACIÓN [21]

El método de investigación que será utilizado a lo largo de este estudio será de enfoque cuantitativo quasi-experimental. Ya que se pretende comprobar el ajuste de un modelo matemático mediante su aplicación y validación contra datos reales, pero dichos datos reales fueron recolectados a lo largo del tiempo y no son tomados al azar.

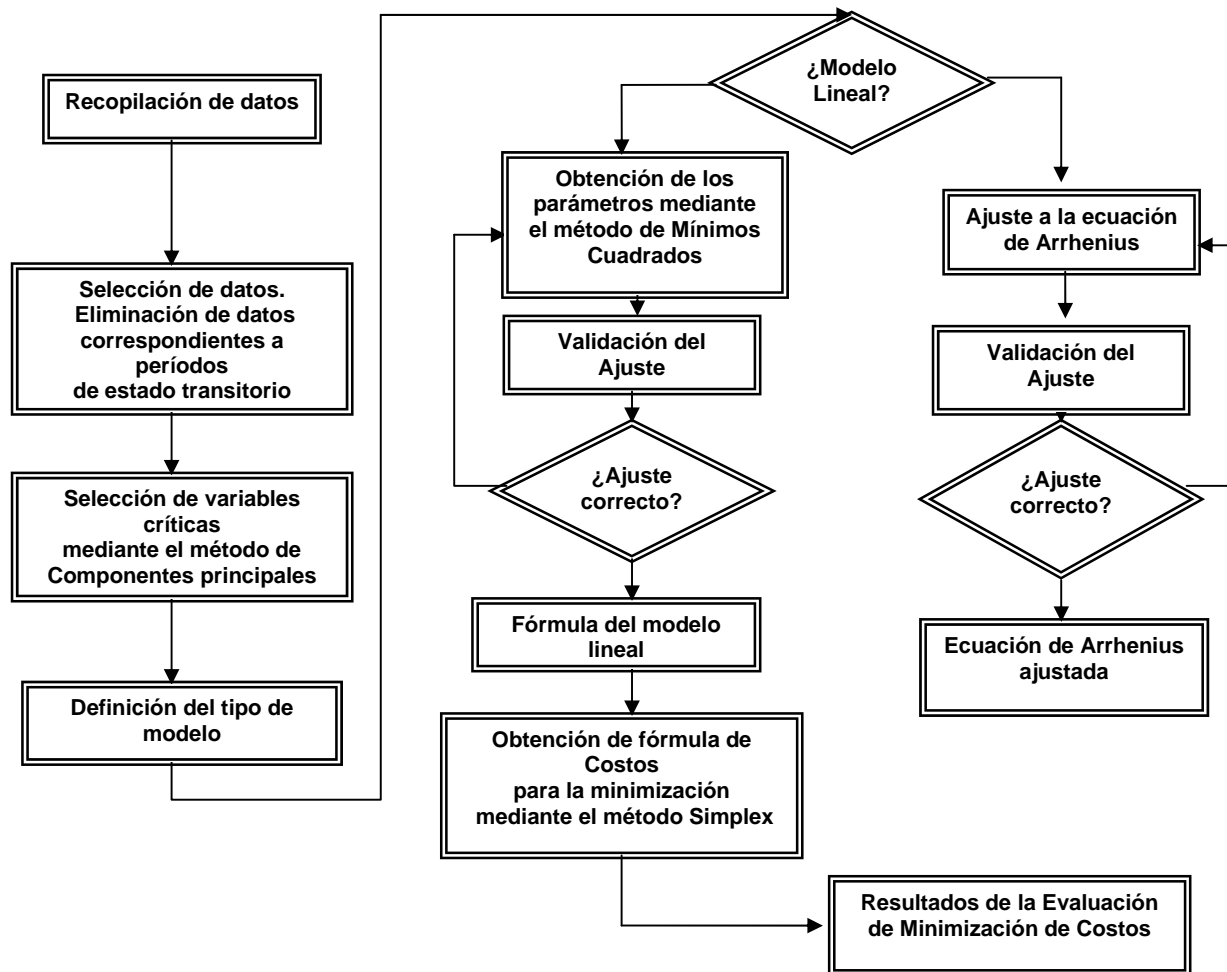
Las etapas de este método de investigación son:

- Selección del período para el muestreo de datos.
- Aplicación de la metodología de componentes principales para la selección de las variables independientes que predicen la viscosidad relativa del poliéster.
- Ajuste de un modelo de regresión lineal de las variables seleccionadas como componentes principales para la predicción del efecto de cada una de ellas en la viscosidad relativa del polímero post-condensado.
- Ajuste de los datos seleccionados a la ecuación de Arrhenius para la determinación de la velocidad de reacción para la predicción de la viscosidad relativa en función de la temperatura de cristalización, la viscosidad inicial y el tiempo de residencia solamente.
- Comparación de ambas ecuaciones y revisión del ajuste.
- Establecimiento la función objetivo para minimizar los costos de operación.
- Resultados de la aplicación de las ecuaciones en la función de minimización de costos de operación.

En este caso la variable independiente es el ajuste de la ecuación de regresión que predice el comportamiento del proceso en estado estable. La variable dependiente es precisamente la confiabilidad del ajuste del modelo, por lo que se realizará la medición del error para la revisión del ajuste del modelo y la confiabilidad del mismo. Una vez revisado el ajuste, la ecuación obtenida podrá ser utilizada en la etapa de minimización de costos de operación.

Es muy probable que la validación no se pueda llevar a cabo en campo, es decir cambiando diferentes condiciones de operación, debido a que afectaría el programa de producción actual y se llevaría un período considerable de tiempo de estabilización.

3.2. MAPA CONCEPTUAL DE LA METODOLOGÍA



4. RESULTADOS

4.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS DATOS SELECCIONADOS

El período de tiempo considerado para la recolección de datos fue de septiembre de 2002 a junio de 2004. Este período se seleccionó en base a los cambios que se han llevado a cabo en el proceso donde la mayoría de las variables de control se han cambiado, incluso se ha cambiado la producción diaria en niveles desde 27 ton/día hasta 36.7 ton/día.

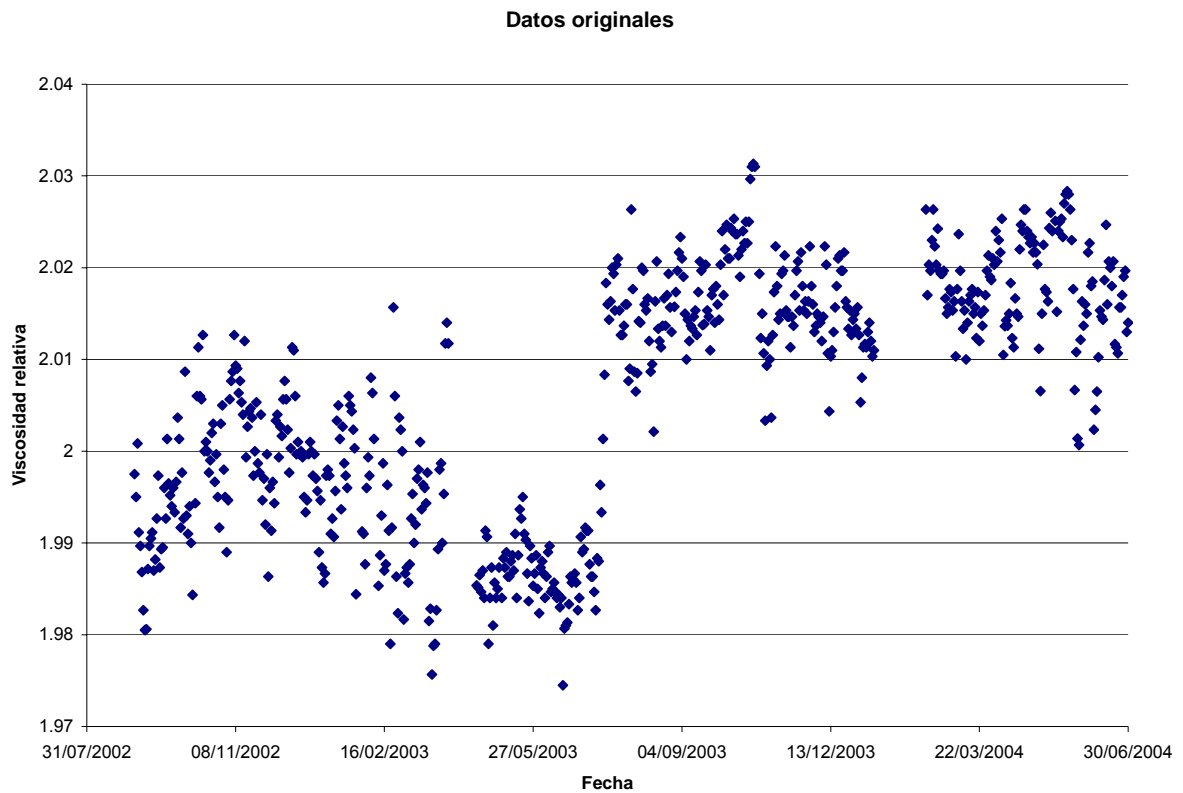
Los datos fueron obtenidos de las bases de datos de los registros de operación. Estos registros son llenados por el personal que opera el proceso. Las variables de control del proceso son registrados cada 4 horas, es decir se cuenta con 6 muestras por día de la cual se calculó un promedio diario ($n= 6$). Además se cuenta con un muestreo de polímero tanto de entrada como de salida del proceso con una frecuencia de 3 veces por día, es decir cada 8 horas se toma una muestra para el análisis de las propiedades tanto del producto final como de la materia prima (promedio diario con $n= 3$).

Para la comparación de los datos de viscosidad relativa de polímero post-condensado contra los datos de viscosidad relativa del polímero amorfo (viscosidad inicial) se tomó en cuenta el tiempo de residencia (42 hrs).

Las variables de proceso fueron comparadas directamente con los resultados de viscosidad relativa del polímero post-condensado del mismo día.

En la siguiente gráfica se presenta la variable de respuesta (viscosidad relativa polímero post-condensado) a lo largo del período seleccionado. Esta gráfica presenta todos los datos disponibles ya con una filtración realizada, es decir quitando los resultados obtenidos por causas asignables como fallas de equipo o paros no programados que derivaban en grandes desviaciones de los resultados.

Figura 4-1



Como se puede observar la viscosidad relativa del polímero post-condensado ha tenido cambios de nivel en su valor nominal, ya que se han realizado ajustes a lo largo del tiempo para el cumplimiento de requerimientos específicos del proceso de hilatura, que a su vez ha realizado cambios en sus condiciones de operación para el cumplimiento de características específicas del hilo, tales como la resistencia o el encogimiento como parte de los requisitos del cliente final.

En total se cuenta con una muestra de 570 datos de viscosidad relativa de post-condensado y sus respectivos valores de condiciones de operación y viscosidad inicial o viscosidad de polímero amorfo.

4.2. MÉTODO DE COMPONENTES PRINCIPALES

Para la aplicación de la metodología de componentes principales se utilizaron sólo 377 datos, ya que se consideraron algunas variables cuyo muestreo no era diario como el contenido de grupos carboxilos.

Variable	Rango de operación de la variable	Unidades
Viscosidad relativa inicial (polímero amorfo)	1.553 a 1.570	Sin unidades relativa a m-cresol
Concentración de grupos carboxilos (-COOH)	22.4 a 25.8	Meq/kg
Tiempo de residencia en el reactor de post-condensación	38 a 44	Hrs
Temperatura de polímero a las salida del pre-cristalizador	202.2 a 207.5	°C
Temperatura de polímero a la salida del cristalizador	212 a 215.3	°C
Temperatura de nitrógeno de alimentación al post-condensador (R-41)	210 a 215	°C
Temperatura de entrada de fluido de calentamiento al post-condensador (R-41)	202 a 205.5 °C	°C
Flujo de nitrógeno de alimentación al post-condensador	607.5 a 760	Kg/hr
Flujo de aire para la combustión de hidrocarburos (alimentación al reactor catalítico)	7.4 a 15.2	Kg/hr
Punto de rocío de nitrógeno alimentado al postcondensador	-102 a -60	°C

Las variables consideradas para el método de componentes principales fueron:

- Viscosidad relativa del polímero amorfo (A_{vr} prom) : es la viscosidad inicial. No tiene unidades ya que es relativa al solvente meta-cresol.
- Concentración de grupos carboxilos en el polímero amorfo (ACOOH): la forma que en estos contribuyen en la reacción de post-condensación es que estos grupos funcionales son los que se separan de la cadena del polímero y los espacios que dejan libres se unen a otras cadenas de polímero. Así que entre mayor sea la concentración de grupos carboxilos disponibles mayor será la viscosidad obtenida al final de la reacción. Las unidades de esta variable son número miliequivalente/ kg
- El tiempo de residencia (Tres): es el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción de post-condensación sólida, es decir el tiempo que transcurre desde la entrada del polímero al reactor y la salida del mismo. El tiempo tiene unidades en horas.
- La temperatura de salida del pre-cristalizador (T_{salPre}): es la temperatura a la que sale el polímero de la etapa de pre-cristalización, la primera etapa del proceso. En esta etapa se inicia la cristalización del polímero amorfo. Las unidades de la temperatura son °C.
- La temperatura de salida del cristalizador ($T_{salCris}$): es la temperatura del polímero registrada a la salida del cristalizador. Al finalizar esta etapa se asegura que el polímero cuenta al menos con un 45% peso de cristales lo que ayuda a evitar la aglomeración del polímero en la etapa de post-condensación. La cristalización favorece la orientación de las cadenas de polímero haciendo “más fácil” el desprendimiento de los grupos terminales (-COOH). Las unidades de esta variable son °C.
- La temperatura del nitrógeno de entrada al reactor de post-condensación sólida (T_{N2R41}): es la temperatura a la que se alimenta el nitrógeno al reactor de post-condensación. Las unidades son °C.
- La temperatura de HTM de entrada al reactor de post-condensación (T_{HTMR41}): es la temperatura a la que se alimenta el fluido de calentamiento de la chaqueta exterior del reactor donde se lleva a cabo la reacción de post-condensación. Las unidades son °C.
- El Flujo de N₂ de entrada al reactor R41(FlujoN₂): es el flujo de nitrógeno alimentado al reactor de post-condensación sólida. Este flujo de nitrógeno

tiene la finalidad de remover los sub-productos de la reacción generados durante el proceso, de tal forma que evite que la reacción sea reversible y pueda lograrse la viscosidad final requerida. Las unidades de esta variable son kgs/hr.

- El flujo de aire (FlujoAire): es el flujo de aire requerido para quemar todos los sub-productos orgánicos mediante una reacción de combustión. Se seleccionó esta variable en lugar del oxígeno o hidrocarburos remanentes debido a que la medición de esta variable es más confiable. Las unidades de operación para el flujo de aire son kg/hr.
- El punto de rocío (PR): es la medida de la humedad en la corriente de nitrógeno que se alimenta al reactor de post-condensación, con la finalidad de remover los sub-productos de la reacción. Se sabe que al tener una mayor humedad se obtienen altos puntos de rocío, y la alta humedad en esta corriente favorece la reacción secundaria de hidrólisis, la cual disminuye la viscosidad relativa en lugar de aumentarla.. Las unidades de esta variable son °C.

Los resultados de la aplicación del método de componentes principales se presentan en la Tabla 4-2.

Este método se basa en el análisis de matriz de correlaciones, donde se calculan sus eigenvalores y se revisa la proporción en la variación de cada uno de los componentes. Y cada componente es una ecuación lineal de las variables analizadas, cuyos coeficientes representan la contribución de cada una en el componente.

Los componentes principales están ordenados de mayor a menor contribución en la variación global. Por ejemplo los primeros 2 componentes contribuyen casi con el 60% de la variación.

Tabla 4-2

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
Eigenvalor	4.5946	1.3533	1.1437	1.026	0.6808	0.5105	0.323	0.2155	0.1164	0.0364
Proporcion	0.459	0.135	0.114	0.103	0.068	0.051	0.032	0.022	0.012	0.004
Acumulado	0.459	0.595	0.709	0.812	0.88	0.931	0.963	0.985	0.996	1

Variable	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
Avr prom	0.204	-0.476	-0.089	-0.119	-0.832	-0.1	0.04	0.066	-0.003	-0.033
ACOOH	0.116	-0.209	-0.091	-0.861	0.308	-0.288	0.012	-0.079	-0.089	0.032
Tres	0.03	-0.694	0.378	0.28	0.309	0.063	0.177	-0.203	-0.352	0.002
TsalPre	-0.406	-0.136	0.04	-0.037	0.058	-0.101	0.639	0.544	0.288	0.118
TsalCris	0.416	-0.239	-0.023	0.028	0.234	0.226	-0.073	0.126	0.637	-0.485
TN2R41	0.425	0.148	-0.062	0.023	0.079	0.073	0.057	0.644	-0.564	-0.215
THTMR41	0.452	-0.058	0.003	0.058	0.093	0.139	-0.071	0.142	0.196	0.835
FlujoN2	0.264	0.193	0.517	0.159	-0.029	-0.758	-0.008	0.025	0.145	-0.052
FlujoAire	-0.367	-0.311	-0.066	0.092	0.104	-0.214	-0.718	0.424	0.03	0.055
PRocio	0.124	-0.12	-0.75	0.356	0.178	-0.443	0.173	-0.148	-0.026	0.002

La selección de las variables para cada componente es subjetiva. Es decir se basa en descartar las variables cuyos coeficientes sean “diferentes” a los demás. Por ejemplo para el componente principal 1 se descartaría la temperatura del polímero a la salida del pre-cristalizador (T_{salPre}) y el flujo de aire ($FlujoAire$) por ser los únicos coeficientes negativos y que contribuyen menos al valor del componente principal 1. Sólo se utilizó hasta el 4º componente principal para el descarte de las variables ya que hasta con este componente se obtiene el 80% de la variación.

Así es como de las variables mencionadas en el inicio de esta sección, sólo se tomarán en cuenta las señaladas a continuación:

Variable	Seleccionada (por contribuir al componente Principal)
Viscosidad relativa amorfo	Si
Grupos carboxilos amorfo	No
Tiempo de residencia	Si
Temperatura salida del pre-cristalizador	No
Temperatura salida del cristalizador	Si
Temperatura de entrada de N2 al reactor	No
Temperatura de entrada de HTM al reactor	Si
Flujo de nitrógeno al reactor	No
Flujo de aire	No
Punto de rocío	Si

De acuerdo a este método las variables que influyen mayormente en la viscosidad relativa del polímero post-condensado son: la viscosidad relativa del polímero amorfo, el tiempo de residencia, la temperatura de salida del

cristalizador, la temperatura del fluido de calentamiento al post-condensador y el punto de rocío.

Esta selección se validará en la siguiente sección mediante la comparación de las regresiones obtenidas con las diferentes combinaciones de las variables propuestas.

4.3. AJUSTE DE LA REGRESIÓN LINEAL MULTIVARIABLE MEDIANTE EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS

Para realizar la regresión lineal multivariable para las 10 variables iniciales definidas en la sección anterior:

- Avr_{prom}: viscosidad relativa del polímero amorfo o viscosidad inicial
- ACOOH: grupos carboxilo del polímero amorfo
- Tres: Tiempo de residencia en el post-condensador
- Tsal_{Pre}: Temperatura de polímero a la salida del pre-cristalizador
- Tsal_{Cris}: Temperatura de polímero a la salida del cristalizador
- TN_{2R41}: Temperatura de nitrógeno a la entrada del post-condensador
- THTMR₄₁: Temperatura de fluido de calentamiento de entrada al post-condensador
- Flujo_{N2}: flujo de nitrógeno de entrada al post-condensador
- Flujo_{Aire}: flujo de aire de entrada al reactor catalítico
- Procío: punto de rocío de la corriente de nitrógeno de entrada al post-condensador

Se utilizaron los 377 datos usados en la sección anterior para la selección de componentes principales.

La ecuación de regresión obtenida es la siguiente:

$$\begin{aligned} P_{vrprom} = & -1.39 + 0.526A_{vrprom} + 0.00258A_{COOH} + 0.00149T_{res} \\ & + 0.00365T_{HTMR41} + 0.000013F_{lujoN2} - 0.000682F_{lujoAire} - \\ & 0.000642P_{rocío} \end{aligned}$$

En la siguiente tabla se resumen los coeficientes de cada variable, así como su contribución en la variabilidad de la variable de respuesta, la viscosidad del post-condensado. La constante representa el error de la regresión más la variabilidad de otras variables o co-variables no consideradas así como el error de la medición.

Tabla 4-3

Variable	Coeficiente	Error estándar del Coeficiente	T	P
Constante	-1.3888	0.5106	-2.72	0.007
Avrprom	0.5258	0.1405	3.74	0
ACOOH	0.0025781	0.0007303	3.53	0
Tres	0.0014886	0.0004956	3	0.003
TsalPre	0.000401	0.001529	0.26	0.793
TsalCris	0.008939	0.001693	5.28	0
TN2R41	-0.0016064	0.0008398	-1.91	0.057
THTMR41	0.003649	0.001549	2.35	0.019
FlujoN2	0.00001321	0.00003521	0.38	0.708
FlujoAire	-0.0006824	0.0006342	-1.08	0.283
PRocio	-0.00064224	0.00006938	-9.26	0

El coeficiente múltiple de determinación (R^2) es el ratio de la variación de la variable de respuesta predicha por cada una de las variables propuestas entre la variable total real de la variable de respuesta.

$$R^2_{xy} = \text{Suma de cuadrados (Regresión)} / \text{Suma de cuadrados (Total)}$$

En este caso el $R^2 = 69.5\%$ mientras que la R^2 de ajuste es 68.7% y la de predicción de nuevos valores es de 67.05% .

Lo cual significa que la ecuación propuesta predice el 67.05% de la variabilidad de la viscosidad relativa del polímero post-condensado con las 10 variables mencionadas, aunque algunas de ellas no tienen efecto. La prueba T de Student hace el análisis para la hipótesis nula de que cada coeficiente es 0. Si el P-valor es menor a 0.05 se dice que la hipótesis nula no se cumple y por lo tanto el coeficiente de dicha variable es diferente de 0.

En la tabla 4-3 se observa que las variables TsalPre, TN2R41, FlujoN2 y FlujoAire tienen un P-valor mayor de 0.05 por lo que se cumple la hipótesis de

que el coeficiente de dichas variables sea 0. Todas estas variables coinciden con las variables determinadas por el método de componentes principales, como variables sin efecto significativo en la variabilidad de la viscosidad relativa.

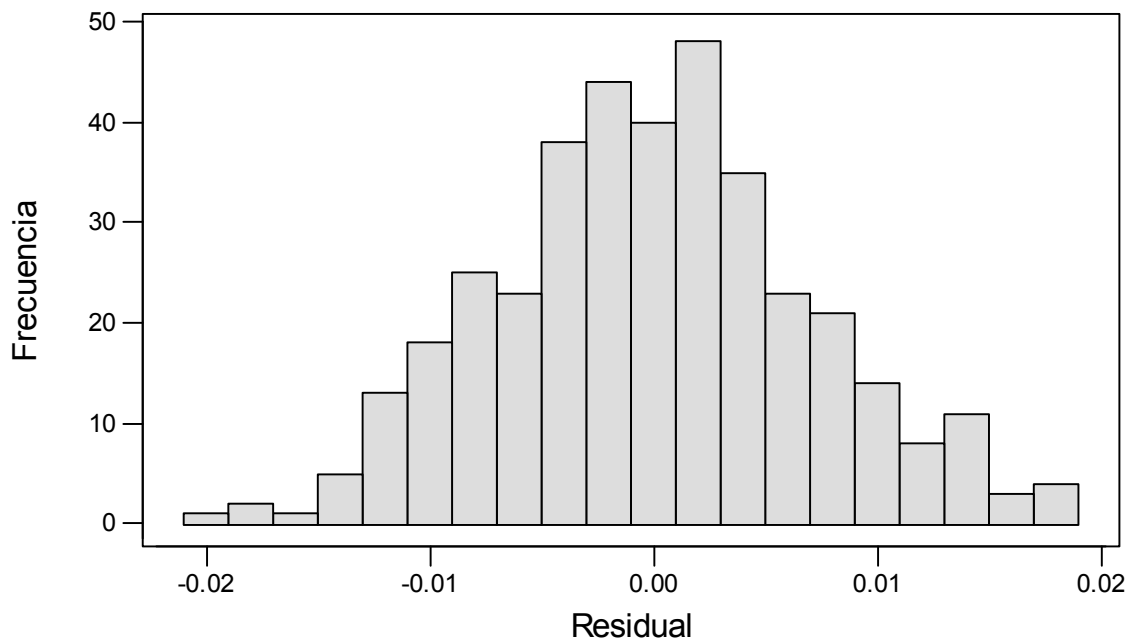
El caso de la concentración de los grupos carboxilos en el amorfo es especial ya que no implica que no afecte la variabilidad de la viscosidad del polímero post-condensado sino que esta variable es colineal con la viscosidad relativa del polímero amorfo. Es decir existe una correlación entre ambas variables. Se sabe que al incrementar la viscosidad del polímero amorfo mediante mayor tiempo de proceso, la concentración de carboxilos en el polímero aumenta.

El histograma de residuales para la ecuación obtenida es el siguiente:

Figura 4-2

Histograma de los residuales

(La respuesta es PVrprom)



El mayor o menor error está en el rango de 0.02 unidades de viscosidad relativa.

Si se considera que el error de la medición tiene una desviación de 0.005, entonces hasta 0.015 puede ser contribuido al error de medición mientras que el restante corresponde al error de la regresión.

Para evitar la colinearidad se realizó el ajuste de regresión lineal utilizando sólo las variables independientes determinadas mediante el método de componentes principales. Para este ajuste sí fue posible utilizar los 570 datos disponibles ya que todas las variables determinadas fueron medidas diariamente.

La ecuación obtenida es:

$$Pvr \text{ Pvrprom} = - 2.23 + 0.710 \text{ Avr prom} + 0.00128 \text{ Tres} + 0.0156 \text{ TsalCris} - 0.00156 \text{ THTMR41} - 0.000734 \text{ PRocío}$$

Con una $R^2 = 74.3\%$, una R^2 de ajuste = 74.1% y una R^2 de predicción = 73.6%. El coeficiente de determinación aumentó debido al aumento en el número de datos disponibles para realizar el ajuste de regresión.

Tabla 4-4

Variable	Coficiente	Error estándar del Coficiente	T	P
Constante	-2.2267	0.1844	-12.08	0
Avrprom	0.7096	0.1101	6.44	0
Tres	0.0012816	0.0002985	4.29	0
TsalCris	0.015557	0.001253	12.42	0
THTMR41	-0.0015575	0.0008175	-1.91	0.057
PRocío	-0.00073427	0.00005601	-13.11	0

En este caso el coeficiente de la temperatura de entrada del fluido de calentamiento al post-condensador puede no ser diferente de 0. Inclusive el coeficiente cambió de signo, lo que denota el débil efecto de esta variable en la variabilidad de la regresión y por lo tanto en la predicción de la variabilidad total.

La ecuación final obtenida eliminando el término de la temperatura de entrada del fluido de calentamiento al post-condensador es la siguiente:

$$\text{Pvr prom} = - 2.06 + 0.696 \text{ Avr prom} + 0.00158 \text{ Tres} + 0.0133 \text{ TsalCris} - 0.000734 \text{ PRocío}$$

Con una $R^2 = 74.1\%$, una R^2 de ajuste de 74% y una R^2 de predicción de 73.6%

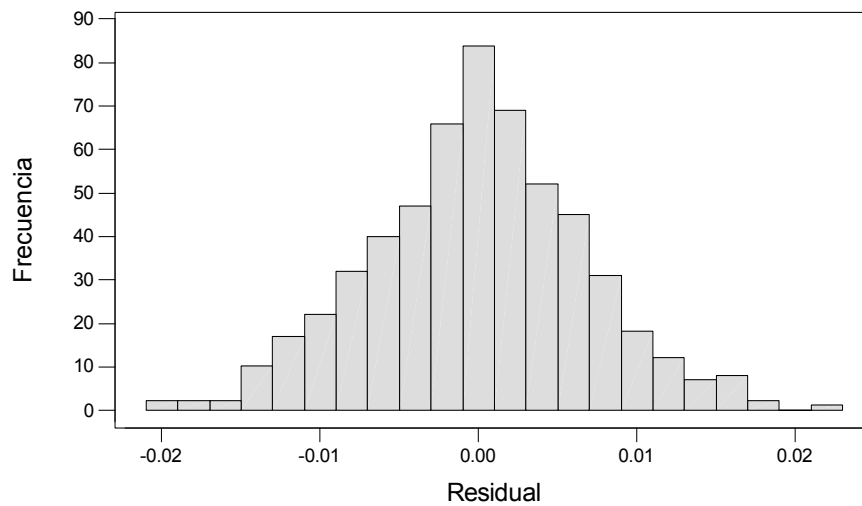
Tabla 4-5

Variable	Coefficiente	Cuadrado del error del coeficiente	T	P
Constante	-2.0571	0.1618	-12.71	0
Avrprom	0.696	0.1101	6.32	0
Tres	0.001581	0.0002544	6.21	0
TsalCris	0.013319	0.0004363	30.53	0
PRocío	-0.00073444	0.00005614	-13.08	0

Figura 4-3

Histograma de los residuales

(respuesta es Pvr prom)



Esta última ecuación predice más del 73.5% de la variabilidad de la viscosidad relativa del polímero post-condensado. Sólo mediante la relación con las variables Temperatura de salida del cristizador, la viscosidad inicial o viscosidad de polímero amorfo, el tiempo de residencia y el punto de rocío.

4.4. AJUSTE A LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

Para el ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius sólo se toman en cuenta las variables:

1. viscosidad inicial,
2. temperatura de salida del cristalizador y
3. tiempo de residencia.

Para la obtención de la energía de activación se requiere de distintas velocidades de reacción calculadas con diferentes tiempos de residencia y diferentes temperaturas de cristalización.

La velocidad de reacción se define como el radio de la velocidad de cambio, en este caso de la viscosidad, con respecto del tiempo de residencia que es el tiempo de reacción. Una vez obtenido este radio se puede obtener el factor de frecuencia A y la energía de activación E que servirán para establecer la ecuación general para la predicción de la velocidad de reacción.

Para realizar el ajuste se requirió de un período más largo de tiempo en el que hubieran ocurrido más cambios en dichas variables para poder calcular diferentes velocidades de reacción. Por esta razón se utilizaron los datos recolectados entre septiembre de 2001 a enero del 2004. Se omitió el periodo actual debido a que éste no se ajustaba adecuadamente en la ecuación de Arrhenius, es decir al momento de graficar quedaba como un punto fuera de la curva.

Los datos utilizados se presentan en la tabla 4-6.

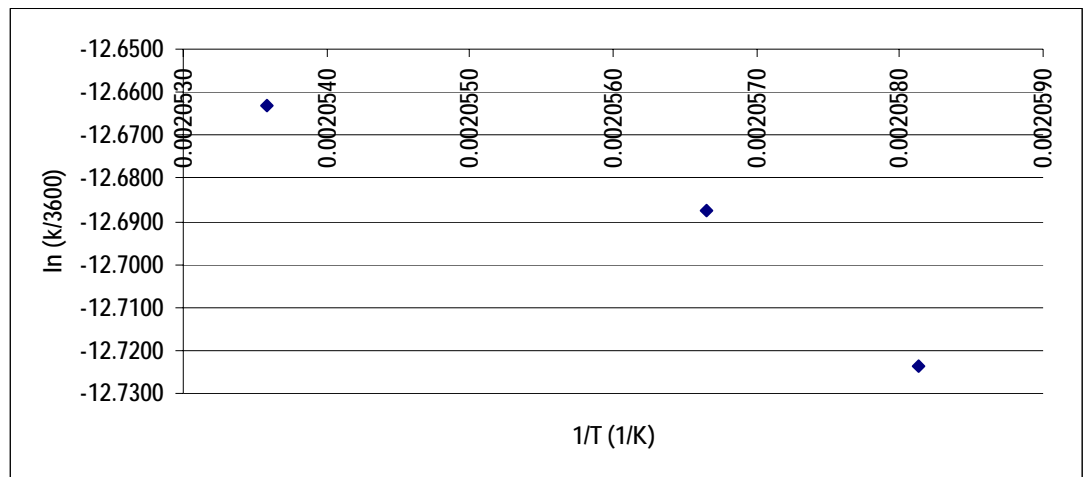
Tabla 4-6

Periodo	n	Producción ton/día	tiempo residencia hrs	k (velocidad de reacción)	ln(k/cte)	1/T 1/K	Pvr prom	Avr prom	Temp. Salida cristalizador °C	Nivel en el postcondensador %
sep 2001 a feb 2002										
promedio	114	33.2	41.0467	0.0111219	-12.6875	0.0020566	2.0125	1.5560	213.08	71.74
desviación std		2.56275E-06	0.2638	0.0002258			0.0090	0.0034	0.12	0.81
feb a abr 2002										
promedio	42	33.7	40.5165	0.0113984	-12.6630	0.0020536	2.0216	1.5598	213.80	71.98
desviación std		0	0.0231	0.0001750			0.0074	0.0025	0.25	0.07
abr a may 2002										
promedio	24	27.1	42.3732	0.0105742	-12.7380	0.0020582	2.0072	1.5592	212.70	51.88
desviación std		0	0.1594	0.0002147			0.0068	0.0020	0.13	0.40
may a jun 2002										
promedio	10	28	42.0090	0.0106065	-12.7350	0.0020581	2.0063	1.5608	212.73	54.47
desviación std		0	0.0425	0.0001568			0.0070	0.0023	0.05	0.11
sep 2002 a mar 2003										
promedio	103	35	41.2194	0.0107282	-12.7236	0.0020581	2.0029	1.5607	212.73	79.14
desviación std		0	0.2517	0.0001358			0.0046	0.0027	0.13	0.82
jul 2003 a ene 2004										
promedio	179	35	43.6270	0.0103786	-12.7567	0.0020535	2.0161	1.5633	213.83	86.94
desviación std		0	0.1860	0.0001298			0.0053	0.0025	0.12	0.60

De los cuales sólo se tomaron los periodos con más de 30 datos para poder asegurar una muestra estadísticamente representativa, quedando sólo 3 puntos para realizar el ajuste de la ecuación. Se presentan en la tabla 4-7.

La gráfica obtenida para los datos seleccionados es la siguiente:

Figura 4-4



Cuya ecuación es

$$(k / 3600) = 473806e^{-104161/RT}$$

Donde:

k es la velocidad de reacción en unidades de cambio de viscosidad por hora.

R es la constante de gases 8.314 J/mol °K

T es la temperatura de salida del cristalizador en °K

Para predecir la viscosidad de polímero post-condensado se tendría que aplicar la siguiente ecuación:

$$P_{vr} = A_{vr} + k_{nueva} \cdot T_{res}$$

Siendo

P_{vr}: Viscosidad relativa de post-condensado

Avr: Viscosidad inicial o viscosidad relativa de polímero amorfo

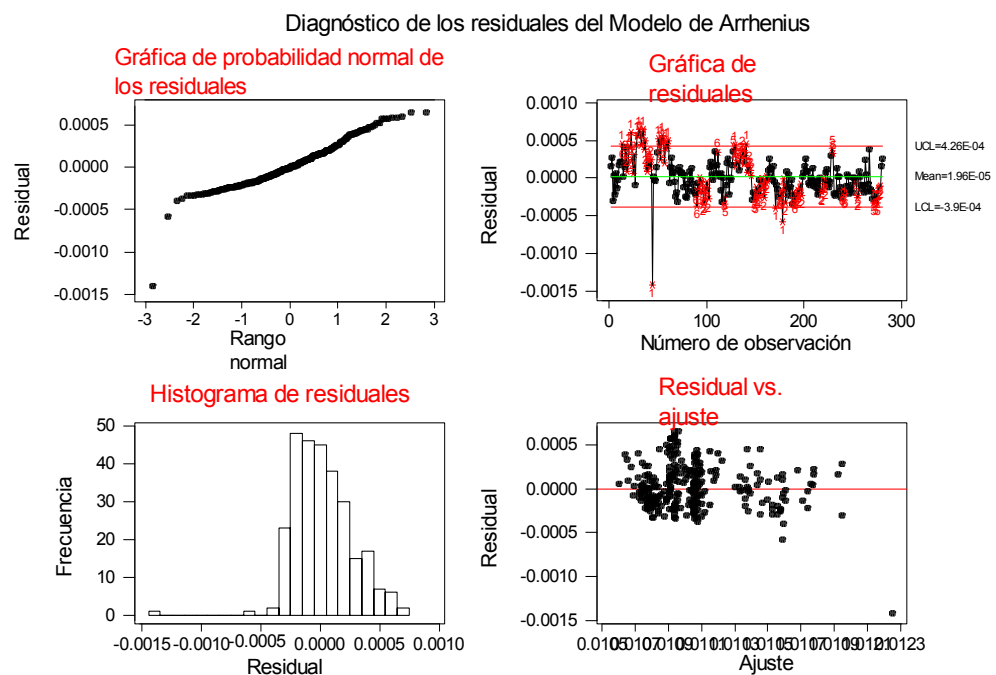
knueva: velocidad de reacción calculada con una nueva temperatura de salida de cristizador (T) con unidades de cambio de viscosidad relativa/ hr.

Tres: Tiempo de residencia en el post-condensador en horas. Se utiliza la constante de tiempo= 3600 seg / hr para poder utilizar el tiempo de residencia en hrs.

En el ajuste de esta ecuación se desprecia el cambio de viscosidad, específicamente degradación, que pudiera ocurrir por hidrólisis en las etapas de pre-cristalización y cristalización.

En la siguiente gráfica se presentan los residuales (k real – k ajustada) del modelo de Arrhenius. Como validación del ajuste a la ecuación presentada.

Figura 4-5



Esta ecuación tiene menores residuales que la ecuación multivariable propuesta en la sección anterior debido a que en este caso se tomaron los datos promediados para cada período. Es decir a los residuales correspondientes a

cada uno de los períodos se les debe multiplicar por \sqrt{n} para tener un residual comparable con los obtenidos para la ecuación anterior.

No es posible comparar el desempeño entre la regresión lineal multivariable y el ajuste a la ecuación de Arrhenius ya que están basadas en períodos de tiempo diferentes. Por lo que esta ecuación se propone sólo como alternativa para la predicción de la viscosidad con reservas a evaluarla en períodos más largos. Además se recomienda calcular un nuevo ajuste para rangos más amplios de temperatura de cristalización para que pueda ser utilizada como una herramienta confiable de predicción.

Tabla 4-7

FECHA	n	Producción ton/día	tiempo residencia hrs	k	X 1/T	Y ln(k/cte tiempo)	Pvr prom	Avr prom	Temperatura de salida del cristalizador	Nivel en el Reactor (R41)
feb a abr 2002	42	33.7	40.517	0.011398	0.00205359	-12.6630	2.021634921	1.559813492	213.80	71.98
sep 2001 a feb 2002	114	33.2	41.047	0.011122	0.00205665	-12.6875	2.01245117	1.555953216	213.08	71.74
sep 2002 a mar 2003	103	35	41.219	0.010728	0.00205813	-12.7236	2.002936893	1.560737864	212.73	79.14

4.5. OBTENCIÓN DE LA ECUACIÓN DE COSTOS PARA EL CAMBIO DE VISCOSIDAD

En esta sección se presenta la ecuación multivariable obtenida en la sección 4.4 como ecuación de cambio para la búsqueda de la combinación óptima, es decir de menor costo de producción.

Para la realización de este análisis se tomaron en cuenta los costos de energía, presentados en la Tabla 4-8, con precios de Diciembre de 2004.

Tabla 4-8 Costos (Dic 2004)		
Rubro	Costo	Unidades
Electricidad	0.0636	dls/kW-hr
Gas natural	0.2755	dls./m ³
Agua de enfriamiento	0.67	dls/gal mes
Agua Helada	0.1212	dls/ton refrigeración

En la tabla 4-9 se presentan los costos utilizados para el cálculo de los costos variables de operación. Es decir los costos fijos de operación, así como los costos que no influyen en el cambio de las variables seleccionadas de control no fueron considerados para la ecuación de optimización. Por lo tanto los costos presentados en la siguiente tabla representan los costos por unidad de cambio por día. Para el detalle del cálculo de los costos se recomienda revisar la sección Memoria de cálculo de costos incluida al final de este proyecto.

Tabla 4-9 Costos	
8.08	dls./por cada 0.01 unidades de viscosidad relativa del polímero amorfo/día
6.8	dls./por cada °C más a la salida del cristalizador/día
1.255	dls./por cada hora extra de tiempo de residencia/día
2.70	dls./por cada °C menos de punto de rocío /día

El objetivo de esta sección es presentar una herramienta para realizar cambios en el nivel de viscosidad garantizando el menor costo posible o al menos el menor incremento en precio.

De la ecuación obtenida en la sección anterior

$$\text{Pvr prom} = - 2.06 + 0.696 \text{ Avr prom} + 0.00158 \text{ Tres} + 0.0133 \text{ TsalCris} - 0.000734 \text{ PRocío}$$

Se utiliza una resta de la forma:

$$\text{Pvr prom}_{\text{deseada}} = - 2.06 + 0.696 \text{ Avr prom}_{\text{sugerida}} + 0.00158 \text{ Tres}_{\text{sugerida}} + 0.0133 \text{ TsalCris}_{\text{sugerida}} - 0.000734 \text{ PRocío}_{\text{sugerida}}$$

$$\text{Pvr prom}_{\text{actual}} = - 2.06 + 0.696 \text{ Avr prom}_{\text{actual}} + 0.00158 \text{ Tres}_{\text{actual}} + 0.0133 \text{ TsalCris}_{\text{actual}} - 0.000734 \text{ PRocío}_{\text{actual}}$$

$$\Delta \text{Pvr} = 0.696 (\text{Avr}_2 - \text{Avr}_1) + 0.00158 (\text{Tres}_2 - \text{Tres}_1) + 0.0133 (\text{TsalCris}_2 - \text{TsalCris}_1) - 0.000734 (\text{PRocío}_2 - \text{PRocío}_1)$$

Donde:

Se asume que el error de ajuste (constante de la ecuación) es relativamente constante en el rango de operación propuesto.

Pvr: es la viscosidad del polímero post-condensado o viscosidad final

Avr: es la viscosidad del polímero amorfo o viscosidad inicial

Tres: es el tiempo de residencia en el post-condensador en horas.

TsalCris: es la temperatura del polímero a la salida del cristalizador, en °C

Procío: es el punto de rocío de la corriente de nitrógeno que entra al post-condensador, en kgs/hr

El subíndice 1 indica el valor actual de la variable

El subíndice 2 indica el valor sugerido para obtener el cambio deseado en la viscosidad relativa del polímero post-condensado

La ecuación de costos queda como sigue:

Minimizar

Costo del cambio de $\Delta Pvr =$

$$808*(Avr_2-Avr_1)+ 1.255*(Tres_2-Tres_1)+6.8*(TsalCris_2-TsalCris_1)-2.7*(PRocío_2-PRocío_1)$$

Sujeto a las siguientes restricciones:

$$1.55 \leq Avr \leq 1.57$$

$$38 \text{ hrs} \leq Tres \leq 42 \text{ hrs}$$

$$212 \text{ }^\circ\text{C} \leq TsalCris \leq 214 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$-70 \text{ }^\circ\text{C} \leq PRocío \leq -80 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta Pvr = \Delta Pvr_{deseado}$$

donde:

$$\Delta Pvr = 0.696 (Avr_2-Avr_1) + 0.00158 (Tres_2-Tres_1) + 0.0133 (TsalCris_2-TsalCris_1) - 0.000734 (PRocío_2-PRocío_1)$$

En la Tabla 4-10 se presentan los resultados de la evaluación de la función objetivo a minimizar para cada cambio de viscosidad relativa partiendo de las siguientes condiciones iniciales (condiciones actuales):

Viscosidad del polímero amorfo: 1.560

Temperatura de salida del cristalizador: 213.8 °C

Tiempo de residencia: 41 hrs

Punto de rocío: -80 °C

Con una viscosidad de polímero post-condensado de 2.000

En la tabla 4-11 se muestran los resultados del siguiente modelo:

Maximizar

Costo del cambio de $\Delta Pvr =$

$$808*(Avr_2-Avr_1)+ 1.255*(Tres_2-Tres_1)+6.8*(TsalCris_2-TsalCris_1)-2.7*(PRocío_2-PRocío_1)$$

Sujeto a las siguientes restricciones:

$$\begin{aligned} 1.55 &\leq Avr &&\leq 1.57 \\ 38 \text{ hrs} &\leq Tres &&\leq 42 \text{ hrs} \\ 212 \text{ }^\circ\text{C} &\leq TsalCris &&\leq 214 \text{ }^\circ\text{C} \\ -70 \text{ }^\circ\text{C} &\leq PRocío &&\leq -80 \text{ }^\circ\text{C} \\ \Delta Pvr &= \Delta Pvr_{deseado} \end{aligned}$$

donde:

$$\Delta Pvr = 0.696 (Avr_2-Avr_1) + 0.00158 (Tres_2-Tres_1) + 0.0133 (TsalCris_2-TsalCris_1) - 0.000734 (PRocío_2-PRocío_1)$$

Cuyos resultados serán comparados con los resultados obtenidos con el modelo de minimización, en la siguiente sección.

En la Figura 4-1 se muestra el esquema de la hoja de cálculo con los resultados.

El problema para la programación matemática puede ser modificado mediante el cambio de rango de las restricciones así como el cambio en la ecuación cada vez que ésta sufra una modificación derivada de cambios en la medición de cualquiera de las variables críticas así como de la medición de la variable de respuesta.

Tabla 4-10 Resultados Minimización

Rangos Variable		Viscosidad de polímero post-condensado deseada			
		Condiciones Actuales	2.000	2.010	2.020
Min					
1.55	≤ Vramorfo	1.56	1.55	1.55	1.56
212	≤ Tsal Cristalizador °C	213.8	214.67	215	215
38	≤ Tiempo de residencia hrs	41	38	41.6	42
-80	≤ Punto de rocío °C	-80	-80	-80	-80
	Costo del cambio dls/año		2,138.90	317.55	4,489.50

Tabla 4-11 Resultados Maximización

Rangos Variable		Viscosidad de polímero post-condensado deseada			
		Condiciones Actuales	2.000	2.010	2.020
Min					
1.55	≤ Vramorfo	1.56	1.57	1.57	1.57
212	≤ Tsal Cristalizador °C	213.8	212.6	213.35	214.1
38	≤ Tiempo de residencia hrs	41	42	42	42
-80	≤ Punto de rocío °C	-80	-70	-70	-70
	Costo del cambio dls/año		8,139.50	12,165.45	14,030.60

Figura 4-1

Condiciones actuales		Restricciones		Condiciones sugeridas	
Variables		Min	Max		
Viscosidad Amorfo	1.560	1.55	1.57	1.57	
Temperatura salida del Cristalizador °C	213.8	212	≤ Tsal Cristalizador	215	214.8616541
Tiempo de residencia hrs	41	38	≤ tiempo de residencia	42	42
Punto de rocío °C	-80	-80	≤ Punto de rocío	-70	-70
Viscosidad Post-condensado	2.000				
Viscosidad deseada en post- condensado	2.030				
Cambio en viscosidad	0.030				
Viscosidad Post-condensado calculada mediante ecuación lineal	1.993				
Viscosidad Post-condensado calculada mediante la ecuación de Arrhenius	2.0288533				
Costos					
	8.08	dls./0.01 VR amorfo/día			
	6.8	dls./°C/ día			
	1.255	dls./hr/día			
	2.70	dls./°C/día			
Resultados					
cambio calculado	0.030	unidades de viscosidad relativa			
costo del cambio	43.55	dls. por día			

4.5.1. Comparación de resultados de minimización y maximización

De acuerdo a la ecuación propuesta, incluso con la viscosidad actual se podrían ahorrar 6 dls/día en costos de operación si se mantiene el punto de rocío en -80°C , se disminuye la viscosidad relativa del polímero amorfo a 1.550 (-0.01) y se aumenta la temperatura de salida del cristalizador a 214.7°C (+0.9 $^{\circ}\text{C}$); esto implica un ahorro de 2,190 dls/año. En cambio si se utiliza la modelación para la maximización de la ecuación obtenemos que podrían gastarse hasta 28 dls más por día si se aumenta la viscosidad el polímero amorfo a 1.57, se disminuye la temperatura de cristalización a 212.6°C , se aumenta el tiempo de residencia en una hora y se aumenta el punto de rocío a -70°C ; lo que implica que se gasten hasta 8,139 dls/año de más.

En el caso de minimización de costos, para un cambio de +0.01 en la viscosidad de polímero post-condensado se da preferencia a aumentar la temperatura de salida del cristalizador antes que aumentar la viscosidad del polímero amorfo. Sin embargo para un cambio de 0.02 o mayor la viscosidad del polímero amorfo aumenta ya que aun con la mayor temperatura de salida del cristalizador y el mayor tiempo de residencia posible así como el menor punto de rocío no se puede lograr el cambio deseado. Por lo que para un cambio de 0.02 el costo de cambio es de 12.3 dls/día. En este último caso, si se aplica el modelo de maximización se obtiene un costo de 38.44 dls/día si se da preferencia a aumentar la viscosidad del amorfo, el tiempo de residencia y disminuir el punto de rocío.

Esta comparación permite analizar que para mantener el nivel de viscosidad actual, 2.000, para el rango de operación señalado; se tiene un rango de operación con costo variable de 38 dls/ día y que actualmente se está operando a un 15% más del valor mínimo posible y a un 85% menos del valor máximo de operación.

4.5.2. Análisis de sensibilidad

El análisis de sensibilidad permite predecir cómo los cambios en los parámetros del problema lineal afectan a la solución óptima.

En la siguiente tabla se presentan los valores de los parámetros con el que se obtendría el mínimo costo de operación, suponiendo que no existen límites o rangos de operación.

En la tabla 4-12 se presentan los coeficientes para la reducción de costos variables de operación.

Tabla 4-12 Coeficientes para costo reducido	
4.52	dls./por cada 0.01 unidades de viscosidad relativa del polímero amorfo/día
0	dls./por cada °C más a la salida del cristalizador/ día
0.447	dls./por cada hora extra de tiempo de residencia/día
2.32	dls./por cada °C menos de punto de rocío /día

En este caso se puede observar que el costo de operación con mayor peso es el del cambio en la temperatura de cristalización, ya que sólo reduciéndolo a 0 se obtiene el mínimo costo de operación.

5. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES E INVESTIGACIONES FUTURAS

5.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las propiedades del polímero amorfo utilizadas durante el período de recolección de datos se presentan en la siguiente tabla

Tabla 5-1

Propiedad o característica del polímero amorfo	Cantidad
Viscosidad relativa	1.553-1.57
Grupos carboxilos	22.4 - 25.8 meq/ kg polímero
Metiléster	2.0-3.5 meq/ kg polímero
Dietilenglicol	0.55-0.65 % peso
Contenido de antimonio	Promedio 350 ppm
Contenido de manganeso	Promedio 70 ppm
Contenido de fósforo	Promedio 40 ppm
Humedad	Promedio 0.1 % peso
M-50	1.38 grs/ 50 chips

En la sección 2.1 se presentaron los modelos matemáticos existentes para el proceso de post-condensación sólida continua, donde las principales variables tomadas en cuenta en dichos modelos eran las siguientes:

- temperatura de post-condensación,
- tiempo de residencia,
- alimentación del polímero (viscosidad inicial y razón de alimentación),
- flujo de gas inerte,
- forma de las partículas
- cristalización
- velocidad de difusión de los subproductos

En el caso de las condiciones actuales en el proceso de Teijin Akra se partió de 10 variables de control:

- temperatura de entrada de fluido de calentamiento al reactor, equivalente a la temperatura de post-condensación
- tiempo de residencia
- viscosidad inicial del polímero amorfo
- concentración de grupos carboxilo
- flujo y temperatura de nitrógeno alimentado al reactor
- temperatura de salida del pre-cristalizador y del cristalizador, éste último equivalente a la cristalización
- Flujo de aire y humedad en la corriente de nitrógeno como medida de los “contaminantes” de la corriente de nitrógeno que pudieran hacer más lenta la velocidad de difusión de los sub-productos de la reacción en la corriente de nitrógeno.

La única variable que no se incluyó en este proyecto y que, de acuerdo a los modelos mencionados en la sección 2.1, sí afecta la velocidad de reacción es la forma de las partículas debido a que Teijin Akra sólo ha operado con la forma de chip semi-cilíndrica.

De las 10 variables independientes mencionadas, de acuerdo a la metodología aplicada, con sólo 4 de ellas se puede predecir el cambio en la viscosidad del polímero post-condensado con un coeficiente de determinación de 73.6% y un residual máximo de 0.02 unidades de viscosidad relativa.

En este caso no se cumple la hipótesis de encontrar una ecuación lineal multivariable con un coeficiente de determinación igual al 90%, pero el error residual sí es igual al 10% del valor actual de viscosidad relativa. Además si se toma en cuenta que tan sólo el error de medición de la viscosidad final equivale al 8% del error, se puede concluir que esta ecuación es un buen estimador.

Las variables con mayor influencia en la variabilidad de la viscosidad del polímero post-condensado son:

- Viscosidad inicial o viscosidad de polímero amorfo
- Temperatura de salida del cristalizador
- Tiempo de residencia en el post-condensador
- Punto de rocío en la corriente principal de nitrógeno

Esto no quiere decir que el resto de las variables mencionadas anteriormente no tengan efecto alguno en la viscosidad del polímero post-condensado, sino que para el rango actual de operación de dichas variables puede no haber un cambio significativo en ellas que implique un cambio en la viscosidad final.

La ecuación de Arrhenius puede ajustarse bien al proceso ya que la reacción de post-condensación sólida continua es totalmente dependiente de la temperatura de reacción y además la velocidad de reacción es muy lenta debido a que ocurre en estado sólido. Esta ecuación puede ser utilizada bajo las reservas de actualizarse a diferentes condiciones de temperatura de salida del cristalizador y tiempo de residencia ya que con los datos obtenidos para esta investigación se realizó el ajuste de la curva con sólo 3 puntos. Además deberá tomarse en cuenta que para la predicción del perfil del reacción respecto del tiempo, se considera mejor un modelo de orden $\frac{1}{2}$ con respecto del tiempo y no uno de primer orden como se propone.

La ecuación de minimización de costos en el cambio de nivel de viscosidad final, tiene como objetivo asegurar el cambio en las condiciones de operación sea el de menor costo posible, siempre y cuando se establezcan como restricciones los límites en las condiciones de operación de las variables propuestas en la ecuación multivariable.

Se recomienda actualizar la ecuación multivariable cada vez que se realice un cambio en el nivel de viscosidad final, o en las condiciones de operación de las variables temperatura de salida del cristalizador, tiempo de residencia o punto de rocío. Asimismo se deberá actualizar la ecuación cuando alguno de los instrumentos de medición cambie o se calibre sólo para asegurar la confiabilidad de la ecuación.

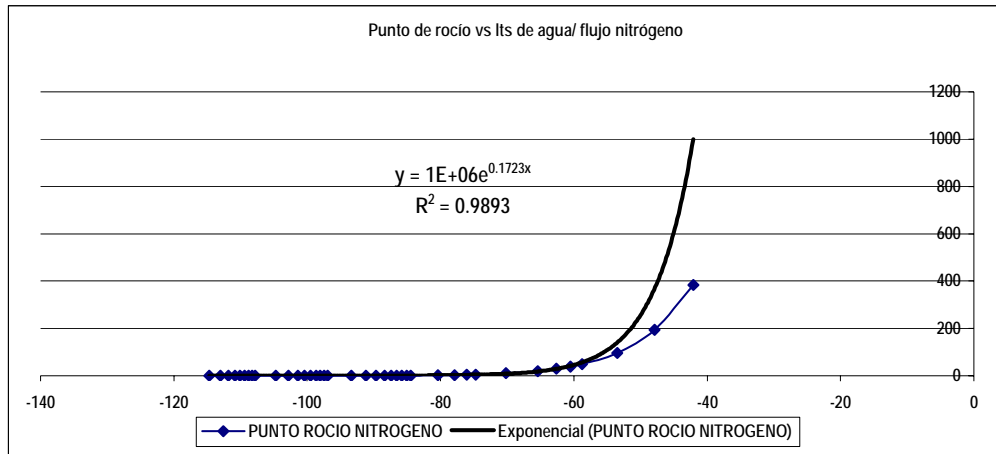
5.2. INVESTIGACIONES FUTURAS

Algunas de las líneas de investigación que se podrían continuar a futuro a partir de este proyecto son:

- Validar alguno de los modelos presentados en la sección 2.1, para simular el estado transitorio del proceso real. Esto permitiría a Teijin Akra contar con una herramienta que prediga el comportamiento del proceso en cambios de producción o cambios bruscos en las condiciones de operación. Los modelos propuestos, por los autores citados, están basados en datos experimentales a nivel laboratorio y hasta la fecha no se han escalado a nivel industrial.
- Proponer un método más robusto para la medición de la variable de respuesta, viscosidad relativa de polímero poliéster post-condensado y una vez que el método de medición haya sido probado, validar el modelo propuesto y si no se ajusta, corregir los parámetros para la ecuación propuesta.
- Modificar el modelo con variables tales como, concentración de antimonio, que se sabe tienen impacto en la velocidad de reacción, pero que la medición actual no es suficientemente precisa y frecuente para incluirla en el modelo presentado.
- Revisar el modelo a lo largo del tiempo para la detección de corrimientos de medición en las variables de control.
- Ajustar el modelo de cambio de viscosidad de orden $\frac{1}{2}$ con respecto del tiempo y la ecuación de Arrhenius para un rango mayor de temperatura de cristalización.

6. MEMORIA DE CÁLCULO DE COSTOS

Cálculo Costo Punto de Rocío



Flujo de nitrógeno considerado en la corriente de proceso:

968.75

m³/hr nitrógeno

Tabla estequiometrica nitrógeno			Tabla estequiometrica nitrógeno		
punto rocío	ppm Vol	lts agua contenida	punto rocío	ppm Vol	lts agua contenida
-42.1	397	384.594	-102.8	0.03	0.029
-47.9	200	193.750	-104.7	0.02	0.019
-53.5	100	96.875	-107.8	0.01	0.010
-58.8	50	48.438	-108.3	0.009	0.009
-60.5	40	38.750	-108.8	0.008	0.008
-62.6	30	29.063	-109.4	0.007	0.007
-65.4	20	19.375	-110.1	0.006	0.006
-70.2	10	9.688	-110.8	0.005	0.005
-74.7	5	4.844	-111.8	0.004	0.004
-76.1	4	3.875	-113	0.003	0.003
-77.9	3	2.906	-114.7	0.002	0.002
-80.4	2	1.938			
-84.5	1	0.969			
-85.1	0.9	0.872			
-85.8	0.8	0.775			
-86.6	0.7	0.678			
-87.4	0.6	0.581			
-88.4	0.5	0.484			
-89.7	0.4	0.388			
-91.2	0.3	0.291			
-93.4	0.2	0.194			
-96.9	0.1	0.097			
-97.5	0.09	0.087			
-98.1	0.08	0.078			
-98.7	0.07	0.068			
-99.5	0.06	0.058			
-100.4	0.05	0.048			
-101.4	0.04	0.039			

Cálculo Costo Punto de Rocío

Costo regeneración C-22 y agua helada
Costo Fijo

Considerando 51 Toneladas de Refrigeración/día
Costo Energía 0.1212 Ton. Refrigeración/día

	% agua helada	GPM	Toneladas refrigeración por día	\$	dlls/día
E-22	28%		33.47183972	14.28	1.730736
E-23	28%		33.47183972	14.28	1.730736
E-51	44%		52.59860528	22.44	2.719728

Teniendo como referencia la siguiente regresión:

$$\text{Punto rocío} = -155 + (\text{Temp salida } N_2 \text{ E-22}) \cdot 3.89$$

$$y \quad \text{Tsalida } N_2 \text{ E-22} = 2.25 \cdot \text{Flujo agua} \cdot (\text{Temp. agua helada entrada} - \text{Temp. agua helada salida})$$

donde

Punto rocío (=) °C

Temp. Agua helada (=) °C

Tsalida N_2 E-22(=) °C

Flujo agua = GPM

$$\text{Toneladas de refrigeración/min} = \text{flujo agua} \cdot \text{DT agua helada} \cdot 500/12000$$

Flujo agua = GPM

DT agua helada= °F

Costo extra por -°C/día -0.017067044 DT nitrógeno salida E-22

	44.67196453	TR extra
	5.414242101	dlls/día
e-22	flujo n2	968.75

Considerando un punto

rocío inicial

Punto de rocío final

Incial -60

Mínimo -70

Costo de enfriamiento E-22

m3/hr

contenido agua

		aproximadamente	32.38	lts
		remoción actual	5.78	lts
		remoción extra	26.60	lts
		ecuación de costos	37	lts
			26.60	lts
		Δh_{vapo}	0.28	kWhr/kg
Teb	373.15	Densidad agua	51.14	kmol/m3
		Peso mol	18.05	kg/kmol
		Densidad agua	923.02	kg/m3
		Cp	0.0011622	kwhr/kg °C
		Costo evaporación extra	19.56	dlls/día
		ΔH_{cond}	0.28	kWhr/kg
Tcond	373.15	Densidad agua	51.14	kmol/m3
		Peso mol	18.05	kg/kmol
		Densidad agua	923.02	kg/m3
		kwh totales	6.82	Calor removido
		Cp	0.0011622	kWhr/kg °C
		$mCp\Delta T + \Delta H_{\text{cond}}$	12.24	kWhr totales
		ΔT agua helada	5.70	°C
		Masa agua helada	1847.84	kgs/hr
		Volumen agua helada	2.00	m3/hr
		Volumen agua helada	528.85	gal/hr
		Volumen agua helada	8.81	gal/min
			15.52	TR /día extra
		costo extra condensación	1.88	dlls/día
		Costo total variable	26.85	dlls/día
			2.69	dlls/°C/día

Costo operación de cristizador

45.8	dlls/día
1.70	dlls/%
3.39	por 0.5 grados/día
6.79	dlls/grado/día

Costo operación BPU + Costo por aumento de viscosidad amorfo

Calentamiento	Sistema de vacío	tiempo	potencia promedio	
121.3114478	m3 gas 23.16	ton/día	65	25 kw
0.2755	dlls/m3 17.83	dlls/ton	20	43 kw
33.42130387	por lote 635	gpm	10	10 kw
Costo fijo			95	2.7401 dlls/lote
334.2130387	dlls/día 554.7594667	dlls/día	27.401	dlls/día
Aumentar 0.2 kw (2 min más de proceso)	7.70	dlls/día	0.381	dlls/día
			8.086	dlls/día/0.01 VR

Costo de Inventario en Proceso

Kgs polímero extra en el reactor =

Delta Tiempo Residencia* la capacidad actual De producción/(24)

Delta Tiempo Residencia x 1530

1530 DT residencia kg

Entonces el costo por hr de tiempo de residencia

1.498 dlls/kg
458.388 dlls/hr/año
1.255857534 dll/hr/día

Costo de venta polímero brillante

al año tomando un costo del 20% del valor del producto de inventario anual

7. BIBLIOGRAFÍA

1. <http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyester.htm>
2. <http://schwartz.eng.auburn.edu/polyester/history.html>
3. Gupta, Santosh y Kumar, Anil. "Reaction Engineering of Step Growth Polimerization". Plenum Press. New York. 1987.
4. Fornué, Franz, "Synthetic Fibers Machines and Equipment Manufacture, Properties". Hanser/ Gardner Publications Inc. Cincinatti. 1998.
5. <http://www.toyobo.co.jp/e/rd/catalyst/market.htm>
6. <http://www.teijin.co.jp/english/about/profile.html>
7. <http://www.alfa.com.mx/espanol/somos/alfahoy.html>
8. Ha, Kyoung y Rhee, Jun-Ku. "Optimal reaction conditions for the minimization of energy consumption and byproduct formation in a poly(ethylene terephthalate) process". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 86, pp. 993-1008, 2002.
9. Duh, Ben. "Reaction kinetics for solid-state polymerization of poly(ethylene terephatalate)". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 81. pp. 1748-1761. 2001
10. Webster's New World Dictionary
11. McGraw-Hill Staff, Sybil P. Parker. McGraw-Hill Dictionary of Specific and Technical Terms. McGraw-Hill .September, 2002.
12. Bequette , Wayne. " Process Dynamics Modeling, Analysis and Simulation". Prentice Hall International Series. New Jersey. 1998.

-
-
13. Chen, F.C. y Griskey, Richard. "Thermally Induced Solid State Polycondensation of Nylon 66, Nylon 6-10 and Polyethylene Terephthalate". *AIChE Journal*. Vol. 15. No. 5. pp. 680-685. 1969.
 14. Chang, T.M. "Kinetics of Thermally Induced Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate)". *Polymer Engineering and Science*. Vol 10. No. 6. pp. 364-368. 1970.
 15. Ravindranath, K. y Mashelkar, R. "Finishing Stages of PET Synthesis: a Comprehensive Model". *AIChE Journal*. Vol. 30. No. 3. pp. 415- 422. 1984.
 16. Ravindranath, K. y Mashelkar. "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. IX. Solid State Polycondensation Process". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 39. No. 6. pp. 1325-1345. 1990.
 17. Mallon, Frederick y Ray, Harmon. "Modeling of Solid-state Polycondensation. I. Particle Models". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 69. pp. 1233-1250. 1998.
 18. Mallon, Frederick y Ray, Harmon. "Modeling of Solid-state Polycondensation. II. Reactor Design Issues". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 69. pp. 1775-1788. 1998.
 19. Wang, Jia-Qin y Deng, De-Chun. "A Comprehensive Model for Solid-State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate): Combining Kinetics with Crystallization and Diffusion of Acetaldehyde". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 83. pp. 3133-3144. 2002.
 20. Jabarin, S.A. y Lofgren, E.A. "Solid State Polymerization of Poly(ethylene Terephthalate): Kinetic and Property Parameters". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 32. pp. 5315-5335. 1986.
 21. Hernández Sampieri, Roberto; Fernández, Carlos y Baptista, Pilar. "Metodología de la Investigación". McGraw Hill. México. 2003.
 22. Younger, Mary Sue. "Handbook for Linear Regression". Duxbury Press, Wadsworth Inc. Belmont, California. 1979.

23. <http://members.nuvox.net/~on.jwclymer/arr.html>

24. Fogler, Scott. "Elements of Chemical Reacion Engineering". Prentice Hall International Series. 2nd edition. New Jersey. 1992

25. Winston, Wayne & Ventkataramanan, Munirpallam. "Introduction to Mathematical Programming". Thomson Learning. California. 2003

26. <http://www.uv.es/~ivorra/Docencia/Programacion.pdf>

27. Hoffman, John. " PET and polyester markets face challenges despite high long-term growth". *Chemical Market Reporter*. Vol. 263. No. 20. pp. 6. 2003

28. Alperowicz, Natasha. "Zimmer to supply big polyester plant in China". *Chemical Week*. Vol. 164. No. 44. pp. 21.

Blatt, M. y Schittkowski, K. "Optimal control of one-dimensional partial differential algebraic equations with applications". *Annals of Operations Research Basel*. Vol 98. No. 1. pp. 45-64. 2000.

Cervantes, A. y Biegler, L. "Large-Scale DAE Optimization Using a Simultaneous NLP Formulation". *AICHE Journal*. Vol. 44. No. 5. pp. 1038. 1998.

Martinson, W.S. y Barton, P.I. "Distributed models in plantwide dynamic simulators". *AICHE Journal* . Vol. 47. No. 6. pp. 1372.2001.

http://labs.ee.psu.edu/labs/powerlab/front_rev.pdf. "Modern Heuristic Optimization Techniques with Applications to Power Systems". New Intelligent System Application Subcommittee Power System Analysis, Computing, and Economics Committee. IEEE Power Engineering Society.

Jackson, Edward J. " A user's guide to principal components". John Wiley & Sons, Inc. New York. 1991.