



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

**“ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA PARA LA CORRECCIÓN DEL MODELO DE
SIMULACIÓN DEL PROCESO PET”**

Que para obtener el Grado de:
Maestría En Ciencias De La Ingeniería

Presenta:
Ing. Marco Antonio Espinoza Fernández
G14071013
CVU 1010658

Director(a):
Dra. Ana Lidia Martínez Salazar
CVU 277554

Co-Director(a):
Dra. Marco Antonio Coronel García



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. **09 de diciembre de 2021**

OFICIO No. : U.177/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. MARCO ANTONIO ESPINOZA FERNÁNDEZ
No. DE CONTROL G14071013
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA PARA LA CORRECCIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN DEL PROCESO PET”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SECRETARIO:	DR.	MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
VOCAL:	DR.	NELSON RANGEL VALDEZ
SUPLENTE:	DR.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
CO-DIRECTOR:	DR.	MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cd madero@tecnm.mx
tecnm.mx | cd madero.tecnm.mx



**DECLARACIONES DE ORIGINALIDAD, PROPIEDAD
INTELECTUAL, CESIÓN DE DERECHOS Y/O
CONFIDENCIALIDAD**

Yo, Marco Antonio Espinoza Fernández estudiante del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero con el número de control G14071013; declaro en pleno uso de mis facultades mentales que el proyecto que realicé denominado “ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA PARA LA CORRECCIÓN DEL MODELO DE SIMULACIÓN DEL PROCESO PET”, fue desarrollado respetando los derechos intelectuales de las personas que crearon conceptos mediante las citas en las cuales indico su autoría, y cuyos datos de proporcionan en la bibliografía de la presente; así también la confidencialidad de los métodos, resultados o conocimiento que se hayan generado en el trabajo que se realizó. Por tal motivo me responsabilizo del contenido, autenticidad y alcance del presente proyecto. Altamira, Tamaulipas a Diciembre del 2021.



Ing. Marco Antonio Espinoza Fernández

DEDICATORIA

A mi familia, por luchar incansablemente para darme lo mejor, por esforzarse día con día para brindarme el apoyo necesario para estar en donde estoy; a mi madre por siempre estar ahí cuidarme, procurarme y darme todo el amor que una madre puede dar; a mi padre que ahora está en el cielo descansando, por sus consejos su educación y sus regaños; a mi hermana por ser el ángel que cuida y bendice nuestro hogar.

A mi futura esposa, que ha estado conmigo a lo largo de estos 9 años apoyándome en vida personal y profesional, ha estado ahí escuchándome en tiempos difíciles y motivándome a ser mejor persona cada día.

A mi segunda familia Bustamante González, que me ha acogido en su hogar como un integrante de su familia, me ha brindado un espacio en su mesa donde he podido escuchar y comprender muchas cosas, por sus consejos su apoyo sin duda fue fundamental para realizar todos mis propósitos.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a Dios por permitirme cumplir una meta más en mi vida, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de esta labor de investigación. Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por brindarme todas las herramientas necesarias para el cumplimiento de mi desarrollo profesional.

A mis padres Silvia Fernández Cruz y Rubén Espinoza López por brindarme la confianza y el apoyo moral para seguirme superando. A mi novia Lilybeth Bustamante González por su paciencia su ayuda y su motivación para salir adelante. A mi segunda familia José Gerardo Bustamante Aldana por su apoyo para encontrar soluciones a los problemas que se presentaban y la orientación emocional que me brindaba junto con su señora esposa la señora Martha Guadalupe González Vidales y su hija Lizeth Bustamante González. A la familia Bustamante Córdova, Marco Antonio Bustamante González y Jessica Córdova Ornelas por la facilitación de los recursos y el apoyo incondicional el montaje y armado del reactor.

A mis asesores de tesis la Dra. Ana Lidia Martínez Salazar y el Dr. Marco Antonio Coronel García, quienes junto a mi hombro con hombro trabajaron para la elaboración de este proyecto y su conocimiento fue de gran utilidad para la realización del mismo. A mis compañeros al MC. Jonathan Malpica que gracias a sus conocimientos realice las caracterizaciones necesarias a mi producto, a mis maestros el Dr. Nelson Rangel Valdez, el Dr. Pedro Martín García Vite, el Dr. Luciano Aguilera Vázquez que gracias a su madurez conocimientos y experiencia abrieron mi panorama de aprendizaje logrando que yo cumpliera con mis objetivos.

Estudio de la transferencia de masa para la corrección del modelo de simulación del proceso PET.

Resumen

En la presente investigación se expone que la industria petroquímica se encuentra limitada para mejorar sus procesos industriales por la falta de datos experimentales que permitan acoplar sus propiedades en programas de computación especializados. Para vencer esas limitaciones se ha modelado el proceso de producción del Polietilén Tereftalato (PET) en un simulador de uso convencional ASPEN PLUS® y se han comparado sus resultados con los proporcionados por una empresa específica del corredor industrial de Altamira Tamaulipas obteniendo una gran variación en los resultados. Al observar esto, se utilizó el módulo de usuario (UMPET) creado en un lenguaje de programación de Fortran para introducir al programa todos los fenómenos fisicoquímicos que se omitían para su simulación, una de estas propiedades es la transferencia de masa, la cual al ser tomada en cuenta para el modelado del equipo mejoró notablemente los resultados de la simulación reduciendo el error de un 75% a un 6.35%, pero aun así no es tan confiable la utilización del mismo. Por ello implementar una planta del proceso a escala brindó los datos experimentales necesarios para poder crear parámetros más apegados a la realidad; los cuales se trabajaron por medio de un software (PETPROCES) creado en Fortran basado en la regresión lineal múltiple con el método de mínimos cuadrados para reducir su error al mínimo. Llevando a la práctica lo anterior se logran obtener constantes de transferencia de masa, que posteriormente fueron introducidas al modelo de simulación en ASPEN PLUS® y con ello se obtuvo una disminución de error en los resultados comparados anteriormente de un 6.35% hasta un 0.02%. Lo anterior marca la pauta de la posible modelación de procesos industriales que necesiten ser mejorados.

Study of the mass transfer for the correction of the simulation model of the PET process.

Abstract

In the present investigation it is exposed that the petrochemical industry is limited to improve its industrial processes due to the lack of experimental data that allow its properties to be coupled in specialized computer programs. To overcome these limitations, the Polyethylene Terephthalate (PET) production process has been modeled in an ASPEN PLUS® simulator for conventional use and its results have been compared with those provided by a specific company in the Altamira Tamaulipas industrial corridor, obtaining a great variation in the results. When observing this, the user module (UMPET) created in a Fortran programming language was used to introduce to the program all the physicochemical phenomena that were omitted for its simulation, one of these properties is mass transfer, which being Taken into account for the modeling of the equipment, it significantly improved the simulation results, reducing the error from 75% to 6.35%, but even so the use of it is not so reliable. For this reason, implementing a process plant at scale provided the necessary experimental data to be able to create parameters that are closer to reality; which were worked through a software (PETPROCES) created in Fortran based on multiple linear regression with the least squares method to reduce their error to a minimum. By putting the above into practice, it is possible to obtain mass transfer constants, which were later introduced to the simulation model in ASPEN PLUS®, thereby obtaining a reduction in error in the results compared previously from 6.35% to 0.02%. This sets the standard for the possible modeling of industrial processes that need to be improved.

Índice General

Resumen	VI
Abstract.....	VII
Índice Tablas.....	X
Índice de Figuras	XI
1 Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo general.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Justificación del estudio.....	4
1.4 Organización de la tesis	5
2 Antecedentes	6
3 Marco teórico	10
3.1 Poli etilén tereftalato (PET)	10
3.2 Proceso de producción del PET	12
3.3 Simulación de procesos.	14
3.3.1 Proceso de modelaje para polímeros.	15
3.4 Módulos de usuario.....	17
3.4.1 Módulo de usuario UMPET.	17
4 Metodología.....	18

4.1	Implementación y evaluación del evaporador final de polimerización a escala....	25
4.2	Caracterización de los productos de reacción.....	27
4.2.1	Etilenglicol	27
4.2.2	Peso molecular del PET.....	27
4.3	Determinación de coeficientes de transferencia de masa.	27
4.4	Establecimiento del modelo, modificación del módulo de programación e implementación en aspen plus.....	29
5	Análisis y Resultados.....	30
5.1	Modelo base del proceso de producción del PET.....	30
5.2	Implementación y evaluación de planta piloto a escala.....	32
5.3	Caracterización del producto de reacción.....	35
5.3.1	Etilenglicol	35
5.3.2	Peso molecular del PET.....	37
5.4	Modificación e implementación del módulo de usuario UMTPET.....	38
6	Conclusiones.....	44
	Bibliografía.....	45
	Anexos.....	47

Índice Tablas

<i>Tabla 1. Propiedades específicas del PET.</i>	11
<i>Tabla 2 Componentes involucrados en la producción del PET</i>	20
<i>Tabla 3 Estequiometria relacionada con la producción de PET.</i>	23
<i>Tabla 4. Resultados obtenidos sin tomar en cuenta parámetros de transferencia de masa.</i> 31	
<i>Tabla 5. Resultados obtenidos tomando en cuenta parámetros de transferencia de masa.</i> 31	
<i>Tabla 6. Resultados reportados por la planta MG Polímeros S. A. de C. V. del Corredor Industrial Altamira, Tam.</i>	31
<i>Tabla 7. Producto obtenido de la experimentación</i>	34
<i>Tabla 8. Resultados de medición de índice de refracción y concentración del etilenglicol.</i> 36	
<i>Tabla 9. Resultados de peso molecular del PET obtenido con el DLS.</i>	37
<i>Tabla 10 Coeficientes de transferencia de masa calculados con la ecuación de la energía de activación</i>	39
<i>Tabla 11 Sustitución de las variables para su acoplamiento al modelo</i>	40
<i>Tabla 12. Adecuación de variables propuestas</i>	41
<i>Tabla 13 Valores de variables en su forma logarítmica</i>	42
<i>Tabla 14. Resultados obtenidos ingresando los parámetros A,B,C calculados experimentalmente.</i>	43

Índice de Figuras

<i>Figura 1</i> <i>Proceso de producción de PET extendido [2].</i>	12
<i>Figura 2</i> <i>Diagrama de flujo del método de trabajo a realizar para la obtención de coeficientes de transferencia de masa en el evaporador final de polimerización a escala.</i> 18	
<i>Figura 3.</i> <i>Proceso de producción de PET modelado en ASPEN PLUS.</i>	19
<i>Figura 4.</i> <i>Sección del evaporador final de polimerización “Finisher” a escala.</i>	26
<i>Figura 5.</i> <i>Variables involucradas en las corridas experimentales.</i>	26
<i>Figura 6</i> <i>Sección final de producción de PET experimental.</i>	32
<i>Figura 7</i> <i>Evaporador Final de polimerización enchaquetado.</i>	33
<i>Figura 8</i> <i>Evaporador final de polimerización operando a condiciones establecidas.</i>	33
<i>Figura 9</i> <i>Sección de código en la subrutina UMTPET donde se realizará la modificación para la introducción de los coeficientes nuevos.</i>	38
<i>Figura 10</i> <i>Parámetros A,B,C calculados con el programa de regresión final PETPROCES.f</i>	43

1 Introducción

Diversas investigaciones en el ámbito de la petroquímica secundaria en especial los polímeros, han sido determinantes para el crecimiento económico de las industrias de esta rama. El enfoque que se ha estimado es únicamente obtener materiales que cumplan con las características adecuadas para satisfacer necesidades sin evaluar el impacto que tienen para producirlos. Para esto, algunas de las investigaciones que realizaron en los últimos años fueron acerca de modelar procesos poliméricos, lo cual ha sido un problema a causa de la complejidad de las estructuras químicas. No existe una modelación que pueda predecir el comportamiento de los distintos tipos de polímeros, además que una sola molécula orientada de manera incorrecta puede cambiar las propiedades fisicoquímicas del mismo [1]–[3].

Un caso de suma relevancia que ejemplifica las limitaciones a vencer es la modelación del fenómeno de transferencia de masa en el evaporador final de polimerización del proceso de producción del “PET”, por sus siglas en inglés poli etilén tereftalato. Este caso no se ha podido completar con eficacia, debido a que las opciones para hacerlo no son suficientes para representar dicho fenómeno de transferencia real. Por ello se han creado módulos de usuario que son codificaciones de modelos matemáticos realizadas en un lenguaje de programación, que permiten ingresar información específica de equipos, reacciones químicas, propiedades de materiales, etc. Con el fin de lograr su implementación en un simulador de procesos convencional [4].

Los factores que son importantes dentro del evaporador final de polimerización son: la cinética de reacción, la difusión, la concentración, la velocidad de rotación, la temperatura, la presión, los discos rotatorios[5]. Todos estos, hacen variar un parámetro muy importante el cual siempre se ha omitido suponiéndolo constante, “la transferencia de masa”. Esta propiedad siempre ha sido tomada por condiciones estándar que trabajan con la “idealidad” de un sistema de evaporación operando en un proceso real, considerar esta condición llevará siempre al error. Realizar un escalamiento del evaporador final de polimerización, permitirá trabajar con las condiciones verdaderas de operación y ante ello se estudiará más a detalle el comportamiento del mismo [6].

Lo que se busca en este proyecto es encontrar un modelo de simulación, que permita conocer con precisión el comportamiento del proceso de producción PET, para su implementación en la industria.

1.1 Planteamiento del problema

Una gran proporción de ingenieros, dedican sus carreras al desarrollo de modelado de procesos para plantas de producción. Su trabajo ha sido de alto impacto, derivado a esta actividad se han podido optimizar los mismos. A medida que realizan estudios de procesos, ya sea relacionado con hidrocarburos, productos químicos o polímeros; siempre se aplican tecnologías y herramientas de modelado de procesos para capturar y aplicar la comprensión de ingeniería fundamental de los procesos industriales. Estas herramientas, generalmente ofrecen a los ingenieros e investigadores un entorno robusto y fácil de usar para desarrollar y aplicar modelos de forma rápida y productiva [7].

El uso de la tecnología de modelado de procesos en la industria de los polímeros ha sido indiferente, ya que estas actividades solo se realizaban por investigadores académicos o especialistas de modelado seleccionados en organizaciones de ingeniería. Cuando se necesitaba realizar un proyecto que involucrara la producción de un polímero, el modelo se limitaba a los parámetros de experiencia que tenían los investigadores, es decir, se basaban en la reacción de polimerización y en ecuaciones que describen el comportamiento de un determinado reactor. Tanta era la ignorancia que cuando se necesitaba hacer cálculos de equilibrio de masa y calor para los polímeros, estos se aproximaban como hidrocarburos, es decir, se tomaban las propiedades físicoquímicas de estos. La falta de valores extraídos de experimentos y el poco trabajo en termodinámica de polímeros limitaron aún más el impacto del trabajo de modelado de polímeros. Por ejemplo, cuando se intentaba trabajar con reacciones de polímeros en reactores, el equilibrio de fase y transferencia de masa se omitían y su aplicación no tenía sentido. Debido a esto los modelos establecidos no daban una veracidad completa en la descripción de su comportamiento en la industria. La credibilidad de estos modelos de reactores fue muy baja ya que únicamente se podían utilizar por los ingenieros que lo realizaron y no se podían integrar a simuladores convencionales [8].

La simulación de procesos, especialmente en el trabajo con polímeros, no ha sido muy utilizada, y se cuestiona que sea posible modelar procesos poliméricos con simuladores de procesos convencionales; como consecuencia de la falta de datos experimentales. Esto causa que dichos procesos no puedan modelarse y por consecuencia optimizarse de buena manera, por la incertidumbre en los resultados. Todo esto causado por la complejidad de los componentes. Aunado a esto, surgen diversos temas de interés en el campo de los polímeros, como lo son: la caracterización de especies, los modelos de las propiedades termofísicas para sistemas, los mecanismos de reacción, las operaciones unitarias particulares de la manufactura, etc.

Los desarrollos tecnológicos, en conjunto con herramientas de modelado para procesos poliméricos han evolucionado recientemente. La verificación de que el modelar procesos poliméricos era efectivo con simuladores, fue realizada muy tarde, a principios de los años 90's. Sin embargo, se han hecho adelantos clave en muchas áreas del modelado de procesos poliméricos lo que ha logrado desarrollar trabajos de alta credibilidad para el diseño de procesos y su optimización. Debido a esto la industria polimérica creció exponencialmente [9].

Algunos de los adelantos realizados enfocados en el estudio del proceso de producción de PET, se han basado en adaptar distintos modelos que logren adecuarse al mismo, viéndose limitados en muchas áreas, por ejemplo, el estudio del equipo de evaporación para la polimerización final llamado "Finisher". No se han encontrado parámetros verdaderos que logren adaptar este equipo por su complejidad y por los fenómenos que se ocurren dentro de él. La forma en que han modelado este equipo es combinando ecuaciones de difusión con ecuaciones cinéticas de reacción, basadas en tomar como constantes los coeficientes de transferencia, lo que implica la incertidumbre en los resultados obtenidos. Existe la particularidad que debido a la presencia de burbujas de gas dentro del polimerizador, el área de contacto o transferencia de masa incrementa para la interface. Las especies volátiles no se difunden únicamente dentro del vapor sino que también lo hacen dentro de las burbujas que se forman por la aparición del vacío [10].

Este punto de vista expone los retos que tiene el modelado de polímeros y las posibles innovaciones que tienen los desafíos, en particular el de adecuar un modelo del evaporador finisher con datos reales de transferencia de masa.

Las mejoras que se obtendrán podrán reducir considerablemente el error en la simulación del proceso y la incorporación precisa de ecuaciones que intervienen en el proceso químico.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Determinar experimentalmente los coeficientes de transferencia de masa del evaporador final de polimerización, en el proceso PET, mediante la implementación de un diseño de planta a escala. Derivado de lo anterior, establecer un modelo certero que permita su simulación en aspen plus.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Estudiar el modelo base de simulación del proceso de producción de PET.
2. Implementar y evaluar el evaporador final de polimerización a escala.
3. Caracterizar el producto de la reacción y determinar coeficientes de transferencia de masa.
4. Establecer el modelo, modificar módulo de usuario e implementarlo en aspen plus

1.3 Justificación del estudio

La falta de datos experimentales en la transferencia de masa de procesos poliméricos especialmente en el proceso de producción de PET, para su posible simulación y por consecuencia su optimización, lleva a la necesidad de obtener los parámetros que describen el fenómeno de la transferencia de masa en el evaporador final de polimerización “Finisher”. Utilizando el escalamiento de plantas, se ha logrado modelar un proceso de manera confiable precisando las condiciones de operación sin realizar un paro en él; lo cual permitirá realizar un trabajo de investigación/aplicación.

El desarrollo de este proyecto contribuye a disminuir con las limitaciones en la modelación de procesos poliméricos; demostrará la importancia de la limitante en la transferencia de masa; brindará las bases técnicas para la modelación de otros polímeros; reducirá el costo energético para la producción del PET; beneficiará a los simuladores de uso comercial porque podrán incluir en su software nuevos datos de equipos a través de los módulos de usuario;

ofrecerá a las empresas productoras de PET un modelo de simulación que permita optimizar su proceso y por consecuencia aumentar sus ingresos.

1.4 Organización de la tesis

El documento de tesis está organizado en 6 capítulos, a continuación, un breve resumen de cada uno:

En esta sección, Introducción, se describe a detalle lo que se va a realizar partiendo el problema existente y las limitaciones a vencer, los pasos a seguir para vencerlas y los beneficios obtenidos al concluir exitosamente el proyecto de investigación.

El capítulo 2 aborda los antecedentes donde se redacta de manera detallada todas las investigaciones realizadas sobre este tema, las mejoras que se han hecho, las áreas de oportunidad y el impacto que han tenido en esta línea de investigación de mejora de procesos químicos. En el capítulo 3, Marco Teórico, se incluye el sustento bibliográfico clave para lograr una correcta comprensión de la Metodología aplicada (Capítulo 4) y a la vez, proporciona una base para la interpretación y discusión de resultados (Capítulo 5). Finalmente, en el Capítulo 6 se concluye destacando los logros, el cumplimiento de metas y las aportaciones que este proyecto de investigación deja a la ciencia y la tecnología.

2 Antecedentes

Poder mejorar un proceso polimérico en el pasado era todo un reto, no existía forma alguna de dar credibilidad a los resultados y mucho menos llevarlo a nivel industrial. En la última década se ha desarrollado mucho el modelado de procesos poliméricos a través del desarrollo de herramientas y modelos fisicoquímicos que describen el comportamiento de cada polímero en específico. En la actualidad todos los procesos de polímeros importantes comercialmente se han modelado con éxito usando simuladores convencionales, estos proporcionan nuevas funciones y parámetros que involucran los principales problemas de su modelado. Algunos ejemplos son: el concepto de segmento en simuladores de procesos, el modelo de coeficiente de actividad polimérica basado en segmentos [11], el concepto de atributos de componente para cuantificar la estructura molecular de polímeros en simuladores de proceso [1], la ecuación de polímero-estado que se aplica en parámetros basados en segmentos [12], el algoritmo de cálculo de distribución de peso molecular para polímeros de adición lineal [13], el algoritmo flash para polímeros fraccionamiento con distribución de peso molecular, etc. [14].

Por medio del avance tecnológico del modelado de polímeros, se demostró que tiene gran aplicación industrial, lo que hizo que se expandiera rápidamente. En la actualidad es acogido

en muchas áreas industriales y estas han reportado una gran cantidad de modelos exitosos con un significativo ingreso económico.

Los modelos de proceso de polímeros ahora se utilizan rutinariamente fuera de línea para ayudar a desarrollar nuevos procesos, diseñar nuevas plantas, evitar problemas existentes y optimizar las operaciones. Además, se utilizan cada vez más para servir como sistemas de monitoreo en línea y para mejorar los sistemas de control existentes. Esto se debe a los avances en los sistemas integrados de modelado de procesos y la tecnología de estimación de estado en línea para modelos de primer principio a gran escala [15]. Ahora es directo construir y validar un modelo en estado estable, para convertir el modelo de estado estacionario en uno dinámico que incorpora todos los controladores, para poner el modelo de estado estable en línea como calculadoras en línea para fines de monitoreo de procesos, para poner el modelo dinámico en línea y tener las variables de estado del modelo validadas con datos en tiempo real, para aplicar el modelo dinámico en línea como predictores de búsqueda anticipada, para aplicar el modelo dinámico como simuladores de entrenamiento de operador, etc. El modelo dinámico validado en línea se puede utilizar para generar modelos de espacio de estado lineal que se utilizarán con controladores predictivos de modelos. En resumen, la inversión en el desarrollo de modelos de procesos de polímeros ahora produce rendimientos de muchas diferentes maneras.

La aparición de la simulación de procesos poliméricos en específico del PET se comenzó con el trabajo de los siguientes investigadores:

T.F.Mmckenna [16] en 1995, realizó el diseño de un modelo simplificado de un evaporador de película ascendente para la desvolatilización de soluciones de polímeros, con el cual se puede diseñar y evaluar el rendimiento de estos. Este modelo solamente necesita como datos de alimentación, valores para la difusividad de las especies volátiles y su concentración de equilibrio, además de una estimación de la viscosidad del polímero en solución. Utiliza también los parámetros de tamaño y geometría más que nada como variables de optimización. Al realizar un análisis de los resultados del modelo se observó que la

concentración de salida del evaporador se aproximó al valor de la concentración de equilibrio de los materiales volátiles en el polímero fundido, se analizó que si se ignora este último valor en el desarrollo conduce a la subestimación del tamaño real del polímero. Esta investigación fue la primera en considerar la transferencia de masa y al transporte de fluidos como aspectos importantes del problema. En la aplicación del modelo se pudo observar que si se hace girar el disco de rotación a mayor velocidad de 1 rpm no influía en nada para la optimización del proceso, en cambio incrementaba los costos de consumo de energía.

D.A. Tremblay [3] realizó el desarrollo y validación del proceso de producción del poliéster y PET utilizando simulación de procesos, menciona que la simulación de procesos se ha utilizado mucho en la industria durante varias décadas. Describió detalladamente el proceso de producción del PET en todas sus etapas, pero concluyó que su modelo de simulación no tienen comparación exacta con las presentadas en una planta real. Además, realizó una codificación en fortran llamada UMPET donde se pueden incluir todas las propiedades que se están considerando ideales, para poder ser ejecutadas en un simulador de uso comercial como lo es el aspen plus.

S. I. Cheong, and K. Y. Choi, [17] en 1995, propuso un modelo de multicomportamiento para la condensación del poli etilén tereftalato en un reactor de disco giratorio, el cual se basó en que una parte del disco se encuentra sumergida con el producto y otra parte de la misma proporción se encuentra fuera, ellos investigaron los efectos de la velocidad de rotación del discos, numero de discos, temperatura de reacción y presión. Se observó que el etilenglicol se elimina en mayor cantidad si se tienen capas de polímero más delgadas en los discos giratorios, y que el área de la interface mejora por la presencia de burbujas de etilenglicol que representa aproximadamente el 50% del área de transferencia de masa total. Se concluye que la velocidad de polimerización aumenta a medida que se usan más discos, pero se debe tener cuidado porque si se exceden la cantidad de discos, se pueden formar películas de polímero más gruesas, que eviten la separación del etilenglicol y por lo tanto una eficacia de polimerización reducida. Con respecto a la presión y temperatura concluyó que a una presión

fija alcanzando la conversión de equilibrio si se aumenta la segunda, puede aumentar aún más la velocidad de reacción.

C. Laubriet y B. Lecorre propusieron un modelo de dos fases para el análisis de un proceso continuo de producción de PET, en este mostraron que la fase de masa fundida es del tipo de flujo tapón, y la fase vapor está bien mezclada. Realizaron un experimento de distribución del tiempo de residencia, la transferencia de masa, la presión de polimerización, la temperatura y concentración de catalizador para la producción del polímero y su influencia sobre el peso molecular del polímero y las concentraciones de grupos finales y productos secundarios. En el modelo de dos fases propuesto, no se hizo distinción entre la fase de película y la fase de masa fundida por lo que acoplaron las ecuaciones de balance de masa en una sola, supusieron que la resistencia de transferencia de masa solo está presente en la fase de fusión. La mayor ventaja de este modelo es que se puede aplicar en cualquier geometría de un reactor que caracterice los fenómenos de transferencia de masa en la interfase líquido-vapor y tomar en cuenta que para las aplicaciones del modelo propuesto es necesario encontrar el valor de coeficientes de transferencia de masa que ajuste a los datos experimentales de la planta [10].

Al observar las limitantes de los investigadores en la producción de PET, el principal factor que influye en el proceso es la transferencia de masa, como lo mencionan en sus investigaciones. Sus modelos de simulación tienen diferencia con los presentados en una planta de tamaño real, por lo cual trabajar con una planta a escala, y tomando en cuenta las consideraciones de trabajar con discos rotatorios, su tamaño, la velocidad de rotación, la temperatura y presión, se podrá modelar de manera correcta dicho proceso y por consecuencia su implementación en un simulador de procesos convencional podrá ayudar a optimizar las condiciones de operación.

3 Marco teórico

3.1 Poli etilén tereftalato (PET)

El PET es un tipo de materia prima plástica derivada del petróleo, correspondiendo su fórmula a la de un poliéster aromático. Su denominación técnica es poli etilén tereftalato o Poli tereftalato de etileno. Empezó a ser utilizado como materia prima en fibras para la industria textil y la producción de *films* [5].

El PET (poli etilén tereftalato) perteneciente al grupo de los materiales sintéticos denominados poliésteres, fue descubierto por los científicos británicos Whinfield y Dickson, en el año 1941, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. Recién a partir de 1946 se lo empezó a utilizar industrialmente como fibra y su uso textil ha proseguido hasta el presente. En 1952 se lo comenzó a emplear en forma de film para el envasamiento de alimentos. Pero la aplicación que le significó su principal mercado fue en envases rígidos, a partir de 1976; pudo abrirse camino gracias a su particular aptitud para el embotellado de bebidas carbonatadas.

Es el polímero para el cual los fabricantes de máquinas internacionales han dedicado el mayor esfuerzo técnico y comercial. Efectivamente, los constructores han diseñado ex profeso y con inversiones cuantiosas, equipos y líneas completas perfectamente adaptadas a los parámetros de transformación del PET, cuya disponibilidad accesible a todos los embotelladores, unida a la adecuada comercialización de la materia prima, permitió la expansión de su uso en todo el mundo.

Algunos usos y aplicaciones son: procesable por soplado, inyección y extrusión, botellas, películas, láminas, planchas y piezas, transparencia y brillo con efecto lupa, excelentes propiedades mecánicas, barrera de los gases, bioerentable-cristalizable, esterilizable por una radiación gamma y óxido de etileno, costo/moldeado, posicionado en la posición número uno en reciclado, liviano. Los datos técnicos del compuesto se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades específicas del PET.

Propiedad	Valor
Valor límite de la viscosidad medido en ácido dicloroacético a 25°C en cp	1.07
Punto de fusión °C	252/260
Contenido de Acetaldehído en ppm	<1
Contenido de grupos carboxílicos en M/kg	20
Densidad aparente [g/cm ³] aprox.	0.85
Permeabilidad en oxígeno a 23 °C,100% Rf	2
Permeabilidad en nitrógeno a 23 °C,100% Rf	9
Permeabilidad en dióxido de carbono	5.1

3.2 Proceso de producción del PET

La mayoría del PET se produce a partir de ácido tereftálico purificado (TPA) y etilenglicol (EG). Aunque se encuentran muchas configuraciones de proceso en la industria del poliéster, todas involucran una serie de tres o más reactores. Para fines de demostración, se ha tomado un modelo de un proceso típico de cinco reactores, como se muestra en la Figura 1.

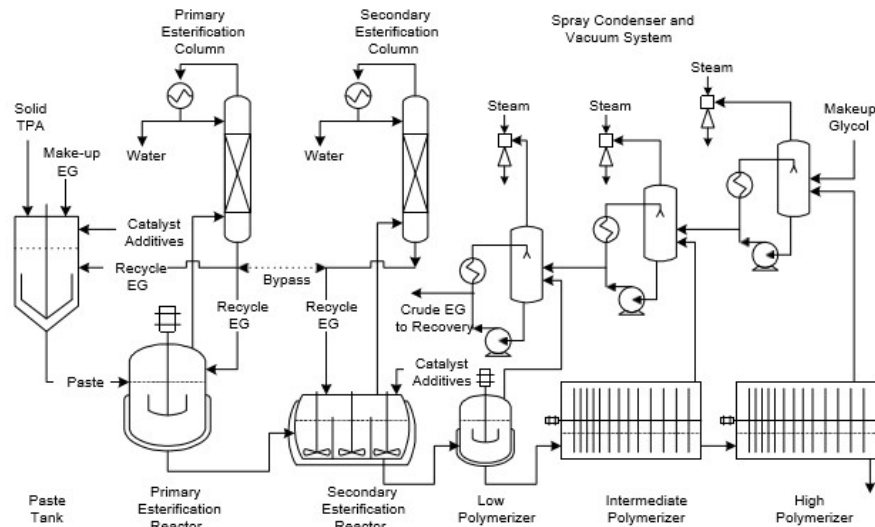


Figura 1 Proceso de producción de PET extendido [2].

El ácido tereftálico sólido se mezcla con etilenglicol en cantidades cuidadosamente medidas. La relación molar de etilenglicol a TPA es una variable de proceso crítica, por lo que muchas plantas utilizan esquemas de control para ajustar la velocidad de alimentación de glicol para mantener constante la densidad de la pasta (la densidad es un buen indicador de la relación molar). La pasta resultante se alimenta al primer reactor, que se conoce como reactor primario de esterificación o PE. Típicamente, el PE se opera a una presión de 1-8 bar y una temperatura de 255-280 °C. A temperaturas más bajas, el rendimiento del reactor está limitado por la solubilidad de TPA en el oligómero. El comportamiento del reactor es altamente no ideal porque el volumen aparente del reactor depende de la cantidad de TPA sólido. A temperaturas más altas, el rendimiento del reactor está limitado por la velocidad de transferencia de masa sólido-líquido. En estas condiciones, el rendimiento del reactor depende del tamaño de partícula de TPA [3].

El oligómero del esterificador primario se alimenta al esterificador secundario (SE). El esterificador secundario generalmente se ejecuta cerca de las condiciones atmosféricas con temperaturas un poco más altas que el PE. Con frecuencia, el SE se divide en varias cámaras para mejorar la efectividad del reactor. En el modelo propuesto, se establece que el SE está dividido en tres cámaras de igual tamaño. Cada cámara se representa como un reactor CSTR ideal. Estos supuestos están justificados por estudios de sensibilidad que indican que la mezcla de vapor de regreso entre las etapas tiene poca influencia en las predicciones del modelo.

El vapor de cada reactor de esterificación se rectifica en una columna de destilación de múltiples etapas. En la industria, muchos procesos usan una columna para soportar ambos reactores. Las columnas eliminan el agua y otros subproductos de reacción volátiles, incluido el acetaldehído. El exceso de etilenglicol se recupera y se devuelve al tanque de pasta y a los reactores de esterificación. La velocidad de reciclaje de cada reactor de esterificación puede manipularse para controlar la relación de monómero local.

El tercer reactor, o polimerizador bajo, está compuesto típicamente de un CSTR simple. El polimerizador bajo (LP) funciona a una presión de vacío media (0.5 a 4 mmHg). Esta etapa elimina la mayor parte del exceso de etilenglicol y agua que queda en el polímero. En la mayoría de las plantas, la viscosidad intrínseca del polímero en el polimerizador bajo es inferior a 0.2 dl / gy el LP se comporta de manera ideal. A niveles de viscosidad más altos, el bajo polimerizador se vuelve limitado por transferencia de masa.

Los reactores finales, conocidos como el polimerizador intermedio (IP) y el polimerizador final “Finisher”, funcionan a presiones de vacío más bajas, a menudo tan bajas como 1 mmHg. Muchas plantas usan reactores de anillo de disco, que contienen varios discos anulares unidos a un eje giratorio. El polímero fluye a través de agujeros cortados en los discos. A medida que los discos giran, generan una película superficial, que mejora la velocidad de evaporación. Debido a la alta viscosidad del polímero, el rendimiento de los reactores de acabado está limitado por la velocidad de transferencia de masa de vapor líquido. Esto hace que el rendimiento del reactor sea una función de la velocidad de rotación del eje, así como de la temperatura, la presión y el rendimiento.

El vapor de los reactores de polimerización se recupera usando una cascada de condensadores de pulverización. Los condensadores de pulverización recuperan la mayor parte del etilenglicol generado por las reacciones. El etilenglicol recuperado en los condensadores de pulverización puede purificarse o reciclarse directamente al tanque de pasta, dependiendo de la calidad del producto.

Hay varios factores que deben considerarse para simular los reactores en un proceso de poliéster fundido. Estos incluyen mezclas no ideales, limitaciones de transferencia de masa e incertidumbre en el verdadero volumen operativo.

Muchos reactores industriales contienen deflectores que dividen el reactor en dos o más zonas de mezcla. Estos reactores pueden representarse como una serie de CSTR. Las corrientes de reciclaje se pueden usar para dar cuenta de la mezcla inversa en las fases líquida y de vapor. Los reactores de acabado pueden simularse como una serie de reactores CSTR, representando cada espacio entre discos sucesivos como una etapa de mezcla ideal. En el modelo presentado aquí, se simulan el IP y Polimerizador final como reactores de flujo enchufable con transferencia de masa limitada [17].

3.3 Simulación de procesos.

“Simulación es la imitación de la operación de un proceso del mundo real o de un sistema en el tiempo” o definido de otra forma, la simulación es una técnica, donde un modelo, tal como una hoja de cálculo, es iterado con diferentes valores de entrada, con la intención de conseguir una completa representación de todos los escenarios que podrían ocurrir en una situación incierta.

La simulación de procesos ya sea a través de simuladores comerciales (Aspen Plus, Hysys, Chemcad, PRO/II, etc.) o la programación en Excel, MatLab, Visual Basic o cualquier otro lenguaje de programación, es una herramienta que proporciona innumerables facilidades a la industria química, petrolera, energética y demás, contribuyendo a convertir los objetivos de una compañía en realidad, esto ya que una “planta virtual” construida con simuladores es la mejor forma de ahorrar dinero y tiempo, de proteger el medio ambiente y las vidas humanas

de quienes trabajan en las plantas, esto se consigue puesto que es posible plantear escenarios “*what if*” y de este modo evitar problemas y consecuencias desastrosas [18].

3.3.1 Proceso de modelaje para polímeros.

El modelaje de los procesos poliméricos se realiza con base en los siguientes aspectos que nos asegurarán que el modelo sea el correcto.

Caracterización de componentes. Una especie polimérica no es un componente simple, sino un ensamble de muchas cadenas de diferentes longitudes y composición. Dependiendo del tipo de producto polimérico y el proceso usado, información tal como el tipo y número de ramificaciones para polímeros no lineales o la distribución de tamaño de partícula para polímeros en emulsión o suspensión puede ser requerida para caracterizar completamente el polímero. Por otra parte, muchas de las características del polímero no son estáticas, sino que cambian durante el procesamiento; en los reactores, las reacciones de polimerización alteran la longitud de cadena y su distribución, y algunas veces pueden ocurrir otras reacciones que modifican la composición y/o la estructura molecular de la cadena.

Modelos de propiedades termofísicas. Un modelo de propiedades termofísicas es una colección de las principales propiedades que van a ser calculadas para componentes puros y mezclas, así como los métodos requeridos para calcular cada una de estas propiedades en una simulación. Los parámetros requeridos en estos modelos son tomados de bancos de datos en el simulador.

Cinética en polimerización. En la industria de procesos de polimerización industriales, los tipos de mecanismos cinéticos incluyen fusión, emulsión, solución, suspensión, etc. y los mecanismos deben basarse en fuentes bien establecidas que de preferencia ofrezcan mecanismos probados y validados contra datos industriales.

Modelos de operaciones unitarias. Muchas de las operaciones unitarias son específicas para procesos de producción de polímeros, algunas de éstas incluyen la volatilización para remover monómeros residuales y/o solventes, y los extrusores para moldear polímeros. Aunque la principal función de estas operaciones es a menudo la transferencia de masa o el mezclado, simultáneamente pueden también estar ocurriendo reacciones de polimerización. El nivel de rigor requerido en estos modelos depende altamente de la aplicación, el cual puede

ir desde simples cálculos de balance y energía, hasta cálculos rigurosos de transferencia de masa y calor combinados con cálculos de cinética de polimerización.

En los últimos veinte años ha habido innovaciones clave en diversas áreas del conocimiento que han hecho posible el desarrollo de modelos de simulación confiables para el diseño y optimización de procesos poliméricos. En la actualidad, virtualmente todos los procesos poliméricos comercialmente importantes han sido modelados con éxito, en diversos grados de complejidad, por medio de simuladores de procesos. Las innovaciones en la tecnología de simulación de procesos poliméricos han estado enfocadas principalmente a los siguientes puntos:

- Estructura molecular del polímero. El valor de la modelación del polímero radica, en primer lugar, en la habilidad de calcular y seguir la pista a la calidad del polímero en términos de atributos de la estructura molecular del polímero tales como el grado de polimerización. La distribución del peso molecular, la composición del polímero, la frecuencia de ramificación, contenido de gel, etc.
- Ingeniería de reacción de la polimerización. Los simuladores de procesos proveen modelos cinéticos para sistemas de polimerización comúnmente utilizados e interfaces para modelos cinéticos proporcionados por el usuario.
- Transferencia de masa. La transferencia de masa juega un papel determinante en sistemas poliméricos. Por ejemplo, la velocidad de reacción en polimerización por condensación puede verse afectada significativamente por la concentración de las sustancias volátiles que es limitada por la velocidad de transferencia de masa de fase reactiva viscosa a fase vapor.
- Equilibrio de fases. En sistemas de reacción de múltiples fases el equilibrio de fases controla la composición de las sustancias. Los cálculos de equilibrio de fases son también críticos para la operación de separación de monómeros o recuperación de solvente.
- Estimación de parámetros. La estimación de parámetros rápida y confiable para cinética de reacción de polímeros es esencial para el desarrollo exitoso de un modelo preciso que cubra un amplio intervalo de condiciones de operación [9].

3.4 Módulos de usuario.

Un módulo de usuario se utiliza cuando los modelos integrados proporcionados por Aspen Plus no satisfacen sus necesidades. Por ejemplo, se puede diseñar un módulo de usuario para un modelo de operación de unidad completa, propiedad física completa, cálculo de costos, propiedades de flujo especiales o informes de flujo, o agregar cálculos a modelos de operación de unidad Aspen Plus incorporados. El módulo consta de una interfaz y de una o más subrutinas de Fortran. Los usuarios experimentados de Aspen Plus con conocimientos de programación de Fortran encuentran que los módulos de usuario son una herramienta muy poderosa para personalizar modelos de proceso [24].

3.4.1 Módulo de usuario UMPET.

Puesto que los simuladores de procesos comerciales como el Aspen Plus son construidos en un esquema generalizado, para simular equipos complejos donde ocurren en forma simultánea varios procesos como el evaporador final de polimerización existe la opción de crear y usar un programa de computadora externo al simulador o módulo de usuario y seguir un procedimiento para que el simulador haga uso de él. Se localizó una subrutina externa de transferencia de masa construida en el lenguaje de programación Fortran que ayuda a calcular el régimen de evaporación de las sustancias volátiles en el reactor de polimerización. El nombre de la subrutina es UMPET, fue construida por D.Tremblay [3] y al enlazarse al simulador Aspen Plus, permite el cálculo del régimen de evaporación (E_i) de la ecuación 1, utilizando la concentración en la fase líquida y en la interfase, aunque en su forma original sólo para ciertos valores constantes de $k_{L,i}$. La codificación Fortran de UMPET se puede ver en el anexo A.

$$E_i = k_{L,i}a(C_i^0 - C_i^*) \quad (1)$$

Para un reactor tubular:

$k_{L,i}a$ = Coeficiente de transferencia de masa (1/s)

C_i = Concentración de la especie i (mol/m³)

E_i = Régimen de evaporación (mol/m³s)

4 Metodología

Como observamos en la Figura 2, en esta sección se analizó el proceso de producción de PET modelándolo, con apoyo del simulador Aspen Plus. Con base en los resultados del simulador, se detalla el proceso de implementación del modelo experimental del evaporador final de polimerización del proceso de producción de PET. En el modelo se realizaron variaciones en la velocidad de agitación, en la presión de vacío, el área de la aleta y en la temperatura del sistema, con el fin de conocer el comportamiento de las constantes A , B y C en la determinación de los coeficientes de transferencia de masa en el evaporador final de polimerización.

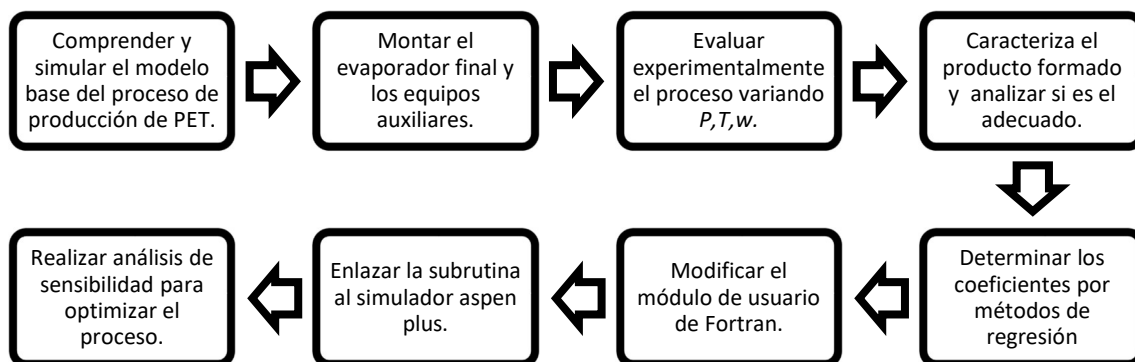


Figura 2 Diagrama de flujo del método de trabajo a realizar para la obtención de coeficientes de transferencia de masa en el evaporador final de polimerización a escala.

Se utilizó dispersión de luz dinámica (DLS) para caracterizar el producto y validar sus condiciones, posteriormente se calculó por métodos estadísticos el valor de los coeficientes de transferencia de masa, se aplicó el modelo corregido y se introdujo al módulo de usuario para su accionamiento en el simulador aspen plus.

Simulación del proceso de producción de PET.

Para el estudio y análisis de las capacidades del simulador Aspen Plus para modelar el proceso de producción de PET, se tomó el proceso mostrado en la Figura 3 como modelo base.

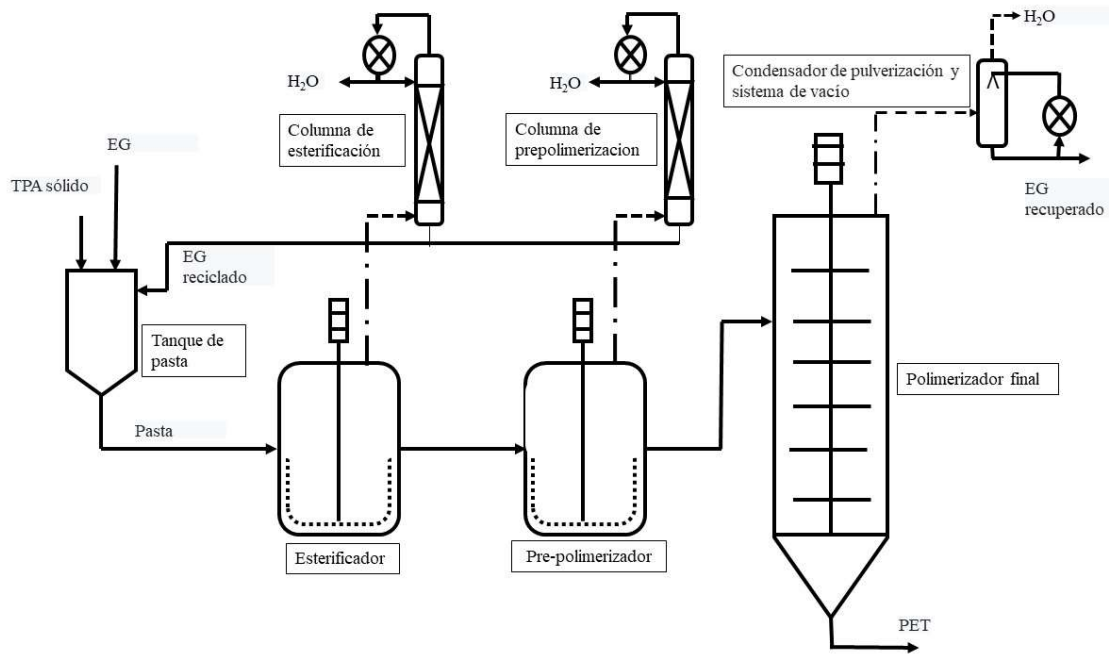


Figura 3. Proceso de producción de PET modelado en ASPEN PLUS.

Para llevar a cabo el modelo base de simulación de la planta piloto, se comenzó con el análisis del proceso con el cual fue diseñado, esto para comprender su funcionamiento, la capacidad de producción, la forma de operación, la calidad del producto final, los parámetros que intervienen, los equipos y su función. Para este paso se tomó como base el proceso descrito en el libro de K.Seavy [2].

Caracterización de componentes

En el modelo, se caracteriza el polímero utilizando el enfoque de segmento, en el que las reacciones se escriben en términos de monómeros y unidades repetidas de polímero y grupos finales. Usando este enfoque, se define un grupo final y un segmento repetido asociado con cada monómero. Se definen segmentos adicionales para dar cuenta de algunas de las reacciones secundarias que ocurren en este proceso. En la Tabla 2 resume los principales componentes y segmentos del modelo.

Tabla 2 Componentes involucrados en la producción del PET

Fórmula	Nombre	Estructura
H₂O	Agua	H ₂ O
EG	Etilén glicol	HO(CH ₂) ₂ OH
TPA	Ácido tereftálico disuelto	HO-C=O(C ₆ H ₆)O=C-OH
TPAs	Ácido tereftálico sólido	HO-C=O(C ₆ H ₆)O=C-OH
DEG	Dietilenglicol	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH
AA	Acetaldehído	H(C=O)CH ₃
PET	Poli Etilén Tereftalato	Estructura creada por segmentos
t-EG	Etilén glicol segmento de terminación	~O(CH ₂) ₂ OH
b-EG	Etilén glicol segmento repetitivo	~O(CH ₂) ₂ O~
t-TPA	Ácido tereftálico segmento de terminación	~C=O(C ₆ H ₆)O=C-OH
b-TPA	Ácido tereftálico segmento repetitivo	~C=O(C ₆ H ₆)O=C~
t-DEG	Dietilenglicol segmento de terminación	~O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH
b-DEG	Dietilenglicol segmento repetitivo	~O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O~
t-vinil	Oxido vinílico segmento de terminación.	~OCH=CH ₂

Los segmentos proporcionan una base conveniente para definir la estequiometría de reacción y para calcular las propiedades de uso final. El modelo rastrea las tasas de flujo másico y molecular de los monómeros, agua, acetaldehído, DEG y cada uno de los segmentos. El caudal másico del componente polimérico se calcula a partir de la suma del caudal másico de los segmentos individuales. El modelo también rastrea la velocidad de flujo molar del

polímero (el momento cero de la distribución del peso molecular). Las propiedades secundarias, tales como el contenido del grupo final ácido y la viscosidad intrínseca, se calculan a partir de las velocidades de flujo de los componentes y los momentos del polímero. Las propiedades físicas del polímero, como la densidad, la entalpía y la capacidad calorífica, se calculan utilizando técnicas de contribución grupal basadas en la composición segmentaria. Se supone que el componente polimérico no es volátil [16].

Equilibrio de fases

El modelo considera el equilibrio de las fases sólido-líquido y líquido-vapor. Para TPA, el equilibrio sólido-líquido se calcula a partir de la constante de solubilidad, que se ajustó a los datos de solubilidad en un amplio rango de temperaturas [19].

$$X_{TPA}g_{TPA} = \ln K_s = \frac{\Delta H_m}{RT} - \frac{\Delta S_m}{R}$$

Por conveniencia, el polímero se define para tener un peso molecular de referencia fijo. Las fracciones molares y el coeficiente de actividad molar se calculan sobre una base de componente aparente usando este peso molar de referencia.

La concentración de los componentes volátiles en la interfaz líquido-vapor se calcula utilizando el coeficiente de actividad y la presión de vapor de cada componente.

Las propiedades de uso final, como las concentraciones del grupo final, la viscosidad intrínseca y el contenido de DEG, se calculan a partir de las tasas de flujo molar de los monómeros y los segmentos de polímero.

$$x_i g_i P_i^v = y_i P$$

Los coeficientes de actividad se calculan utilizando la ecuación polímero-NRTL. Usando esta ecuación, los coeficientes de actividad dependen de las fracciones molares aparentes y los parámetros de interacción binaria. Dado que el polímero es el disolvente principal en el sistema, los parámetros de interacción agua-polímero y etilenglicol-polímero controlan el equilibrio de fase en los reactores. Los parámetros binarios NRTL son constantes críticas en el modelo porque las velocidades de reacción y las velocidades de transferencia de masa dependen de las concentraciones en fase líquida.

El coeficiente de actividad del agua controla la relación entre el valor ácido predicho y la presión del reactor. Cuando el coeficiente de actividad es alto, el valor ácido predicho es muy

sensible a la presión del reactor. Cuando el coeficiente de actividad es bajo, el valor ácido predicho es menos sensible a la presión. Por lo tanto, los parámetros de interacción agua-polímero pueden ajustarse a los datos del proceso tomados en un rango de presiones operativas.

El coeficiente de actividad del etilenglicol controla la relación entre la viscosidad intrínseca y la presión en los reactores de acabado. Cuanto mayor es el coeficiente de actividad, más fuerte es la tendencia prevista entre la viscosidad intrínseca y la presión. Por lo tanto, el parámetro de interacción etilenglicol-polímero puede ajustarse contra datos de $IV / \text{presión}$ [20].

Cinética de reacción

Los mecanismos de reacción y la cinética del proceso de esterificación directa se examinaron de varias fuentes abiertas. Los parámetros de velocidad utilizados en el modelo se basan en la interpretación del trabajo experimental publicado por Yokoyama [21], Otton y Ratton [22], y Ravindrananth y Mashelkar [4].

Las principales reacciones en el proceso se muestran en la tabla 3. En las primeras etapas del proceso, las reacciones de esterificación (1-4 en la Tabla) son dominantes. Estas reacciones son reversibles con constantes de equilibrio cercanas a la unidad. Las reacciones de polimerización (5 y 6) implican el ataque nucleofílico del grupo éster terminal en una cadena por el grupo alcohol terminal de una segunda cadena. Estas reacciones conducen a un rápido crecimiento del peso molecular. Las reacciones de polimerización también son reversibles, con un equilibrio constante ligeramente por debajo de la unidad. Las reacciones de reordenamiento (7 y 8) involucran grupos éster dentro de la cadena. Estas reacciones son responsables de aleatorizar la distribución de peso molecular y redistribuir segmentos dentro de las cadenas de polímero. Dado que el número de grupos éster internos es mucho mayor que el número de grupos éster terminales, la distribución del peso molecular se aproxima a la distribución más probable.

Tabla 3 Estequiometría relacionada con la producción de PET.

Estequiometría de la reacción	Balance másico
$EG + TPA \leftrightarrow t\text{-}EG \approx t\text{-}TPA + H_2O$	$M + M \leftrightarrow P_2 + W$
$EG + t\text{-}TPA \leftrightarrow t\text{-}EG \approx b\text{-}TPA\sim + H_2O$	$M + P_n \leftrightarrow P_{n+1} + W$
$\sim t\text{-}EG + TPA \leftrightarrow \sim b\text{-}EG \approx t\text{-}TPA + H_2O$	$P_n + M \leftrightarrow P_{n+1} + W$
$\sim t\text{-}EG + t\text{-}TPA \leftrightarrow \sim b\text{-}EG \approx b\text{-}TPA\sim + H_2O$	$P_n + P_m \leftrightarrow P_{n+m} + W$
$\sim t\text{-}EG + t\text{-}TPA \approx t\text{-}EG \leftrightarrow \sim b\text{-}EG \approx t\text{-}TPA + EG$	$P_n + P_2 \leftrightarrow P_{n+1} + M$
$\sim t\text{-}EG + \sim b\text{-}TPA \approx t\text{-}EG \leftrightarrow \sim b\text{-}EG \approx b\text{-}TPA\sim + EG$	$P_n + P_m \leftrightarrow P_{n+m-1} + M$
$\sim t\text{-}EG + t\text{-}TPA \approx b\text{-}EG\sim \leftrightarrow \sim b\text{-}EG \approx t\text{-}TPA + t\text{-}EG\sim$	$P_n + P_m \leftrightarrow P_{n+1} + P_{m-1}$
$\sim t\text{-}EG + \sim b\text{-}TPA \approx b\text{-}EG\sim \leftrightarrow \sim b\text{-}EG \approx b\text{-}TPA\sim + t\text{-}EG\sim$	$P_n + P_m \leftrightarrow P_{n+q} + P_{m-q}$
$\sim b\text{-}TPA \approx t\text{-}EG + EG \rightarrow \sim t\text{-}TPA + DEG$	$P_n + M \rightarrow P_{n'} + M'$
$\sim b\text{-}TPA \approx t\text{-}EG + \sim t\text{-}EG \rightarrow \sim t\text{-}TPA + t\text{-}DEG$	$P_n + P_m \rightarrow P_{n-1'} + P_{m'}$
$\sim b\text{-}TPA \approx t\text{-}EG \rightarrow \sim t\text{-}TPA + AA$	$P_n \rightarrow P_{n-1} + AA$
$\sim b\text{-}TPA \approx b\text{-}EG\sim \rightarrow \sim t\text{-}TPA + \sim t\text{-}vinyl$	$P_n \rightarrow P_{n-m} + P_m$
$\sim t\text{-}EG + \sim b\text{-}TPA \approx t\text{-}vinyl \rightarrow \sim b\text{-}TPA \approx b\text{-}EG + AA$	$P_n + P_m \rightarrow P_{n-m-1} + AA$

Notas: La doble tilde "≈" indica que dos segmentos están unidos por un enlace covalente simple. Una tilde "~" antes o después de un segmento indica que un lado del segmento está unido a una cadena "Pn" indica una cadena lineal de polímero compuesto de "n" segmentos. "M" se refiere a monómeros, "W" se refiere a agua.

Una serie de reacciones secundarias también están involucradas en el proceso. Estos incluyen la escisión térmica y la formación de dietilenglicol y acetaldehído. Todas las reacciones secundarias tienen una fuerte influencia en la calidad del polímero. El contenido de DEG, por ejemplo, afecta la viscosidad, la densidad y las características de tinción del poliéster. Las reacciones de escisión influyen en el contenido de ácido y el color amarillento del polímero. La escisión y la formación de acetaldehído reducen el rendimiento del polímero (estas reacciones conducen a la pérdida de etilenglicol en forma de acetaldehído). Un buen modelo debe considerar estas reacciones secundarias para identificar oportunidades económicas relacionadas con la mejora del rendimiento y la calidad.

Los segmentos de dietilenglicol se forman durante todo el proceso, especialmente en los reactores de esterificación. Hay debates sobre el mecanismo exacto por el cual se forma el DEG. Un mecanismo propuesto implica una reacción entre una molécula de etilenglicol o un grupo terminal de etilenglicol y un estado de transición cíclico generado por grupos terminales de éster de glicol. Otro mecanismo propuesto implica un proceso de dos pasos en el que el grupo terminal de glicol en una cadena sufre una reacción de escisión para formar óxido de etileno, que posteriormente reacciona con etilenglicol monomérico o con un grupo terminal de etilenglicol en una segunda cadena. Ambos mecanismos dan como resultado reacciones de segundo orden como se muestra en las reacciones 9 y 10 en la Tabla 3.

Se producen dos tipos de reacciones de escisión térmica. La escisión térmica que involucra al grupo terminal de glicol genera un grupo ácido y óxido de etileno. El óxido de etileno puede reaccionar con otra molécula para formar DEG como se describió anteriormente, o puede reorganizarse para formar acetaldehído (reacción 11). Las reacciones de escisión dentro de la cadena generan grupos terminales de vinilo y grupos terminales ácidos (reacción 12). Las posteriores reacciones de policondensación en el grupo del éster oxivinílico consumen estos grupos vinilo y generan un alcohol vinílico, que se reorganiza espontáneamente para obtener acetaldehído (reacción 13). Estas reacciones destruyen los grupos de alcohol y generan grupos ácidos. Esto tiene una profunda influencia en el contenido de ácido y el peso molecular del polímero. Dado que las reacciones de escisión tienen energías de activación más altas que las reacciones de polimerización y esterificación, el proceso es muy sensible a la temperatura de los reactores de acabado.

Es probable que ocurran otras reacciones, especialmente a altas temperaturas y en presencia de pequeñas cantidades de oxígeno. Estas reacciones conducen a la generación de cuerpos de color en la cadena polimérica. Por simplicidad, estas reacciones no se consideran en el modelo. Sin embargo, con datos suficientes, estas reacciones pueden caracterizarse a través de correlaciones generadas por métodos tradicionales o regresadas a partir de los datos de color $L/a/b$ y las condiciones de operación utilizando una red neuronal.

Las reacciones de esterificación y polimerización son catalizadas por ácido. También se utilizan diversos compuestos metálicos, incluidos el triacetato de diantimonio y el óxido de germanio, para catalizar las velocidades de reacción. Estos compuestos metálicos son inhibidos por los grupos de alcohol sin reaccionar. En los primeros reactores, la

concentración de grupos ácido y alcohol es muy alta, por lo que domina el mecanismo de catálisis ácida. La catálisis metálica domina en los reactores de polimerización. Se agregan compuestos de fosfato al polímero para estabilizar los catalizadores, reduciendo las tasas de escisión térmica. El modelo propuesto explica ambos mecanismos de inhibición del catalizador [3].

Corrección del modelo de simulación.

Se hicieron algunas modificaciones a la codificación de la subrutina UMTPET, se compiló y enlazó la codificación al simulador Aspen Plus y se hizo la corrida.

4.1 Implementación y evaluación del evaporador final de polimerización a escala.

El montaje del área de polimerización reactor se llevó a cabo utilizando un contenedor de acero de 15.24 cm de diámetro por 40 cm de longitud; el cual se enchaquetó con una cinta de calentamiento de 4 m de longitud con una capacidad de calentamiento de 800 °C, con un suministro de voltaje de 1280W; condensador “ refrigerante” de acero inoxidable, para el producto indeseado; una bomba de vacío variable en el rango de 0.01 a 200 mmHg, con saltos máximos de 0.5 mmHg; un motor eléctrico de velocidad variable en el rango de 5 a 50 rpm con saltos máximos de 5 rpm y 24 volts de alimentación, que hizo girar los discos a una velocidad deseada; un condensador para recuperar el producto de interés, véase la Figura 4.

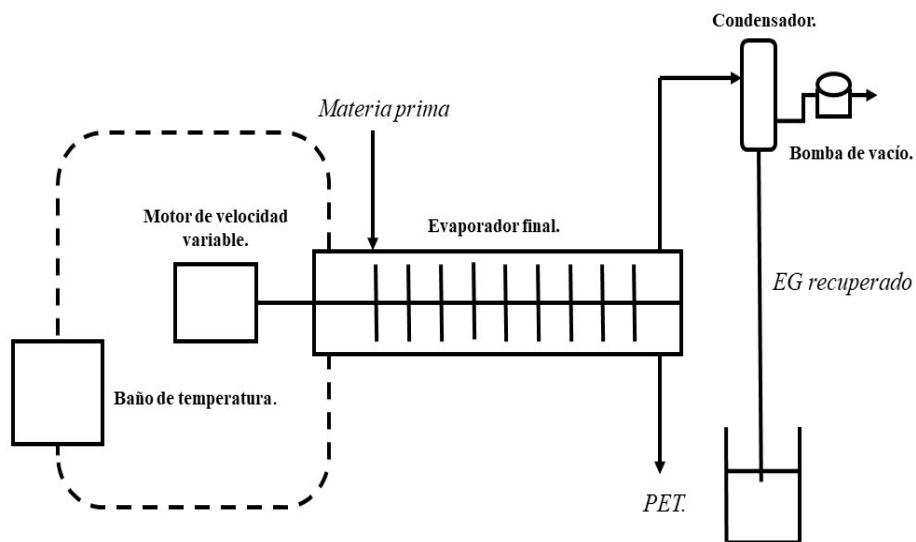


Figura 4. Sección del evaporador final de polimerización “Finisher” a escala.

Para evaluar la funcionalidad de la planta piloto se cargó, para cada corrida experimental, el evaporador con los pellets del producto del reactor de pre polimerización (provisto por la industria M&G polímeros) y se calentó hasta que alcanzó la temperatura de reacción deseada en un intervalo de 280-290 °C. Se redujo gradualmente la presión del reactor hasta el valor deseado de 0.5-2.5 mmHg y se inició la rotación de los discos variando desde 0 hasta 27 rpm y con ello el proceso de polimerización. La combinación de variables involucradas en las corridas experimentales que se llevaron a cabo se describe en la Figura 5.

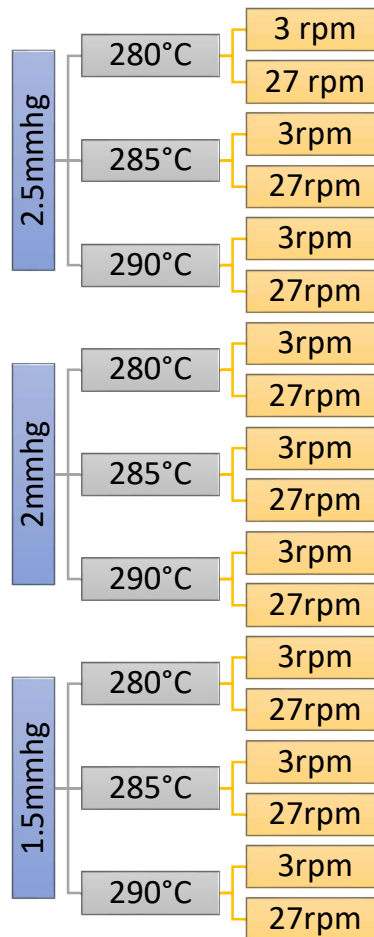


Figura 5. Variables involucradas en las corridas experimentales.

4.2 Caracterización de los productos de reacción.

4.2.1 Etilenglicol

El etilenglicol removido del evaporador final de polimerización (Finisher) se condensó y se cuantificó. Posteriormente, se llevó al refractómetro (Abbemat 300) donde se midió su índice de refracción y el valor obtenido se contrastó con una curva de calibración de índice de refracción contra concentración de etilenglicol, ver anexo C. Con estos datos se creó una tabla de concentración de cada corrida experimental.

4.2.2 Peso molecular del PET

Los pesos moleculares de los polímeros productos del evaporador final de polimerización (Finisher) se midieron por dispersión de luz dinámica (DLS). Las muestras fueron disueltas en fenol al 97% y calentadas hasta alcanzar los 45°C. Se midió su índice de refracción en el refractómetro Abbemat 300. Después se introdujo en el equipo analizador de partículas, Lifesizer 500, donde la intensidad de la luz dispersada por nano partículas es proporcional al cuadrado de la masa molecular; en otras palabras, es proporcional a la sexta potencia del tamaño (diámetro) d_6 de las partículas. Estos equipos se encuentran en el laboratorio de microplantas ubicado en el Centro en Investigación en Petroquímica ubicado en Altamira Tamaulipas.

4.3 Determinación de coeficientes de transferencia de masa.

Una vez obtenidos los datos experimentales, se procede a calcular coeficientes de transferencia de masa con base en la correlación siguiente.

$$k_{L,i}a = A \left(\frac{M_n}{M_{ref}} \right)^B \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^C \quad (2)$$

Donde.

M_n = peso molecular promedio en número calculado en la corrida

M_{ref} = peso molecular promedio en número, de referencia

ω = velocidad de rotación de los discos (revoluciones por minuto)

ω_0 = velocidad de rotación de los discos, de referencia.

Las constantes A , B y C son los parámetros que resultan de aplicar técnicas de regresión o ajuste de datos experimentales. Para llevar a cabo la particularización o “personalización” del tipo de reactor de polimerización o evaporador.

La ecuación (1) puede escribirse.

$$\frac{dC_{iL}}{dt} = k_{L,i}a(C_{iL} - C_{iL}^*) \quad (3)$$

Al integrar la ecuación (3) de θ a t y de C_{iL0} (concentración inicial de i) a C_{iL} se obtiene.

$$\ln \frac{(C_{iL} - C_{iL}^*)}{(C_{iL0} - C_{iL}^*)} = k_{L,i}a \cdot t \quad (4)$$

Con información experimental, se obtuvo una tabla de concentración por cada experimento realizado, y por regresión se puede calcular el coeficiente de transferencia de masa $k_{L,i}a$.

Si, inicialmente $i = EG$, la concentración C_{iL} se obtuvo a partir de la cantidad de EG removida en función del tiempo. La concentración C_{iL}^* se calculó con la ecuación de equilibrio líquido-vapor a la presión y temperatura establecidas en el reactor.

Las variables involucradas son: $k_{L,i}a$, ω , M_n , P y T . A una dada P y T , se varía ω en el intervalo que se desea estudiar y se obtuvo el valor de $k_{L,i}a$ para cada valor de ω , en la forma que se describió anteriormente.

Se obtuvo una tabla que contrastó el peso molecular con los coeficientes de transferencia de masa y tiempo. Con la cual se adquirieron, por regresión lineal múltiple con el programa desarrollado PETPROCES.f, las constantes A , B y C . Estos serán los parámetros para $k_{L,i}a$ correspondientes a EG en el intervalo de ω estudiado y válidos a la presión y temperatura que se fijaron para el reactor.

4.4 Establecimiento del modelo, modificación del módulo de programación e implementación en aspen plus

Una vez obtenidos los coeficientes de transferencia de masa, se calcularon los valores de las constantes en función del peso molecular y velocidad de rotación que se ingresaron a las ecuaciones descritas y en breve se introdujeron los nuevos valores a la subrutina externa de transferencia de masa construida en el lenguaje de programación “Fortran”, por D. Tremblay [3] que ayuda a calcular el régimen de evaporación de las sustancias volátiles, del evaporador final de polimerización. El nombre de la subrutina es “UMTPET”, ver anexo A. Las modificaciones que se hicieron a la subrutina se realizaron en Visual Studio 2013, se reunió con Intel parallel studio XE 2015 composer edition para Windows y se guardó en la misma carpeta que los archivos aspen plus y de esa forma se continuó enlazando al simulador aspen plus.

5 Análisis y Resultados

5.1 Modelo base del proceso de producción del PET.

El trabajo de creación de un modelo de simulación se enfocó a un diagrama de flujo con las etapas básicas del proceso de producción de Poly(Ethylene Terephthalate) (PET). Después de creado, el modelo se corrigió.

El parámetro utilizado para medir la calidad de un polímero es su peso molecular “MWN”. Como se puede observar en la Tabla 4, donde se muestran los valores resultantes al no involucrar el fenómeno de transferencia de masa, la simulación arrojó un resultado muy bajo de peso molecular del producto PET (4061.5 g/gmol).

La tabla 5 muestra los resultados obtenidos por el simulador cuando se incorpora el módulo de usuario creado con la codificación del modelo matemático que describe el fenómeno de transferencia de masa en el evaporador, al comparar el peso molecular obtenido del producto de PET (17,357 g/gmol) con el reportado por la planta MG Polímeros S. A. de C. V. del Corredor Industrial Altamira, Tam. (16,320 g/gmol) se observa una gran mejora con respecto al ajuste del modelo con los datos experimentales.

Tabla 4. Resultados obtenidos sin tomar en cuenta parámetros de transferencia de masa.

	Corriente						
	Feed	EST-L	EST-V	PP-L	PP-V	Product	EVAP-V
EG (kg/h)	1240	125	342	0.9	186.6	0	3.7
TPA (kg/h)	1860	34.6	0.2	2.4	1.1	0	0.5
PET(kg/h)		2110.6	Trazas	2165	Trazas	2164	3.1
MWN (g/mol)		725		3667		4061.5	

Tabla 5. Resultados obtenidos tomando en cuenta parámetros de transferencia de masa.

	Corriente						
	Feed	EST-L	EST-V	PP-L	PP-V	Product	EVAP-V
EG (kg/h)	1240	121	334.2	0.9	179.7	0.018	12.3
TPA (kg/h)	1860	35.5	0.2	2.5	1.2	0.0529	0
PET(kg/h)		2110.6	Trazas	2171.4	Trazas	2160	0
MWN (g/mol)		725		3670		17357	

Tabla 6. Resultados reportados por la planta MG Polímeros S. A. de C. V. del Corredor Industrial Altamira, Tam.

	Corriente						
	Feed	EST-L	EST-V	PP-L	PP-V	Product	EVAP-V
MWN (g/mol)						16320	

5.2 Implementación y evaluación de planta piloto a escala.

Se montó el reactor junto con sus equipos auxiliares y recuperadores, con conexiones de acero inoxidable, en un sector del laboratorio de microplantas ubicado en el Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero; ver Figura 6.



Figura 6 Sección final de producción de PET experimental.

Las consideraciones tomadas para la instalación de la planta son:

1. Se tiene una flecha de acero inoxidable en el interior del reactor la cual se acopló al motor eléctrico. En la flecha se montaron discos rotatorios de acero inoxidable de 12.7cm de diámetro con 4 orificios simétricamente establecidos de 1/2 de pulgada. De acuerdo con el estudio realizado por Seong and Cheong [10], el espaciamiento de los discos rotatorios a lo largo de la flecha debe de ser de 0.77discos/cm de flecha, esto permite el aumento del producto de interés.
2. La materia prima se calentó hasta 250°C y fue vertida al reactor. El reactor es calentado previamente a la temperatura de operación según el experimento a ejecutar, ver Figura 7.



Figura 7 Evaporador Final de polimerización enchaquetado.

3. Se cerró correctamente el reactor y se procedió a encender la bomba de vacío. Al alcanzar la presión requerida, se enciende el motor eléctrico regulando su velocidad según la corrida experimental a realizar. Se da inicio el monitoreo del tiempo de reacción, ver Figura 8.



Figura 8 Evaporador final de polimerización operando a condiciones establecidas.

Después de 120 minutos de operación, se cuantificaron los productos finales de cada corrida experimental. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Producto obtenido de la experimentación

Corrida	PET (ml)	EG (ml)
1	490	10
2	485	15
3	497	3
4	495	5
5	492	8
6	482	18
7	489	11
8	487	13
9	486	14
10	487	13
11	488	12
12	488	12
13	485	15
14	486	14
15	488	11
16	488	12
17	486	14
18	487	13

5.3 Caracterización del producto de reacción

Los productos fueron caracterizados de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 4.3.

5.3.1 Etilenglicol

Para calcular la concentración inicial en la interfase C_{iL^*} necesaria para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa en función de la temperatura y la presión se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_{iL^*} = \frac{P[EG]}{2(P_{EG}^0 * \gamma_{EG} - P)}$$

$$C_{iL^*} = 1.57 \times 10^{-4} \text{ gmol/l}$$

Donde:

C_{iL^*} = concentración inicial del etilenglicol en la interface (gmol/l)

P = presión del sistema en (mmHg)

$[EG]$ = concentración del grupo Hidroxilo (gmol/l)

P_{EG}^0 = presión de vapor del etilenglicol (mmHg)

γ_{EG} = coeficiente de actividad del etilenglicol

Como se mencionó en la sección 4.3, para el cálculo de la concentración de etilenglicol se creó una curva de calibración de concentración contra índice de refracción de etilenglicol, ver anexo C. El índice de refracción fue medido para cada cantidad de etilenglicol removido del evaporador y correlacionado, mediante la curva de calibración, para obtener el valor de su concentración. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de medición de índice de refracción y concentración del etilenglicol.

Experimento	Rpm	Presión (mmHg)	Temperatura (°C)	Índice de refracción	C_{iL} (gmol/l)
1	3	2.5	290	1.4196	0.09788
2	3	1.5	290	1.4187	0.09784
3	3	2	290	1.4192	0.09788
4	3	2.5	280	1.4205	0.09803
5	3	1.5	280	1.4243	0.09794
6	3	2	280	1.426	0.09808
7	3	2.5	285	1.4185	0.09759
8	3	1.5	285	1.4184	0.09751
9	3	2	285	1.4184	0.09758
10	27	2.5	290	1.4302	0.22853
11	27	1.5	290	1.4298	0.22832
12	27	2	290	1.4306	0.22899
13	27	2.5	280	1.4341	0.22993
14	27	1.5	280	1.4336	0.22983
15	27	2	280	1.4302	0.22993
16	27	2.5	285	1.43307	0.22852
17	27	1.5	285	1.43298	0.22796
18	27	2	285	1.43301	0.22838

5.3.2 Peso molecular del PET

El PET producto del evaporador final de polimerización se recogió por la válvula de drenaje y se dejó enfriar por 20 min. Posteriormente, se cuantificó su peso molecular de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 4.3.2. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de peso molecular del PET obtenido con el DLS.

Experimento	Rpm	Presión (mmHg)	Temperatura (°C)	MWN (g/gmol)
1	3	2.5	290	12803
2	3	1.5	290	13204
3	3	2	290	12804
4	3	2.5	280	11501
5	3	1.5	280	12304
6	3	2	280	11102
7	3	2.5	285	15802
8	3	1.5	285	16740
9	3	2	285	15907
10	27	2.5	290	15820
11	27	1.5	290	16532
12	27	2	290	14321
13	27	2.5	280	11720
14	27	1.5	280	11984
15	27	2	280	11732
16	27	2.5	285	15855
17	27	1.5	285	17867
18	27	2	285	16333

5.4 Modificación e implementación del módulo de usuario UMTPET

Se realizó un análisis extenso del código original de programación Fortran, donde se establecen las estrategias específicas para el cálculo de distintas propiedades fisicoquímicas del proceso. Como tal, la transferencia de masa se localizó en la sección mostrada en la Figura 9.

```

C option Mass-transfer coefficient (kLa) correlation
C -----
C
C 0: kLa = A * ( (Mn/Mr)**( -B ) ) * ( RPM / reference RPM )**C
C
C REALB(1) = A           ( default=0.0 )
C REALB(2) = Mref        ( default=1.0 )
C REALB(3) = B           ( default=0.0 )
C REALB(4) = RPM         ( default=4.0 )
C REALB(5) = reference RPM ( default=4.0 )
C REALB(6) = C           ( default=0.5 )
C
C -----
C
ZKLA = REALB(1)
PWEXP = 0.0D0
RPMNOW = 4.0D0
RPMSTD = 4.0D0
CEXP = 0.5D0
MREF = 1.0
IF ( NREALB.GT.1 ) MREF = REALB(2)
IF ( NREALB.GT.2 ) PWEXP = REALB(3)
IF ( NREALB.GT.3 ) RPMNOW = REALB(4)
IF ( NREALB.GT.4 ) RPMSTD = REALB(5)
IF ( NREALB.GT.5 ) CEXP = REALB(6)

```

Figura 9 Sección de código en la subrutina UMTPET donde se realizará la modificación para la introducción de los coeficientes nuevos.

Como se puede observar, en el código los parámetros REALB(1,3,6) toman valores por defecto. Es necesario evitar lo anterior obteniendo de la planta piloto valores específicos. Lo cual se pretende introducir por medio de una matriz de datos específicos para condiciones de operación restringidas, por temperatura, velocidad de agitación, etc.

Para modificar esta inconsistencia se creó un código en el mismo lenguaje de programación Fortran (ver anexo B). Este código sigue un algoritmo de regresión lineal múltiple, basado en el principio de mínimos cuadrados ordinarios que consiste en resolver la ecuación 5 por medio de los datos experimentales obtenidos en la sección anterior.

$$b = (X'X)^{-1}X' \quad (5)$$

Donde b es el vector de estimación de los coeficientes y también el vector de variables dependientes; X es la matriz de variables dependientes y X' es la traspuesta de X .

Se utilizó este método porque se obtienen medidas de ajuste confiables que son R^2 , α y ϵ , los cuales nos indican la confianza y la tolerancia de error.

Primeramente, es necesario obtener los coeficientes de transferencia de masa $k_{L,i}a$. Para esto, se utilizó la ecuación (4) involucrando tanto a la concentración de etilenglicol en la interfase como a las concentraciones de etilenglicol obtenidas en cada corrida experimental mostradas en la sección 5.3.1. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10 Coeficientes de transferencia de masa calculados con la ecuación de la energía de activación

Experimento	Presión (mmHg)	Temperatura (°C)	rpm	MWN (g/gmol)	$k_{L,i}a$
1	2.5	290	3	12803	0.01590
2	1.5	290	3	13204	0.01589
3	2	290	3	12804	0.01590
4	2.5	280	3	11501	0.01591
5	1.5	280	3	12304	0.01590
6	2	280	3	11102	0.01592
7	2.5	285	3	15802	0.01587
8	1.5	285	3	16740	0.01587
9	2	285	3	15907	0.01587
10	2.5	290	27	15820	0.02297
11	1.5	290	27	16532	0.02296
12	2	290	27	14321	0.02299
13	2.5	280	27	11720	0.02302
14	1.5	280	27	11984	0.02302
15	2	280	27	11732	0.02302
16	2.5	285	27	15855	0.02297
17	1.5	285	27	17867	0.02295
18	2	285	27	16333	0.02297

Con el fin de utilizar las ecuaciones de difusión con ecuaciones cinéticas de reacción para el acoplamiento de los datos experimentales al modelo se requieren implementar las siguientes transformaciones a la ecuación 2:

$$Y = A(X_1)^B(X_2)^C \quad (6)$$

La Tabla 11 muestra la declaración de las variables propuestas.

Tabla 11 Sustitución de las variables para su acoplamiento al modelo

Y	X₀	X₁	X₂
$k_{L,i}a$		$\left(\frac{M_n}{M_{ref}}\right)$	$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)$
Se calculó experimentalmente con la ecuación 4	Variable para el cálculo del coeficiente A	Relación de pesos moleculares	Relación de velocidades de agitación

Como consecuencia, y haciendo uso de $M_{ref} = 1$ y $\omega_0 = 4$ como valores de referencia, se obtuvieron los valores de las variables a intervenir, ver Tabla 12. Se utilizará una variable $X_0 = 0$ como un vector de soporte donde se guardarán los datos del parámetro A.

Tabla 12. Adecuación de variables propuestas

X_1 $\left(\frac{M_n}{M_{ref}}\right)$	X_2 $\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)$	Y $k_{L,i}a$
12803	0.75	0.01590
13204	0.75	0.01589
12804	0.75	0.01590
11501	0.75	0.01591
12304	0.75	0.01590
11102	0.75	0.01591
15802	0.75	0.01587
16740	0.75	0.01587
15907	0.75	0.01587
15820	6.75	0.02297
16532	6.75	0.02296
14321	6.75	0.02299
11720	6.75	0.02302
11984	6.75	0.02302
11732	6.75	0.02302
15855	6.75	0.02297
17867	6.75	0.02295
16333	6.75	0.02297

Se aplica una linealización de la ecuación (6) utilizando el modelo exponencial y se tiene que:

$$\ln(Y) = \ln(A) + B\ln(X_1) + C\ln(X_2)$$

La Tabla 13 muestra los valores de las variables en su forma logarítmica.

Tabla 13 Valores de variables en su forma logarítmica

ln(X₀)	ln(X₁)	ln(X₂)	ln(Y)
1	9.4574	-0.2877	-4.1414
1	9.4883	-0.2877	-4.1416
1	9.4575	-0.2877	-4.1414
1	9.3502	-0.2877	-4.1406
1	9.4177	-0.2877	-4.1411
1	9.3149	-0.2877	-4.1404
1	9.6679	-0.2877	-4.1429
1	9.7255	-0.2877	-4.1434
1	9.6745	-0.2877	-4.1430
1	9.6690	1.9095	-3.7734
1	9.7130	1.9095	-3.7737
1	9.5695	1.9095	-3.7727
1	9.3690	1.9095	-3.7712
1	9.3913	1.9095	-3.7713
1	9.3701	1.9095	-3.7712
1	9.6712	1.9095	-3.7734
1	9.7907	1.9095	-3.7743
1	9.7009	1.9095	-3.7736

Aplicando el modelo de regresión lineal múltiple con los datos modificados y aplicando el proceso de linealización a la inversa se obtiene un modelo con las siguientes características. Donde la tolerancia de error esperada tiene un valor de $\langle \epsilon \rangle$ 0.000000001 y el incremento en cada iteración es de $\langle lr \rangle$ de 0.01 (Ver código en anexo B), ver Figura 10.

$$k_{L,i}a = 0.958516836 * (X_1)^{-0.403610289} * (X_2)^{0.1537419}$$

$$A=0.958516836$$

$$B=-0.403610289$$

$$C= 0.2537419$$

```

C:\WINDOWS\SYSTEM32\cmd.exe
A.-Extraer de archivo externo
B.-Extraer valores para una regresión
C.-Obtenerlos por default

Los Valores Experimentales son:
X1      X2      X3      Y
1.0000000  9.45743465  -0.287682056  -4.14142227
1.0000000  9.48827553  -0.287682056  -4.14165068
1.0000000  9.45751286  -0.287682056  -4.14142275
1.0000000  9.35018921  -0.287682056  -4.14062786
1.0000000  9.41767979  -0.287682056  -4.14112759
1.0000000  9.31488037  -0.287682056  -4.14036560
1.0000000  9.66789150  -0.287682056  -4.14298201
1.0000000  9.7255637  -0.287682056  -4.14248925
1.0000000  9.67451477  -0.287682056  -4.14303112
1.0000000  0.66903019  1.90954244  -3.77341700
1.0000000  9.71305275  1.90954244  -3.77374291
1.0000000  9.56948185  1.90954244  -3.77267933
1.0000000  9.36905193  1.90954244  -3.77119422
1.0000000  9.39132786  1.90954244  -3.77135921
1.0000000  9.37007523  1.90954244  -3.77120161
1.0000000  9.67123985  1.90954244  -3.77343345
1.0000000  9.79071045  1.90954244  -3.77431893
1.0000000  9.70094299  1.90954244  -3.77365327

Los valores de los coeficientes son
A= 0.958516836
B= -0.403610289
C= -2.24287249E-02
    
```

Figura 10 Parámetros A,B,C calculados con el programa de regresión final PETPROCES.f

Al ingresar los datos en el módulo de usuario y realizar las corridas correspondientes con los valores encontrados se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 14 y se observa que el peso molecular obtenido de la simulación es de 16298 g/gmol. Al compararlo con los datos proporcionados por la industria (Tabla 6) que es 16320 g/gmol se tiene un 0.02% de error. Contrastando con la simulación realizada en la cual se ingresaron los parámetros A,B,C con un valor por default (Tabla 5) da como un resultado un valor de peso molecular de 17357 g/gmol arrojando un porcentaje de error del 6.35 % .

Tabla 14. Resultados obtenidos ingresando los parámetros A,B,C calculados experimentalmente.

	Corriente						
	Feed	EST-L	EST-V	PP-L	PP-V	Product	EVAP-V
EG (kg/h)	1240	125	342	0.9	186.6	0	3.7
TPA (kg/h)	1860	34.6	0.2	2.4	1.1	0	0.5
PET(kg/h)		2110.6	Trazas	2165	Trazas	2164	3.1
MWN (g/mol)		725		3667		16298	

6 Conclusiones

Se logró simular un modelo base del proceso de producción de PET. Al analizar los resultados se hace notoria la importancia de involucrar en el modelado del evaporador final de polimerización “Finisher” el fenómeno de transferencia de masa, puesto que al omitirlo o sugerirlo constante puede ser causal de un porcentaje de error elevado en las corrientes producto del modelado.

Se diseñó e implementó un evaporador final de polimerización a escala laboratorio con el fin de llevar a cabo las corridas experimentales manipulando, a libre demanda, las condiciones de operación con el fin de evaluar el impacto de las variables sobre la concentración de etilenglicol removida y el peso molecular del PET producto.

Se obtuvieron los coeficientes de transferencia de masa a partir de los datos experimentales. Una vez calculado los coeficientes de transferencia de masa se adquirieron, por regresión lineal múltiple, los parámetros A, B y C. Para ello, se realizó la corrección del módulo de usuario UMPET, con el código desarrollado PETPROCES.f.

La simulación del proceso de producción de PET enlazando el módulo de usuario corregido logró disminuir a 0.02% el error que existe en los datos obtenidos por una empresa productora de PET (M&G Polímeros) a los obtenidos por la implementación de la variación de los coeficientes de transferencia de masa al modelado en Aspen Plus.

Como resultado del presente trabajo de investigación contribuye en la aplicación científica de fenómenos fisicoquímicos aplicados a modelos de simulación. Y con ello lograr realizar labores de optimización y mejora de recursos dentro de las industrias productoras de PET.

Bibliografía

- [1] K. B. Bischoff and D. M. Himmelblau, “*Mass Transfer*,” *Ind. Eng. Chem.*, 1968.
- [2] K. C. Seavey and Y. A. Liu, “*Step-Growth Polymerization Process Modeling and Product Design*”, 2009.
- [3] D. A Tremblay, “Using Simulation Technology to Improve Profitability In the Polymer Industry,” 1999.
- [4] K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, “Polyethylene terephthalate-I. Chemistry, thermodynamics and transport properties,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 2197–2214, 1986.
- [5] W. Romão, M. A. S. Spinacé, and M. A. De Paoli, “Poli(tereftalato de etileno), PET:Uma revisão sobre os processos de íntese, mecanismos de egradação e sua reciclagem,” *Polimeros*, 2009.
- [6] J. H. P. H, D. E. S. S, and U. Eafit, “Diseño conceptual de una planta de producción de ácido peracético a partir de peróxido de hidrógeno y ácido acético,” pp. 1–98, 2009.
- [7] E. Orozco, “Design and Installations Distributions of Industrial Facilities Supported by the Use of Process Simulation Diseño y Distribución de Instalaciones Industriales apoyado en el uso de la Simulación de Procesos,” *Investig. Innov. e Ing.*, vol. 1, pp. 6–12, 2014.
- [8] C. Rauschkolb, “An Industry perspective on Collaboration,” vol. 37, no. 2, pp. 17–23, 2011.
- [9] C. Salgado, G. Suárez, and G. Cortes, “Experiencia En La Integración De Procesos En La Industria Papelera, Utilizando El Aspen Plus,” *Tecnol. Química*, vol. XXIX, no. 2, pp. 70–82, 2009.
- [10] C. Laubriet, K. Y. Choi, and B. LeCorre, “Two-Phase Model for Continuous Final Stage Melt Polycondensation of Poly (ethylene terephthalate). 1. Steady-State Analysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991.
- [11] S. I. Cheong and K. Y. Choi, “Modeling of a continuous rotating disk polycondensation reactor for the synthesis of thermoplastic polyesters,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996.

- [12] J. Gross and G. Sadowski, "Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001.
- [13] M. Osias *et al.*, "United States Patent (19)," vol. 36, no. 11, pp. 2257–2263, 2000.
- [14] R. Gustavo Luengo, "Mezclas de polímeros. Estudio de su compatibilidad," pp. 1–309, 1993.
- [15] S. Papastratos, C. Hart, K. Speaks, and P. Hayot, "State Estimation for on-Line First Principle Models," *2nd Eur. Congr. Chem. Eng.*, pp. 5–7, 1999.
- [16] T. F. McKenna, "Design model of a wiped film evaporator. Applications to the devolatilisation of polymer melts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 453–467, 1995.
- [17] S. I. Cheong and K. Y. Choi, "Melt polycondensation of poly(ethylene terephthalate) in a rotating disk reactor," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, no. 9, pp. 1473–1483, 1995.
- [18] M. Posada and N. Zapata, "Propuesta metodológica para la aplicación de simuladores de proceso en las asignaturas de ingeniería de procesos," 2006.
- [19] C. C. Chen, "A segment-based local composition model for the gibbs energy of polymer solutions," *Fluid Phase Equilib.*, 1993.
- [20] "Modelos termodinámicos para el equilibrio vapor - líquido a bajas presiones: fase líquida, modelo de wilson," *Sci. Tech.*, 2004.
- [21] H. Yokoyama, T. Sano, T. Chijiwa, and R. Kajiya, "Influence of catalyst, stabilizer and temperature on the ethylene glycol terephthalate polycondensation process," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 21, no. 3, pp. 208–210, 1978.
- [22] J. Otton and S. Ratton, "Investigation of the formation of poly(ethylene terephthalate) with model molecules: Kinetics and mechanism of the catalytic esterification and alcoholysis reactions. I. Carboxylic acid catalysis (monofunctional reactants)," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1988.
- [23] A. Cuadros-Moreno, R. Casañas Pimentel, E. San Martín Martínez, and J. Yañes Fernández, "Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas.," *Latin-American J. Phys. Educ.*, 2014.
- [24] AspenTech, "Aspen Plus User Models V7_0-Ref," *Industria de fibras sintéticas*, vol. 33, no. 4, pp. 59–61, 2010.

Anexos

Anexo A

CODIGO UMPET

```

C February 24 2004 Adapt generic mass-transfer routine to polylactide
C August 24 2001 Based on UMTPE6.F (PET model mass-transfer routine)
C -----
C COPYRIGHT (C) 2002
C ASPEN TECHNOLOGY, INC.
C CAMBRIDGE, MA
C
C This file may be modified by customers of Aspen Technology, but
C it may not be redistributed to third parties without permission.
C This header may not be removed.
C -----
C *****
C *****
C** PARAMETER THAT NEEDS TO BE MODIFIED **
C** **
C** Subroutine name - this is the name of the subroutine **
C *****
C *****
SUBROUTINE UMPET(
1 SOUT, NSUBS, IDXSUB, ITYPE, XMW,
2 IDSCC, NPO, NBOPST, NIDS, IDS,
3 NINTB, INTB, NREALB, REALB,
4 NINTM, INTM, NREALM, REALM, NIWRK,
5 IWRK, NWRK, WRK, NCPMX, IDXM,
6 X, X1, X2, Y, DUMXS,
7 FLOWL, FLOWL1, FLOWL2, FLOWV, DUMFS,
8 VLQ, VLQ1, VLQ2, VVP, VOLSLT,
9 VLIQRX, VL1RX, VL2RX, VVAPRX, VSLTRX,
* RFLRTN, IFLRTN,
1 CRATES, NTCAT, RATCAT, CSS, VBASIS,
2 IPOLY, NSEG, IDXSEG, AXPOS, TIME )
C -----
C
C MODULE: STEP-GROWTH REACTION KINETICS MODEL
C ROUTINE: USER MASS-TRANSFER SUBROUTINE FOR polyester 4,4
C WRITTEN BY: DAVID TREMBLAY DATE: May 8 2002
C
C CALL TREE:
C
C ( ASPEN PLUS ) RXNMON--|--STEPG--|--USER_MASS_TRANSFER_SUBROUTINE
C ( SPEEDUP ) SRXMON--| |--SGMECH (STEP-GROWTH MODEL)
C
C DESCRIPTION: THIS OPTIONAL, USER-SUPPLIED SUBROUTINE CAN BE USED
C TO OVER-RIDE THE CONCENTRATIONS AND ACTIVE VOLUME
C USED BY THE STEP-GROWTH REACTION KINETICS MODEL.
C KEY APPLICATIONS INCLUDE ACCOUNTING FOR MASS-TRANSFER

```

```

C          LIMITATIONS AND ADJUSTING REACTOR VOLUME TO CORRESPOND
C          TO ACTUAL ACTIVE VOLUME PREDICTED FROM CORRELATIONS
C          OR ASSUMPTIONS.
C
C-----
C ARGUMENT LIST: REFER TO THE ASPEN PLUS GUIDE TO USER MODELS FOR
C MORE DETAILED DESCRIPTIONS OF KEY ARGUMENTS
C
C VARIABLE  USE  TYPE  DIMENSION  DESCRIPTION
C-----
C SOUT      I   DBL   (1)         OUTLET STREAM
C NSUBS     I   INT   -           NUMBER OF SUBSTREAMS
C IDXSUB    I   INT   NSUBS      LOCATION OF SUBSTREAMS IN SOUT
C ITYPE     I   INT   NSUBS      SUBSTREAM TYPE VECTOR
C                                     1: MIXED
C                                     2: CISOLID
C                                     3: NCSOLID
C NINTB     I   INT   --         SIZE OF INTK VECTOR FROM BLOCK
C INTB      I/O  INT   NINT       INTK VECTOR FROM BLOCK
C NREALB    I   INT   --         SIZE OF REALK VECTOR FROM BLOCK
C REALB     I/O  DBL   NREAL      REALK VECTOR FROM BLOCK
C NIDS      I   INT   --         NUMBER OF BLOCK IDS
C IDS       I   I*4   2,NIDS     BLOCK IDS:
C                                     I,1 BLOCK ID
C                                     I,2 TO I,4 USED BY SYSTEM
C                                     I,5 KINETIC SUBR. NAME
C NPO       I   INT   --         # OF PROPERTY OPTION SETS
C NBOPST    I   INT   6,NPO      PROPERTY OPTION SET ARRAY
C NCPMX     I   INT   --         NUMBER COMPS PRESENT IN MIXED SS
C IDXMX     I   INT   NCPMX      INDEX VECTOR OF MIXED SS COMPS
C X         I   DBL   NCPMX      LIQUID PHASE MOLE FRACTIONS*
C X1        I   DBL   NCPMX      LIQUID1 PHASE MOLE FRACTIONS*
C X2        I   DBL   NCPMX      LIQUID2 PHASE MOLE FRACTIONS*
C Y         I   DBL   NCPMX      VAPOR PHASE MOLE FRACTIONS*
C DUMXS**   I   DBL   NCPMX      SALT PHASE MOLE FRACTIONS
C VLQ       I   DBL   --         LIQUID MOLE VOLUME, M^3/MOL
C VLQ1      I   DBL   --         LIQUID1 MOLE VOLUME, M^3/MOL
C VLQ2      I   DBL   --         LIQUID2 MOLE VOLUME, M^3/MOL
C VVP       I   DBL   --         VAPOR MOLE VOLUME, M^3/MOL
C VOLSLT    I   DBL   --         SALT MOLE VOLUME, M^3/MOL
C FLOWL     I   DBL   --         LIQUID MOLE FLOW, KMOL/S
C FLOWL1    I   DBL   --         LIQUID1 MOLE FLOW, KMOL/S
C FLOWL2    I   DBL   --         LIQUID2 MOLE FLOW, KMOL/S
C FLOWV     I   DBL   --         VAPOR MOLE FLOW, KMOL/S
C DUMFS**   I   DBL   --         SALT MOLE FLOW, KMOL/S
C VLRX      I   DBL   --         LIQUID VOLUME IN REACTOR, M^3
C VL1RX     I   DBL   --         LIQUID1 VOLUME IN REACTOR, M^3
C VL2RX     I   DBL   --         LIQUID2 VOLUME IN REACTOR, M^3
C VVRX      I   DBL   --         VAPOR VOLUME IN REACTOR, M^3
C VSLTRX**  I   DBL   --         SALT VOLUME IN REACTOR, M^3
C RFLRTN    R   DBL   3,(1)      REAL FLASH RETN FOR USER MODELS
C IFLRTN    R   INT   3,(1)      INT. FLASH RETN FOR USER MODELS
C CRATES    0   DBL   (1)         COMPONENT RATES, KMOL/SEC
C NCATT     I   INT   --         NUMBER OF CATS
C RATCAT    0   DBL   (1)         COMP ATTRIBUTE RATES, 1/SEC
C CSS       0   DBL   NCC         RXN PHASE COMP. CONC., KMOL/M^3
C VBASIS    0   DBL   NCC         VOLUME OF REACTING PHASE, M^3***
C IPOLY     I   INT   --         REACTING POLYMER INDEX NUMBER

```

```

C  NSEG      I  INT  --          NUMBER OF SEGMENTS
C  IDXSEG    I  INT  NSEG       SEGMENT COMPONENT INDEX VECTOR
C  AXPOS     I  DBL  --          AXIAL POSITION, METER (RPLUG ONLY)
C                                          ITERATION NUMBER (RCSTR ONLY)
C  TIME      I  DBL  --          CURRENT TIME, SEC (RBATCH ONLY)
C
C
C  NOTES:   * THESE VECTORS ARE PACKED AGAINST NCPM BY FLASH / CPACK
C           ** THESE SALT VECTORS AND SCALERS ARE NOT IMPLEMENTED YET
C           *** IN RPLUG, THIS IS THE AREA OF THE REACTING PHASE, M^2
C
C -----
C  KEY LOCAL ARGUMENTS:
C
C  VARIABLE  USE  TYPE  DIMENSION  DESCRIPTION
C  -----
C  Lout      W  DBL   150          TRUE LIQUID OUTLET STREAM
C  Q....     W  DBL   -           VAPOR FLOW RATES, KMOL/S
C  XKLA..    W  DBL   -           MASS-TRANSFER COEFFICIENTS, 1/S
C  XBU       W  DBL   50 (NCC)     LIQ MOLE FRACTIONS BULK PHASE%
C  XEQ       W  DBL   50 (NCC)     LIQ MOLE FRACTIONS INTERFACE%
C
C  NOTES:   %THESE VECTORS ARE UNPACKED
C
C -----
C  Mass-Transfer Subroutine Calculation Options
C
C  INTB(1)  (the first integer argument in reactor user-kinetic form)
C
C  option Description of applications which use the specified flag
C  -----
C
C  0:      Standard model (same results as case without MT subroutine)
C
C  1:      Finishing reactor at vapor-liquid equilibrium
C           This option forces RPLUG to use the whole reactor area to
C           calculate the liquid residence time and reaction rates.
C
C  6:      New algorithm for mass-transfer limited devolatilization
C           VL mass-transfer-limited CSTR
C           VL mass-transfer-limited PFR with plug-flow vapor phase
C           VL mass-transfer-limited closed-system batch reactor model
C
C  7:      New algorithm for mass-transfer limited devolatilization
C           VL mass-transfer-limited open-system batch reactor model
C
C -----
C  Mass-transfer coefficient correlation options for mass-transfer
C  algorithm options 2-6
C
C  INTB(2)  (the second integer argument in reactor user-kinetic form)
C
C  option Mass-transfer coefficient (kLa) correlation
C  -----
C
C  0:       $kla = A * ( (Mn/Mr)**(-B) ) * (RPM / reference\ RPM)**C$ 
C
C  REALB(1) = A          ( default=0.0 )

```

```

C REALB(2) = Mref          ( default=1.0 )
C REALB(3) = B            ( default=0.0 )
C REALB(4) = RPM          ( default=4.0 )
C REALB(5) = reference RPM ( default=4.0 )
C REALB(6) = C            ( default=0.5 )
C
C Arguments in the basis subroutine form (global parameters)
C
C INTM(1) - diagnostic flag (1=on)
C INTM(2) - maximum iterations for flash calculations
C REALM(1) - tolerance for flash calculations
C
C -----
C =====
C DECLARATIONS
C =====
C IMPLICIT NONE
C
C DECLARE VARIABLES USED IN DIMENSIONING and PARAMETERS
C
C INTEGER NSUBS, NPO, NINTB, NREALB, NIWRK, NWRK, NCPMX, NSEG
C INTEGER NREALM, NIDS, NINTM, nVC, iflag
C
C DECLARE ARGUMENTS
C
C INTEGER IPROG(2), IDSCC(2,1), IFLRTN(3,1),
+ IDXSUB(NSUBS), ITYPE(NSUBS),
+ INTB(NINTB), IDS(2,1), NBOPST(6,NPO),
+ IWRK(NIWRK), IDXN(NCPMX), IDEVAP(2),
+ IDXUSR(50), IDZMOM(2)
C INTEGER INTM(NINTM), NTCAT, NCPM,
+ LZMOM, MAXIT, KRSTRT, KRSTT2, LEVAP
C INTEGER LQ, NPHASE, KRESLT, KPHASE, KFTYPE,
+ LODIAF, LCFLAG, NS, IDXS, KER, NCPL, IPOLY
C INTEGER IDXSEG(NSEG)
C REAL*8 AXPOS, TIME
C REAL*8 B(1), XMW(1), RFLRTN(3,1), SOUT(1), REALB(NREALB),
+ WRK(NWRK), RATCAT(NTCAT), CSS(1), X(1), X1(1), X2(1), Y(1),
+ DUMXS(1), CRATES(1), Lout(150), XEQ(50), XBU(50)
C REAL*8 XUSR(50), REALM(NREALM), FLOWL, FLOWL1, FLOWL2, FLOWV, DUMFS,
+ VLQ, VLQ1, VLQ2, VVP, VOLSLT, VLIQRX, VL1RX, VL2RX, VVAPRX,
+ VSLTRX, VBASIS, TEMP, PRES, TOLFLA
C REAL*8 GUESS, SPEC1, SPEC2, VLBU, XS, VS, DVS, ZKLA, XMWN, MREF
C Declare external functions
C INTEGER SHS_LCATT, DMS_LOCATI, DMS_IRRCHK
C Declare statement functions
C INTEGER PL, GAMMA
C
C DECLARE LOCAL VARIABLES
C
C INTEGER IDPOLY(2), I, J , K
C INTEGER MKBASS, MTAPPS, NCPNS, NCPNC, LPL, LGAMA,
+ ID1, ID2, MKBAS, MKPHAS, MTAPP
C REAL*8 XKLA(50), SSALT, VSALT, FSALT, TCALC, PCALC, VCALC, QCALC,
+ BETA, PI, ENTH, FRACV, FRACL, UFRAC,
+ VFLOWL, VOLFLO, RESTIM, QLIQBU
C REAL*8 DENOM, ZMOM, VF, RPMNOW, RPMSTD, PWEXP, CEXP, FMIN, MAXKLA

```

```

C
C   ASPEN PLUS COMMONS (do not modify)
C
#include "dms_ipoff1.cmn"
#include "dms_ipoff3.cmn"
#include "dms_ipoff4.cmn"
#include "dms_ncomp.cmn"
#include "dms_rglob.cmn"
#include "dms_global.cmn"
#include "dms_flscm.cmn"
#include "dms_rptglb.cmn"
#include "shs_stwork.cmn"
      EQUIVALENCE (SSALT, STWORK_RDUM1)
      EQUIVALENCE (VSALT, STWORK_RDUM2)
      EQUIVALENCE (FSALT, STWORK_FFSALT)
#include "dms_stwkwk.cmn"
      INTEGER IDUM3(2)
      REAL*8 RDUM(21)
      EQUIVALENCE (NCPM, STWKWK_NCPMOO)
      EQUIVALENCE (NCPCS, STWKWK_NCPCSO)
      EQUIVALENCE (NCPNC, STWKWK_NCPNCO)
      EQUIVALENCE (IDUM3(1), STWKWK_KRSTRT)
      EQUIVALENCE (IDUM3(2), STWKWK_IDUMY)
      EQUIVALENCE (TCALC, STWKWK_TCALC)
      EQUIVALENCE (PCALC, STWKWK_PCALC)
      EQUIVALENCE (VCALC, STWKWK_VCALC)
      EQUIVALENCE (QCALC, STWKWK_QCALC)
      EQUIVALENCE (BETA, STWKWK_BETA)
#include "rxn_rprops.cmn"
#include "dms_plex.cmn"
      EQUIVALENCE (IB(1), B(1))
#include "dms_errout.cmn"
C
C   CHARACTER DECLARATIONS FOR FORTRAN-77
C
C F77-(8 LINES)
CHARACTER*80 IERW1(10), IERW2(9)
CHARACTER*80 IERW3(8), IERW4(7), IERW5(6), IERW6(5)
CHARACTER*80 IERW7(4), IERW8(3), IERW9(2), IERW10
EQUIVALENCE (ERROUT_IEROUT(1),IERW1),(ERROUT_IEROUT(2),IERW2),
+           (ERROUT_IEROUT(3),IERW3),(ERROUT_IEROUT(4),IERW4),
+           (ERROUT_IEROUT(5),IERW5),(ERROUT_IEROUT(6),IERW6),
+           (ERROUT_IEROUT(7),IERW7),(ERROUT_IEROUT(8),IERW8),
+           (ERROUT_IEROUT(9),IERW9),(ERROUT_IEROUT(10),IERW10)
C
C*****
C*****
C**  PARAMETER THAT NEEDS TO BE MODIFIED          **
C**                                          **
C**  Nvc - number of volatile components          **
C*****
C*****
Parameter (Nvc = 2)          ! number of volatile components
REAL*8  Vflow(Nvc)
INTEGER IDVC(2,Nvc), IVC(Nvc)
C
C   DATA STATEMENTS - ASPEN STORES STRINGS AS TWO INTEGER WORDS
C

```



```

C*****
C*****
C**  PARAMETERS THAT NEED TO BE MODIFIED          **
C**                                              **
C**  IDPOLY - Name of polymer (format note: eight spaces long,      **
C**              divided into two four-space blocks)                **
C**  IDVC   - Names of volatile components (see format note above)  **
C**  IPROG  - Name of subroutine (see format note above)           **
C*****
C*****
C          DATA IDPOLY /'PET ', ' ' / ! polymer
C
C          give the name of up to 10 volatile components
C          if more are required you can use CAUSRB, CAUSRC, etc
C
C          DATA IDVC   /'EG ', ' ', 'H2O ', ' ' /
C          +           ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ' /
C          +           ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ' /
C          +           ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ', ' ' /
C          DATA IPROG /'UMTP', 'ET ' / ! name of this subroutine
C          DATA IDEVAP /'CAUS', 'RA ' / ! name of user attribute
C          DATA IDZMOM /'ZMOM', ' ' / ! name of zeroth moment
C          DATA MAXKLA /1.D0/          ! upper limit of mass-transfer coef.
C =====
C          format statements for diagnostic messages
C =====
C          9003 FORMAT (6X, 'Liquid phase not found in step-growth user basis ',
C          1          'subroutine.',/,6X, 'Reaction rates set to zero.')
C =====
C          PLEXIFICATION OVERHEAD (do not modify)
C =====
C          PL(I) = LPL + I          ! -> ln ( vapor pressure )
C          GAMMA(I) = LGAMA + I    ! -> ln ( activitiy coefficient )
C          LPL = IPOFF3_IPOFF3(58)
C          LGAMA = IPOFF3_IPOFF3(24)
C =====
C          EXECUTABLE CODE
C =====
C          PI = 3.14159D0
C -----
C          Global parameters - REALM(1) is flash tolerance (defaults 1e-7)
C                             INTM(1) is a diagnostic flag ( 1 = on )
C                             INTM(2) is flash maxit      (defaults 40)
C -----
C          IF ( NINTM .GT.1 ) MAXIT = INTM(1)
C          IF ( NREALM.GT.0 ) TOLFLA = REALM(1)
C          IF ( MAXIT .LT. 1 .OR. MAXIT .GT. 1000 ) MAXIT = 40
C          IF ( TOLFLA .EQ. 0.D0 .OR. TOLFLA .GT. 1.0D0 ) TOLFLA = 1.D-7
C          - initialize flash restart flags if they are not already set -
C          IF ( KRSTRT.EQ.0 ) KRSTRT = 1
C          IF ( KRSTT2.EQ.0 ) KRSTT2 = 1
C          - note - RBATCH does not update SOUT for NPHASE=1 FLASH=NO rel 9.2 -
C          TEMP = RPROPS_UTEMP
C          PRES = RPROPS_UPRES
C          TEMP = SOUT( ncomp_NCC+2 )
C          PRES = SOUT( ncomp_NCC+3 )
C          if ( intb(1).gt.0 ) then

```

```

c      WRITE( global_NH,* ) ' PRES> ',SOUT(NCOMP_NCC+3),' UPRES> ',PRES
c      WRITE( global_NH,* ) ' TEMP> ',SOUT(NCOMP_NCC+2),' UTEMP> ',TEMP
c      endif
      ENTH = SOUT( NCOMP_NCC+4 )
      FRACV = SOUT( NCOMP_NCC+5 )
      FRACL = SOUT( NCOMP_NCC+6 )
C.....SKIP THE CALCULATIONS IF THERE IS NO FLOW TO THE REACTOR...
      IF ( SOUT(NCOMP_NCC+1) .LT. RGLOBAL_RMIN ) RETURN
C.....SKIP THE CALCULATIONS IF THERE IS NO LIQUID PHASE IN THE REACTOR..
      IF ( FRACL .LT. RGLOBAL_RMIN ) RETURN
C -----
C      INTB(1)=0  STANDARD CONDITION (SAME RESULTS AS NO SUBROUTINE)
C -----
      IF ( INTB(1) .EQ. 0 .OR. INTB(1) .EQ. GLOBAL_IMISS ) THEN
C      - unpack the mole fraction vector into the molar concentrations...
      CALL SHS_UNPACK ( X , NCPMX, IDXN, CSS )
C      - concentration = mole fraction divided by molar volume of phase
      do i = 1, NCOMP_NCC
          CSS(i) = CSS(i) / VLQ
      End do
C      - the liquid phase is reacting, so the liquid volume is the basis
      VBASIS = VLIQRX
      RETURN
      END IF
C -----
C      INTB(1)=1  PLUG FLOW REACTOR AT PHASE EQUILIBRIUM
C
C      Signifies two-phase plug-flow reactor with liquid volume set equal
C      to the volume calculated from the specified length and diameter.
C      This option avoids the "no-slip" assumption which is built into
C      RPLUG. When using this flag, the liquid volume is set equal to
C      the total reactor volume. The model writes the liquid density
C      in the stream vector to correct the residence time reporting.
C
C      Use Nphase=1 Phase=L - this option reflashes anyway
C -----
      UFRAC = 1.D0
      IF ( NREALB.GT.7 ) THEN
          IF ( REALB(8) .NE. RGLOBAL_RMISS ) UFRAC = REALB(8)
      END IF
      IF ( INTB(1).EQ.1 ) THEN
C.....Copy the stream vector to a local "true" stream vector...
      do i = 1, NCOMP_NVCP+NCOMP_NVACC
          Lout(i) = Sout(i)
      end do
C      - perform T/P flash on bulk liquid stream -
      NPHASE = 2
      KRESLT = 1
      KPHASE = 2
      GUESS = RGLOBAL_RMISS
      KFTYPE = 2
      SPEC1 = TEMP
      SPEC2 = PRES
      CALL FLSH_FLASH( Lout,  NSUBS , IDXSUB, ITYPE,
+      NBOPST, KFTYPE, NPHASE, KPHASE, MAXIT, TOLFLA, SPEC1 ,
+      SPEC2 , GUESS , LODIAF, GLOBAL_LPDIAF, KRSTT2, KRESLT,
+      RFLRTN(2,1 ),IFLRTN(2,1),LCFLAG)
C -----

```

```

C flash results give equilibrium X
C -----
  CALL PPMON_VOLL( TEMP, PRES, B(STWKWK_LRSTW+STWORK_MX), NCPM,
+             IB(STWKWK_LISTW+STWORK_MIM), NBOPST,
+             GLOBAL_LDIAG, 1, VLQ, DVS, KER)
C - unpack liquid mole fractions (these are at phase equilibrium) -
  CALL SHS_UNPACK (B(STWKWK_LRSTW+STWORK_MX)), NCPM,
+             IB(STWKWK_LISTW+STWORK_MIM), CSS )
C - unpack the mole fraction vector into the molar concentrations...
  CALL SHS_UNPACK ( X , NCPMX, IDXN, CSS )
C - concentration = mole fraction divided by molar volume of phase
  DO 20 I = 1, NCOMP_NCC
    CSS(I) = CSS(I) / VLQ
20  CONTINUE
C - assume specified volume refers to liquid (so don't correct it)
  VBASIS = ( VLIQRX + VVAPRX ) * UFRAC
C - this line makes RPLUG calculate liquid residence time (not L+V)
  SOUT(NCOMP_NCC+8)=(SOUT(NCOMP_NCC+9)/SOUT(NCOMP_NCC+6))/ VLQ
  RETURN
END IF

  IF ( INTB(1).LT.6 .or. INTB(1).GT.7 ) GOTO 2000
1000 CONTINUE
C *****
C
C   Liquid-to-vapor mass-transfer based model
C
C *****
C -----
C   Find component numbers for volatile components
C -----
  Do j = 1, Nvc
    Do i = 1, NCOMP_NCC
      If ( IDSCC(1,i).eq.IDVC(1,j).AND.IDSCC(2,i).eq.IDVC(2,j) ) then
        Ivc(j)=i
        exit
      End if
    End Do
  End Do
C - diagnostics -
  if ( iflag.ne.1 ) then
    Write(global_nh,* ) '      Mass-transfer model components: '
    Do j = 1, Nvc
      i = Ivc(j)
      write(global_nh,922) j,i,idscc(1,i),idscc(2,i)
    End Do
    iflag = 1
  End if
922 format( 6x,'Volatile( ',i2,' ) = ',i2,2x,2a4)
C - find polymer index -
  Do i = 1, Ncomp_NCC
    If ( IDSCC(1,i).eq.IDPOLY(1).AND.IDSCC(2,i).eq.IDPOLY(2) ) then
      IPOLY = i
      exit
    End if
  End do
C.....Copy the stream vector to a local "true" stream vector...
  do i = 1, NCOMP_NVCP+NCOMP_NVACC

```

```

        Lout(i) = Sout(i)
    end do
C.....Initialize user vectors...
    Do i = 1, NCOMP_NCC
        XEQ(i) = 0.D0
    End Do
C *****
C
C Start Option 6: vapor/liquid mass-transfer based reactor model
C
C *****
C.....volume basis is the specified liquid adjusted by optional user
C    specified fraction (real parameter 8)
C    - assume specified volume refers to liquid (so don't correct it)
    VBASIS = ( VLIQRX + VVAPRX ) * UFRAC
C.....LEVAP points to the CAUSRA attribute (vapor flow rates) in SOUT...
    LEVAP = SHS_LCATT( 1, IPoly, IDEVAP )
C.....LQ points to the evaporation rates in the RATCAT vector...
    LQ = LEVAP - NCOMP_NVCP
C    store the vapor flow rates in VFLOW, it is bounded by zero and the
C    total flow rate of the component. RMISS values indicate zero
    FlowV = 0.D0
    Do j = 1, Nvc
        k = levap+j ! points to vapor flow rates
        i = ivc( j ) ! points to total flow rates
        If ( Sout(k) .LT. RGLOB_RMIS ) Then
            Vflow(j) = DMAX1( DMIN1( Sout(k), Sout(i) ), 0.D0 )
        else
            Vflow(j) = 0.D0
        endif
    C    - liquid = total - vapor -
        Lout( i ) = Sout(i) - Vflow(j)
        FlowV = FlowV + Vflow(j) ! total molar flow of vapor
    End Do
    FlowL = SOUT(NCOMP_NCC+1) - FlowV ! total molar flow of vapor
    Lout(NCOMP_NCC+1) = FlowL ! total molar flow of liquid
C -----
C Flash the bulk liquid stream to obtain the equilibrium concentrations
C note: new algorithm flashes combined stream to get x*
C -----
C - perform T/P flash on bulk liquid stream -
    NPHASE = 2
C    KRSTT2 = 0
    KRESLT = 1
    KPHASE = 2
    GUESS = RGLOB_RMIS
    KFTYPE = 2
    SPEC1 = TEMP
    SPEC2 = PRES
    CALL DMS_PPENT
    IF ( INTB(1).EQ.6 ) then ! flash total stream (closed system)
        CALL FLSH_FLASH( Sout, NSUBS , IDXSUB, ITYPE,
+         NBOPST, KFTYPE, NPHASE, KPHASE, MAXIT, TOLFLA, SPEC1 ,
+         SPEC2 , GUESS , LODIAF, GLOBAL_LPDIAG, KRSTT2, KRESLT,
+         RFLRTN(2,1 ),IFLRTN(2,1),LCFLAG)
    Else ! flash liquid stream only - ignore vapor (open system)
        CALL FLSH_FLASH( Lout, NSUBS , IDXSUB, ITYPE,
+         NBOPST, KFTYPE, NPHASE, KPHASE, MAXIT, TOLFLA, SPEC1 ,

```

```

+       SPEC2 , GUESS , LODIAF, GLOBAL_LPDIAG, KRSTT2, KRESLT,
+       RFLRTN(2,1 ),IFLRTN(2,1),LCFLAG)
  End if
  IF (FLSCOM_IFLERR .EQ. 1) THEN
    CALL FLSH_FLSEERR (IPROG, 1, 3, GLOBAL_LPDIAG )
    KRSTRT = 1
  ELSE
    KRSTRT = 2
  END IF
  CALL DMS_PPEXT
C -----
C flash results give equilibrium X
C -----
C   - unpack liquid mole fractions (these are at phase equilibrium) -
      CALL SHS_UNPACK (B(STWKWK_LRSTW+(STWORK_MX)), NCPM,
+                   IB(STWKWK_LISTW+(STWORK_MIM)), XEQ )
C   - if VLE only and phase collapse to liquid, use feed ...
      IF ( VCALC .LT. RGLOBAL_RMIN ) THEN
        CALL SHS_UNPACK (B(STWKWK_LRSTW+(STWORK_MF)), NCPM,
+                   IB(STWKWK_LISTW+(STWORK_MIM)), XEQ )
      END IF
C -----
C Pack liquid stream to get bulk phase concentrations
C -----
      CALL SHS_CPACK ( Lout, NCPL,IDXUSR, XUSR, FlowL)
      CALL SHS_UNPACK( XUSR, NCPL, IDXUSR, XBU )
      CALL PPMON_VOLL( TEMP, PRES, XUSR, NCPL, IDXUSR, NBOPST,
+                   GLOBAL_LDIAG, 1, VLBU, DVS, KER)
C   - calculate the concentrations in bulk liquid phase...
      Do i = 1, NCOMP_NCC
        CSS(i) = XBU(i) / VLBU
      End Do
C -----
C Mass-transfer coefficient correlation
C
C INTB(2) (the second integer argument in reactor user-kinetic form)
C
C option Mass-transfer coefficient (kLa) correlation
C -----
C
C   0:   kLa = A * ( (Mn/Mr)**( -B ) ) * ( RPM / reference RPM )**C
C
C   REALB(1) = A           ( default=0.0 )
C   REALB(2) = Mref        ( default=1.0 )
C   REALB(3) = B           ( default=0.0 )
C   REALB(4) = RPM         ( default=4.0 )
C   REALB(5) = reference RPM ( default=4.0 )
C   REALB(6) = C           ( default=0.5 )
C
C -----
      ZKLA   = REALB(1)
      PWEXP  = 0.0D0
      RPMNOW = 4.D0
      RPMSTD = 4.D0
      CEXP   = 0.5D0
      MREF   = 1.0
      IF ( NREALB.GT.1 ) MREF   = REALB(2)
      IF ( NREALB.GT.2 ) PWEXP = REALB(3)

```

```

IF ( NREALB.GT.3 ) RPMNOW = REALB(4)
IF ( NREALB.GT.4 ) RPMSTD = REALB(5)
IF ( NREALB.GT.5 ) CEXP = REALB(6)
C - locate zeroth moment -
LZMOM = SHS_LCATT( 1, ipoly, IDZMOM )
C - number average MW = mass flow / zeroth-moment -
ZMOM = SOUT( LZMOM+1 )
XMWN = 1.0D0
IF ( ZMOM .GT. RGLOBAL_RMIN ) THEN
  XMWN = SOUT(IPOLY)*XMW(IPOLY) / ZMOM
  ZKLA = ZKLA * (MREF/XMWN)**PWEXP
END IF
ZKLA = ZKLA * ( RPMNOW / RPMSTD )**CEXP
C
C IF ( NINTB .GT. 1 ) THEN
C IF ( INTB(2) .EQ. 1 ) THEN
C add user defined correlations here
C END IF
C END IF
C
C Multiply by square root of normalized RPM
C
ZKLA = DMIN1( ZKLA, MAXKLA )
C -----
C evaporation rate = kla * ( X_bulk - X_equilibrium ) / molar volume
C -----
FMIN = 2.0D0 * RGLOBAL_RMIN ! set limit higher than pertubation
Do j = 1, Nvc
  i = ivc( j )
  XKLA(j) = ZKLA ! for now, assume all kla factors are equal
  RATCAT(LQ+j)=XKLA(j)*(XBU(i)-XEQ(i))/VLBU
C - evaporation rate must be positive if there is no vapor present -
  if (Vflow(j).LT.FMIN) RATCAT(LQ+j) = DMAX1( RATCAT(LQ+j), 0.D0 )
C - evaporation rate must be negative if there is no liquid -
  if (Lout(i) .LT.FMIN) RATCAT(LQ+j) = DMIN1( RATCAT(LQ+j) , 0.D0 )
End Do
C -----
C Replace density so RPLUG calculates liquid residence time (not L+V)
C -----
C SOUT(NCOMP_NCC+8)=(SOUT(NCOMP_NCC+9)/SOUT(NCOMP_NCC+6)) / VLBU
C SOUT(NCOMP_NCC+8)=SOUT(NCOMP_NCC+9)/VLBU
RETURN
C *****
C
C End of liquid/vapor mass-transfer model
C
C *****
2000 Continue
RETURN
C -----
C Error handler
C -----
903 CONTINUE
IF (DMS_IRRCHK (IPROG,1,1,GLOBAL_LDIAG,GLOBAL_IMISS,0,0,2)
+ .EQ. 1) THEN
WRITE(IERW1,9003)
CALL DMS_ERRPRT(2)

```

```
        GO TO 999
    END IF
C -----
C   THE END
C -----
999 CONTINUE
    RETURN
#undef P_NPOFF4
#undef P_MAX3
#undef P_NPOFF1
    END
```

Anexo B

CÓDIGO PETPROCESS

Para la implementación de la regresión lineal múltiple utilizando datos experimentales.

c 18 de Junio del 2020 Adaptación genérica de la modelación de la

c transferencia de masa basado en UMTPE6.F creado el 24 de Agosto del 2001

c (PET model mass-transfer routine)

C DERECHOS DE AUTOR (C) 2020

C Ing. Marco Antonio Espinoza Fernández, Dr. Nelson Rangel Valdez

C Cd. Madero Tamaulipas México

C

C Los clientes de Aspen Technology pueden modificar este archivo, pero

C no puede ser redistribuido a terceros sin permiso.

C Este encabezado no puede eliminarse.

```
program masstransferPET
```

```
implicit none
```

c-Este programa esta diseñado para mejorar la subrutina UMPET creada---

c-por D.Tremblay la cual busca implementar una serie de parametros-----

c-calculados experimentalmente, para la simulacion en ASPEN PLUS® del---

c-proceso de produccion de PET.

c-Por medio de la regresion lineal multiple se encuentran parametros,

c que ayudan a modelar de mejor manera el fenomeno de transferencia de

c de masa.

c Este esta basado en un algoritmo recursivo que permite de manera

c iterativa calcular el error medio de los parametros calculados, hasta

c reducir al minimo el error presentado por el modelo.

c-----DECLARACION DE VARIABLES-----

```
integer::i
real::b(3),L,M,N,e,f,g
character::pet
```

c-----DESCRIPCION DE VARIABLES-----

```
c i = variable de conteo
c b(3)= vector creado para seleccion de caso
c L,M,N= valores predeterminados de los parametros extraidos de
c   subrutina original UMPET
c e,f,g= valores de los coeficientes a,b,c respectivamente extraidos
c   de la subrutina regres
c pet=variable donde se guarda la opcion deseada
```

c-----SELECCIONAR OPCIONES PARA-----

c-----OBTENER COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA-----

```
c Esta seccion puede ser utilizada solamene cuando no esta acoplado este
c programa con ASPEN PLUS
```

```
write(*,*) "¿Como quieres obtener tus coeficientes?"
write(*,*) "Digita la letra correspondiente a la opcion"
write(*,*) "A.-Extraer de archivo externo"
write(*,*) "B.-Extraer valores para una regresion"
write(*,*) "C.-Obtenerlos por default"
```

c-----

```
read(*,*)pet
```

c-----Construccion de un select case para realizar-----

c-----la opcion seleccionada-----

```
select case(pet)
```

c-----PRIMER CASO-----

c En este caso se extraeran los coeficientes de transferencia de masa
 c desde un archivo externo csv llamado coeficientes.csv escritas en el
 c orden A,B,C.

```

case('A')
  open(1,file='coeficientes.txt')
  do i=1,3
    read(1,*)b(i)
  end do

  write(*,*)"El valor de A es: ",b(1)
  write(*,*)"El valor de B es: ",b(2)
  write(*,*)"El valor de C es: ",b(3)
  close(1)

```

c-----SEGUNDO CASO-----

c-En este caso se crea una subrutina llamada regres en la cual se
 c calculan loscoeficientes de transferencia de masa a partir de datos
 c experimentales por medio de una regresion lineal multiple.
 c La subrutina pasara los parametros e,f,g en los cuales se guardaran
 c los valores a,b,c respectivamente, los datos experimentales son
 c extraidos de un archivo externo CSV de nombre lnar.csv

```

case('B')
  call regres(e,f,g)
  write(*,*)"Los valores de los coeficientes son"
  write(*,*)"A= ",e
  write(*,*)"B= ",f
  write(*,*)"C= ",g

```

c-----TERCER CASO-----

c-En este caso se seleccionan los valores predeterminados incluidos en
 c la subrutina UMPET y se referenciaran en su acoplamiento con este
 c programa.

```

    case('C')
      L=0
      M=0
      N=0.5
      write(*,*)"Los valores de predeterminados son"
      write(*,*)"A= ",L
      write(*,*)"B= ",M
      write(*,*)"C= ",N

    end select
  end program

```

c----- Subrutina para calcular la regresion lineal multiple-----

c Esta subrutina se encargara de recoger los parametros e,f,g y entregar
 c los coeficientes a,b,c respectivamente utilizando operaciones
 c matematicas descritas posteriormente.

```

  subroutine regres(e,f,g)

```

c-----Declaracion de variables-----

```

    real,allocatable::a(:,:),x1(:),x2(:),x3(:),y(:),coef(:),prodpto(:)
    real,allocatable::ptomy(:),pntomny(:),grad(:),delta(:)
    real,allocatable::grad1(:),grad2(:),grad3(:),nuevgrad(:)
    real,allocatable::m_coef(:),v_coef(:),moment_m_coef(:)
    real,allocatable::moment_v_coef(:)
    real::mse,epsi,b1,b2,prev_error,error,lr
    integer::i,j,n,columnas,t

```

c-----Descripcion de variabes-----

c a(:,:)= Es una matriz dinamica la cual almacena los datos leidos del
 c archivo csv.

```

c x1(:),x2(:),x3(:),y(:) = Almacenan los datos leidos en forma de
c           de vectores para facilitar las operaciones
c           matriciales.
c coef(:)= Almacena los valores de los coeficientes a,b,c
c prodpto(:)= ALmacena el producto punto entre el vector de coeficientes
c           y los valores de los vectores x1(:),x2(:),x3(:)
c ptomy(:)=Diferencia entre el producto punto y el vector respuesta y(:)
c grad(:)= Se almacena el gradiente entre cada iteracion
c delta(:)= almacena el incremento de las operaciones descritas en la
c           formula.
c grad1(:),grad2(:),grad3(:),nuevgrad(:) = Hacen la suma de los
c           gradientes en un valor escalar
c m_coef(:),v_coef(:)= Son vectores que almacenan informacion de
c           operaciones matriciales
c moment_m_coef(:)rmoment_v_coef(:)= Son vectores que almacenan
c           informacion de operaciones.
c mse= valor del cuadrado medio del error
c epsi= tolerancia del error
c b1,b2= coeficien es iniciales para operaciones
c prev_error,error= Guardan el error generado en cada iteracion.
c lr= incremento entre cada iteracion
c i,j,n,columnas,t= variables de conteo para aumentar la iteracion.

c-----Se leen los datos desde archivo csv-----
c Se leen el numero de filas y columnas dependiendo del numero de datos
    open(2,file='lnarc.csv')
    write(*,*)"Los Valores Experimentales son:"
    write(*,*)" X1    X2    X3    Y"
    read(2,*)n
    read(2,*)columnas

```

c-----Se inicializan las matrices dinamicas-----

```

allocate(a(n,columnas))
allocate(x1(n))
allocate(x2(n))
allocate(x3(n))
allocate(y(n))
allocate(coef(columnas-1))
allocate(prodpto(n))
allocate(ptomy(n))
allocate(pntomny(n))
allocate(grad(columnas-1))
allocate(grad1(n))
allocate(grad2(n))
allocate(grad3(n))
allocate(m_coef(columnas-1))
allocate(v_coef(columnas-1))
allocate(moment_m_coef(columnas-1))
allocate(moment_v_coef(columnas-1))
allocate(nuevgrad(columnas-1))
allocate(delta(columnas-1))

```

c-----Se leen los datos desde archivo externo-----

```

do i=1,n
  read(2,*)(a(i,j),j=1,4)
end do
do i=1,n,1
  write(*,*)(a(i,j),j=1,4)
end do

```

c-----calculo de la ecuacion de linea recta del tipo-----

```

c      y=a_0 + a_1*X1 + a_2*X2

```

c-Se realiza la extracción de vectores $x_1(i), x_2(i), x_3(i), y(i)$ de la matriz principal, para que se puedan desarrollar más fácilmente las operaciones matriciales

```
do i=1,n
  x1(i)= a(i,1)
  x2(i)= a(i,2)
  x3(i)= a(i,3)
  y(i)= a(i,4)
end do
```

c-----Aplicando algoritmo de regresión-----

c-Se comienza la regresión inicializando los valores descriptos-----

```
mse=0
prev_error=0
t=0
epsi=0.0000000001
lr=0.0000000001
b1=0.9
b2=0.999
error=mse
```

c---Inicio del ciclo principal para el método iterativo-----

```
do
```

c Calcular el mean square error (mse). mediante la expresión

```
c mse= np.mean((np.dot(x, coef) - y)**2)/2
```

```
mse=0
do i=1,n
  prodpto(i)=(x1(i)*coef(1))+(x2(i)*coef(2))+(x3(i)*coef(3))
```

```

    pntomny(i)= prodpto(i)-y(i)
    ptomy(i)= pntomny(i)**2
    mse=mse+ptomy(i)
end do
mse=mse/(2*n)
error=mse
c-----Impresión de resultados de la operación anterior-----
c    do i=1,n
c      write(*,*)ptomy(i)
c    end do
c    write(*,*)mse,epsi
c-Evaluar si se alcanzó la tolerancia de error esperada(eps). De ser
c-asi,terminar el cálculo. La tolerancia es la diferencia entre el error
c-actual y el error previo.

```

```

    if(abs(error - prev_error) <= epsi) then
c    if(abs(mse) <= epsi) then
    exit
    end if
    prev_error=error

c Para calcular los gradientes la expresion usada es
c grad= np.mean(x.transpose()*(np.dot(x, coef) - y)

```

```

do i=1,columnas-1
    grad(i)=0
end do
do i=1,n
    grad1(i)=x1(i)*pntomny(i)
    grad2(i)=x2(i)*pntomny(i)

```

```

grad3(i)=x3(i)*pntomny(i)
grad(1)=grad(1)+grad1(i)
grad(2)=grad(2)+grad2(i)
grad(3)=grad(3)+grad3(i)
end do

```

c-Actualizar los valores de los coeficientes de acuerdo a los gradientes
c utilizando las siguientes expresiones.

```

t=t+1
do i=1,columns-1
nuevgrad(i)=grad(i)
m_coef(i)=b1 * m_coef(i) + (1-b1)*nuevgrad(i)
v_coef(i)=b2 * v_coef(i) + (1-b2)*nuevgrad(i)**2
moment_m_coef(i)=m_coef(i)/(1-b1**t)
moment_v_coef(i)=v_coef(i)/(1-b2**t)
delta(i)=((1r/moment_v_coef(i)**0.5 + 1e-8)*
+ (b1*moment_m_coef(i) +(1-b1)*nuevgrad(i)/(1-b1**t)))
coef(i)=coef(i)-delta(i)
end do

```

```
end do
```

c---Impresion de los resultados dentro de la subrutina-----

```

c write(*,*)"Los coeficientes son:"
c write(*,*)"A=",coef(1)
c write(*,*)"B=",coef(2)
c write(*,*)"C=",coef(3)

```

c--Se devuelen los resultados al programa principal para su ejecucion.--

```

e=exp(coef(1))
f=coef(2)
g=coef(3)

```


close(2)
end subroutine

c-----
c THE END
c-----

Anexo C

Curva de calibración generada experimentalmente de concentración de Etilenglicol contra su índice de refracción.

