

00582

9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

DIRECCION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO CINETICO DEL SISTEMA DE REACCION Y
OPTIMIZACION DEL REACTOR PARA LA
PRODUCCION DEL COPOLIESTER ELASTOMERICO
COPOLI (TEREFTALATO DE
(ETILENO-POLIOXIETILENO))

297392

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(OPCION INGENIERIA QUIMICA)

P R E S E N T A :
CORNELIO DE LA CRUZ GUERRA



LINAM
DIRECCION GENERAL DE
ESTUDIOS DE POSGRADO

MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Prólogo

Los copoliésteres elastoméricos surgen a finales de los 60's. El descubrimiento fue hecho cuando W. K. Witsiepe inició una investigación de copoliésteres a partir de ácido tereftálico (AT), tetrametilenglicol (TMG) y plioxitetrametilenglicol (POTMG). El producto obtenido cristalizaba o endurecía rápidamente es decir se había descubierto un elastómero termoplástico fácilmente procesable. Estos nuevos elastómeros exhibían extraordinarias propiedades físicas y químicas como su elasticidad, dureza, flexibilidad a bajas temperaturas, resistencia a temperaturas de hasta 200 °C, etc., y fueron rápidamente comercializados en 1972 por DuPont con la marca comercial de Hytrel. A la fecha, los trabajos de investigación sobre los copoliésteres elastoméricos están limitados sólo al estudio de su estructura y morfología, y al mejoramiento (mediante mezclas físicas) de las propiedades finales de algunos plásticos convencionales como son el Poli Cloruro de Vinilo (PCV), Poli Tereftalato de Etileno (PTE), Nylon, etc. Los copoliésteres elastoméricos COPE's son producidos en reactores de transesterificación y policondensación usados en la producción del poliéster poli tereftalato de etileno (PTE). Lo anterior fue una de las razones principales por la cual surge la idea de desarrollar el tema de tesis titulado "ESTUDIO CINÉTICO DEL SISTEMA DE REACCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR PARA LA PRODUCCIÓN DEL COPOLIÉSTER ELASTOMÉRICO COPOLI (TEREFTALATO DE (ETILENO-POLIOXIETILENO))". El trabajo que aquí se presenta tiene como objetivo ampliar el área de investigación, pero ahora, hacia el mejoramiento del proceso de producción y de las propiedades finales, específicamente del copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)). Para el desarrollo de este tema de tesis, se diseñó un modelo matemático en MATHCAD PLUS 6.0, el cual usa datos experimentales de metanol y etilenglicol y hace lo siguiente:

- Determina las constantes cinéticas de las reacciones principales de pre-copolitransesterificación y copolitransesterificación,
- Simula el sistema de reacción, el cual incluye las reacciones secundarias más probables y
- Optimiza el reactor de copoliéster, tomando en cuenta sólo la etapa de reacción controlada por la catálisis.

Tesis doctoral realizada por:

Cornelio de la Cruz Guerra

Sitio donde se desarrolló la tesis:

*“Laboratorio 212 del Conjunto “E” del
Departamento de Ingeniería Química de la
Facultad de Química de la UNAM”*

Agosto de 2001

DEDICATORIAS

A mis padres **Julián** y **Raymunda** por crearme y por ser ejemplo, siempre, de trabajo y dedicación. Gracias papá y mamá por el esfuerzo incansable que hicieron para que su hijo tuviera una carrera. Recuerdo muy bien como ambos trabajaban arduamente, usted **papá**, cultivando el campo, eran jornadas duras y largas, de sol a sol, y usted **mamá**, en el hogar para darnos de comer y haciendo pan para que sus hijos tuvieran educación. ¡Los quiero y los admiro mucho!

“la educación e instrucción pública son el principio más seguro de la felicidad general y la más sólida base de la libertad de los pueblos”

Simón Bolívar

A mi esposa **Luisa** y a mis hijos **Jade**, **Jesús** y **Diana** porque de ellos nace el deseo de aspirar a algo más que sobrevivir y la esperanza de tener un mundo mejor para todos. Gracias por todo el amor y por toda la felicidad que me han dado, “principios básicos de mi inspiración para alcanzar el éxito”. ¡Los quiero mucho!

“Si aspiráis a algo más que sobrevivir, si aspiráis a un mundo más digno, más pacífico, más justo y más limpio, habréis de materializar vuestro deseo. Todo es posible solo intentalo”

Antonio Gala

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por darme la vida y la fortaleza mental para lograr esta meta. Porque Dios es amor, la luz, la fe, la verdad y nuestro guía de siempre.

“Dios es el principio y el fin de todas las cosas”

A mis hermanos **Juan, Felix y Fausto** y mis hermanas **María Eugenia, Elva, María de Jesús, Rosario y Rosita** por alentarme a seguir adelante. En especial a mi hermano **Fausto** por sus consejos y por ser un ejemplo a seguir durante toda mi carrera profesional. Fausto, cuando iniciabas tu carrera profesional en la ESIQIE del Instituto Politécnico Nacional (IPN) vi una fotografía del IPN en mi libro de ciencias sociales de primer año de secundaria. A partir de ese momento, surge la idea de estudiar la carrera de ingeniería química. Gracias hermano por tus consejos, por transmitirme tus experiencias y porque has sido siempre un ejemplo a seguir.

“Para saber cómo es el camino más adelante, pregunta a los que regresan”

Proverbio Chino

A mi asesor de tesis **Dr. M. Javier Cruz Gómez** por compartir conmigo sus experiencias adquiridas en su amplia trayectoria profesional y por ser el maestro y el amigo de quien aprendí la parte más importante del éxito “la disciplina”. Gracias maestro por sus enseñanzas y consejos que han sido fundamentales en mi trayectoria profesional.

“Si yo tuve la suerte de alcanzar algo, esto se debe sólo a que me apoyé en hombros de gigantes”

Isaac Newton

A mis amigos de la UNAM **Ramón, Miguel, Carlos, Mario, José, Sonia**, etc., por su amistad y por los momentos agradables de convivencia que pasamos juntos.

“Un amigo es una persona con la que se puede pensar en voz alta”

A mis amigos del IMP **Nicolás, Clavel, Virginia, JP, Iván, Jorge** por su amistad y por la oportunidad que me brindaron de formar parte del equipo de trabajo del área de producción del Instituto.

“La amistad es una planta que hay que regar a menudo”

CONTENIDO

	<i>Página</i>
<i>Lista de símbolos</i>	6
<i>Lista de tablas</i>	8
<i>Lista de figuras</i>	11
<i>Resumen</i>	17
CAPITULO I. INTRODUCCION	18
1.1. Objetivos, meta y alcance de la tesis	18
CAPITULO II. MARCO TEORICO	20
2.1. Copoliésteres elastoméricos	20
2.1.1. Introducción	20
2.1.2. Investigación y desarrollo de copoliésteres elastoméricos comerciales	22
2.2. Morfología, estructura y cristalinidad	23
2.2.1. Morfología	23
2.2.2. Estructura	24
2.2.3. Cristalinidad	24
2.3. Segmentos estructurales blandos y duros	25
2.3.1. Segmentos duros	25
2.3.1.1. Segmentos duros éster	25
2.3.2. Segmentos blandos	26
2.3.2.1. Segmentos blandos hidrocarbonos	26
2.3.2.2. Segmentos blandos poliéster	27
2.4. Tecnologías comerciales	27
2.4.1. Manufactura y procesamiento de copoliésteres elastoméricos	27
2.5. Propiedades, usos y aplicaciones comerciales	30
2.6. Aspectos económicos	32
2.7. Aspectos de seguridad y salud	33
2.7.1. Estabilidad oxidativa y ambiental	33
2.7.2. Riesgos potenciales	34
2.7.3. Tratamiento de copoliéster elastomérico residual	35
CAPITULO III. TRABAJO EXPERIMENTAL	37
3.1. Tecnología del copoli-(tereftalato de (etileno-polioxietileno))	37
3.1.1. Química	37
3.1.2. Diagrama de proceso	38
3.1.3. Descripción del diagrama de proceso	38
3.2. Reacción de transesterificación	39
3.2.1. Esquema de reacción	39
3.2.1.1. Reactividad	40
3.2.1.2. Mecanismo de la reacción de transesterificación	43
3.2.2. Equipo y materiales	45

3.2.3.	Procedimiento experimental	46
3.2.4.	Resultados experimentales	46
3.3.	Reacción de pre-copolitransesterificación	48
3.3.1.	Esquema de reacción	48
3.3.1.1.	Reactividad	49
3.3.2.	Equipo y materiales	50
3.3.3.	Procedimiento experimental	50
3.3.5.	Resultados experimentales	51
3.4.	Reacción de copolitransesterificación	51
3.4.1.	Esquema de reacción	52
3.4.2.	Mecanismo de reacción de copolitransesterificación y de reacciones secundarias	55
3.4.2.	Equipo y materiales	57
3.4.3.	Resultados experimentales	58
CAPITULO IV. MODELAMIENTO MATEMATICO DE UN REACTOR DE COPOLITRANSESTERIFICACION		59
4.1.	Introducción	59
4.2.	Determinación de las constantes cinéticas de las reacciones de transesterificación y copolitransesterificación	59
4.2.1.	Reacción de transesterificación entre el TDM y EG	61
4.2.1.1.	Modelo cinético	61
4.2.1.1.1.	Orden de reacción	61
4.2.1.2.	Procedimiento matemático para determinar las constantes cinéticas de las reacciones de transesterificación	62
4.2.1.3.	Programa en Mathcad Plus 6.0 de Mathsoft Inc.	64
4.2.2.	Reacción de copolitransesterificación entre el TBHE y POEG	64
4.2.2.1.	Modelo cinético de la reacción de pre-copolitransesterificación	64
4.2.2.1.1.	Orden de reacción	66
4.2.2.2.	Procedimiento para determinar A y E de las reacciones principales de copolitransesterificación	67
4.2.2.3.	Modelo cinético de la reacción de copolitransesterificación	69
4.2.2.4.	Programa en Mathcad Plus 6.0 de Mathsoft Inc., para determinar las constantes cinéticas de las reacciones principales de copolitransesterificación	71
4.3.	Simulación de los reactores de transesterificación, pre-copolitransesterificación y copolitransesterificación	72
4.4.	Optimización del reactor de copolitransesterificación	75
4.4.1.	Introducción	75
4.4.2.	Procedimiento del problema de optimización	75
4.4.3.	Variables de optimización	75
4.4.4.	Algoritmo matemático del problema de optimización	76
4.4.4.1.	Ecuaciones de variables de estado y de control	76
4.4.4.2.	Principio máximo de Pontryagin	77
4.4.4.3.	Ecuaciones de variables adjuntas	77
4.4.4.3.1.	Función Hamiltonian	77

4.4.2.4.	Función objetivo	79
4.4.2.5.	Técnica de búsqueda numérica	81
4.4.2.6.	Programa en Mathcad Plus 6.0 de Mathsoft Inc., para la optimización del reactor de copolitransesterificación	85
CAPITULO V. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES		87
5.1.	Resultados del estudio cinético	87
5.1.1.	Reacción de transesterificación entre el TDM y EG	87
5.1.1.1.	Procedimiento numérico para el cálculo de los parámetros cinéticos, A y E , de la ecuación de Arrhenius	88
5.1.1.2.	Discusión de resultados	88
5.1.1.3.	Efecto de K en el progreso de la reacción de transesterificación	90
5.1.1.4.	Efecto de la temperatura en el progreso de la reacción de transesterificación	93
5.1.1.5.	Importancia de la reacción de oligomerización en el proceso de transesterificación	94
5.1.1.6.	Conclusiones	95
5.1.2.	Reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG	96
5.1.2.1.	Procedimiento numérico para el cálculo de los parámetros cinéticos, A y E , de la reacción de pre-copolitransesterificación	96
5.1.2.2.	Discusión de resultados	97
5.1.2.3.	Conclusiones	100
5.2.	Resultados de la simulación	101
5.2.1.	Reactor de transesterificación	101
5.2.2.	Reactor de pre-copolitransesterificación	102
5.2.3.	Reactor de copolitransesterificación	104
5.3.	Resultados de la optimización	104
5.3.1.	Optimización del reactor de copolitransesterificación considerando la reversibilidad y la irreversibilidad de las reacciones principales y secundarias	106
5.3.2.	Discusión de resultados	110
5.3.2.1.	Reacción irreversible, sistema abierto (1ª parte)	111
5.3.2.1.1.	Efecto de los factores de peso, C_1 y C_2 , sobre la temperatura, T , y la función objetivo, I	111
5.3.2.1.1.1.	Isoterma inicial de 523K y valores de $C_1=100$ y $C_2 = 100$	111
5.3.2.1.1.2.	Isoterma inicial de 523K y valores de $C_1 = 50$ y $C_2 = 100$	112
5.3.2.1.1.3.	Isoterma inicial de 523K y valores de $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$	114
5.3.2.1.1.4.	Isoterma inicial de 523K y valores de $C_2 = 1$ y $C_1 = 1$	116
5.3.2.1.1.5.	Isoterma inicial de 523K y valores de $C_2 = 1000$ y $C_2 = 1$	117
5.3.2.1.1.6.	Isoterma inicial de 533K y valores de $C_1 = 25$ y $C_2 = 100$	118
5.3.2.1.1.7.	Isoterma inicial de 533K y valores de $C_1 = 20$ y $C_2 = 100$	119
5.3.2.1.1.8.	Isoterma inicial de 533K y valores de $C_1 = 15$ y $C_2 = 100$	121
5.3.2.1.1.9.	Isoterma inicial de 533K y valores de $C_1 = 10$ y $C_2 = 100$	123
5.3.2.1.1.10.	Isoterma inicial de 533K y valores de $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$	124
5.3.2.1.1.11.	Isoterma inicial de 533K y valores de $C_1= 0.5$ y $C_2 = 100$	125
5.3.2.1.2.	Efecto de C_1 en la formación de subproductos	127

5.3.2.1.3.	Efecto de C_2 en la formación de subproductos	128
5.3.2.2.	Reacción irreversible, sistema abierto (2ª parte)	134
5.3.3.	Perfil óptimo de temperatura	140
5.3.4.	Conclusiones finales	149
	Trabajo futuro	154
APÉNDICES		157
A.	Deducción de las ecuaciones para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación entre el TDM y EG	157
B.	Orden de reacción y deducción de las ecuaciones para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG	161
C.	Deducción de las ecuaciones usadas en el problema de optimización del reactor de copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno))	166
D.	Técnicas de caracterización de poliésteres y copoliésteres elastoméricos.	170
E.	Resonancia Magnética Nuclear (RMN), RMN- ^{13}C , del copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)) de estructura aleatoria PTE-POEG	173
F.	Programa en Mathcad Plus 6.0, para la optimización del reactor de copolitransesterificación	176
G.	Comparación de los resultados de la optimización, para un grado de polimerización de 11 y para valores de C_1 y C_2 de 1 y 100 respectivamente, contra los resultados publicados por Ravindranath y Mashelkar para el proceso de producción del poli (tereftalato de etileno) (PTE)	184
BIBLIOGRAFÍA		185

LISTA DE SÍMBOLOS

Aquí se describen los símbolos más comunes, los cuales aparecen frecuentemente en el presente trabajo. Otros símbolos específicos se describen en el momento de su mención.

TBHE	tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno)
IBHE	isofalato de bis(2-hidroxi-etileno)
TBHTM	tereftalato de bis(2-hidroxi-tetrametileno)
IBHTM	isofalato de bis(2-hidroxi-tetrametileno)
POEG	polioxi-etilenglicol
POPG	polioxi-propilenglicol
POTMG	polioxi-tetrametilenglicol
THF	Tetrahidrofurano
COPEOE	copoli-(tereftalato de (etileno-polioxi-etileno))
COPTPOTM	Copoli-(tereftalato de (tetrametileno-polioxi-tetrametileno))
TDM	tereftalato de dimetilo
EG = G	etilenglicol
PTE	poli-(tereftalato de etileno)
TEPOE	tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)
C_A	concentración de TDM
N_C	moles de catalizador
C	concentración de catalizador
v	volumen molar de destilado (m)
CB	concentración de EG
V_0	volumen inicial ($t = 0$)
k_a	constante cinética aparente ($k_a = k_1 * N_C$)
\overline{GP}_n	grado de polimerización número promedio
TMHE	tereftalato de metil, 2-hidroxi-etileno
V	volumen de la mezcla reactiva, en un tiempo determinado
V_{TDM}	volumen molar del tereftalato de dimetilo
V_{EG}	volumen molar del etilenglicol

V_m	volumen molar del metanol
V_{POEG}	volumen molar del polioxietilenglicol
M	metanol
P_g	moles de polioxietilenglicol
Em	equivalentes de grupos terminales metil éster
g	moles de etilenglicol
P_n	equivalentes de grupos terminales 2-hidroxietiléster
m_f	moles finales de metanol
EmP	grupos diéster
p	grado de avance de la copolimerización
CPG	cromatografía de permeación en gel
DEG	dietilenglicol
$\overline{GP}_{n,d}$	grado de polimerización número promedio deseado
C_1 y C_2	factores de ponderación o de peso
DPM	distribución de pesos moleculares
CDB	calorimetría diferencial de barrido
I	función objetivo
x_i	variables de estado
u_i	variables de control
λ	variable adjunta
T	temperatura en el intervalo de t_0 a t_f
T	tiempo de reacción (min.)
t_0	tiempo inicial a $t = t_0$
t_f	tiempo final a $t = t_f$

$A = TDM$

$B = EG$

$R = TBHE$

$S = EmE = Z$

El subíndice "0" indica las cantidades tomadas inicialmente.

LISTA DE TABLAS

II.1.	Algunos de los usos del copoliéster elastomérico	32
II.2.	Consumo de COPE's por uso (ton/año)	33
III.1.	Materiales usados para la reacción de transesterificación entre el TDM y EG	46
III.2.	Resultados experimentales de la reacción de transesterificación entre el TDM y EG, usando 0.163 gramos de acetato de zinc	47
III.3.	Materiales usados para la reacción de pre-copolitransesterificación	50
III.4.	Resultados experimentales de la reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG, usando 1.5 gramos de Sb_2O_3	51
III.5.	Materiales usados para la reacción de copolitransesterificación entre el TBHE y POEG	58
III.6.	Valores de $[\eta]$ y $\overline{GP}n$ en función de la temperatura y el vacío	58
IV.1.	Reacciones principales y secundarias más importantes	65
IV.2.	Ecuaciones de velocidad de variables de estado, dx/dt	70
IV.3.	Ecuaciones diferenciales de variables adjuntas, $d\lambda/dt$	79
IV.4.	Expresión matemática del vector control, dH/dt	82
V.1.	Reactivos y productos de la reacción de transesterificación	88
V.2.	Parámetros cinéticos, A y E , de las reacciones de intercambio de éster (1) y transesterificación (2)	89
V.3.	Reactivos y productos de la reacción de pre-copolitransesterificación	97
V.4.	Valores de A y E de la reacción de pre-copolitransesterificación, obtenidos por regresión múltiple	98
V.5.	Resultados de la simulación del reactor de transesterificación	102
V.6.	Resultados de la simulación del reactor de pre-copolitransesterificación	103
V.7.	Cantidades iniciales usadas para el problema de optimización	104
V.8.	Valores de los parámetros cinéticos de las reacciones principales (3-5) y secundarias (6-13)	105
V.9.	Valores de la función objetivo, I , para diferentes valores de α	105
V.10.	Comportamiento de la conversión y el grado de polimerización para un sistema abierto (reacción irreversible)	107

V.11.	Comportamiento de la conversión y el grado de polimerización para un sistema cerrado (reacción reversible)	107
V.12.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 100$, con respecto a la temperatura, T	112
V.13.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 50$, con respecto a la temperatura, T	114
V.14.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 1$, con respecto a la temperatura, T	115
V.15.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_2 = 1$ y $C_1 = 1$, con respecto a la temperatura, T	116
V.16.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_2 = 1000$ y $C_1 = 1$, con respecto al tiempo, t	117
V.17.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 25$, con respecto a la temperatura, T	118
V.18.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 20$, con respecto a la temperatura, T	120
V.19.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 15$, con respecto a la temperatura, T	122
V.20.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 10$, con respecto a la temperatura, T	123
V.21.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 1$, con respecto a la temperatura, T	125
V.22.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 0.5$, con respecto a la temperatura, T	126
V.23.	Efecto de la temperatura en la formación de subproductos, para diferentes valores de C_1	129
V.24.	Efecto de la temperatura en la formación de subproductos, para $C_2 = 1$ y un grado de polimerización deseado de 4	130
V.25.	Efecto de la temperatura en la formación de subproductos, I , para $C_2 = 1$ y un grado de polimerización deseado de 11	130
V.26.	Efecto de la temperatura sobre la función objetivo, I , conversión, x , y grado de polimerización, $G\bar{P}n$, para $C_1 = 1$	134
V.27.	Efecto de la temperatura sobre la función objetivo, I , conversión, x , y grado de polimerización número promedio, $\bar{G}Pn$, para $C_1 = 100$	138
V.28.	Perfiles de temperatura, para $C_1 = 1$ y $C_1 = 100$	140

V.29.	Formación de subproductos para $GP_n, d = 11$ y $C_1 = 1$	148
V.30.	Formación de subproductos para $GP_n, d = 11$ y $C_1 = 100$	149
V.31.	Formación de subproductos para $GP_n, d = 11$ y $C_2 = 1$	149
E.1	Resonancia Magnética Nuclear, RMN- ^{13}C , para el polioxietilenglicol, POEG	173
E.2	Resonancia Magnética Nuclear, RMN- ^{13}C , para el oligómero TBHE-POEG	174
E.3	Resonancia Magnética Nuclear, RMN- ^{13}C , para el copoliéster COPTPEOE	175

LISTA DE FIGURAS

II.1.	Morfología de los copolímeros segmentados poliésteréter en el estado orientado: <i>Parte corta</i> , segmento tereftalato de tetrametileno; <i>parte ondulada</i> , segmento polioxitetrametilenglicol	23
II.2.	Diagrama de flujo de un proceso por cargas (batch) para la manufactura de copoliéster elastomérico	29
II.3.	Etapa final y poscondensación en la manufactura de copoliéster elastomérico	30
II.4.	Consumo de copoliéster elastomérico	33
II.5.	Diagrama de flujo del proceso de reciclaje del copoli (tereftalato de (etileno-polioxitileno))	36
III.1a.	Mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por metales	43
III.1b	Mecanismo de la reacción de transesterificación catalizada por un anión carboxilato	43
III.2.	Reactor de transesterificación	45
III.3.	Producción de metanol en función del tiempo de reacción	50
III.4.	Conversión de EG en función del tiempo, de la reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG, usando 1.5 gramos de Sb_2O_3	51
III.5.	Mecanismo de la reacción de copolitransesterificación	55
III.5a.	MECANISMO DE FORMACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS, E_c , Y GRUPOS VINILOS, E_v	56
III.5b.	Mecanismo de formación de grupos ácidos, E_c , y dietilenglicol, Edt	57
III.6.	Reactor de copolitransesterificación	57
IV.1.	Cálculo de las constantes cinéticas de las reacciones, 1 y 2, de transesterificación	65
IV.2.	Cálculo de las constantes cinéticas de las reacciones principales, 3-5, de copolitransesterificación	72
IV.3.	Simulación de los reactores de transesterificación, I, pre- y copolitransesterificación, II y III repectivamente	74
IV.4.	Diagrama de flujo computacional para encontrar el valor óptimo de α que conduce a un valor mínimo de la función objetivo	84
IV.5.	Ruta del paso descendente para encontrar el valor mínimo de la función objetivo, I	85

IV.6.	Diagrama de flujo computacional para la optimización del reactor de copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno))	86
V.1.	Comportamiento de k_1 como una función de $1/T$	90
V.2.	Metanol calculado y experimental en función del tiempo de reacción y K	92
V.3.	Efecto de K en la producción de EG	92
V.4.	Efecto de K en la producción de EmP	93
V.5.	Producción de metanol a diferentes velocidades de calentamiento	94
V.6.	Producción de oligómero, EmP, a diferentes velocidades de calentamiento	95
V.7.	EG que sale del reactor contra el tiempo de reacción, t	99
V.8.	EG calculado y experimental como una función del tiempo de reacción, t	99
V.9.	Constantes cinéticas como una función del grado de polimerización	100
V.10.	Grado de polimerización como una función del tiempo de reacción, t	100
V.11.	Metanol (MeOH), etilenglicol (EG) y tereftalato de bis (2-hidroxietilo) (TBHE) en función del tiempo de reacción, t	102
V.12.	Etilenglicol (EG), tereftalato de bis (2-hidroxietilo) (TBHE) y polioxietilenglicol (POEG) en función del tiempo de reacción, t	103
V.13.	Comportamiento de la función objetivo, I , con respecto al factor de amortiguamiento α	106
V.14.	Conversión global para la reacción irreversible con respecto al tiempo de reacción, t	108
V.15.	Grado de polimerización, \overline{G}_{Pn} , para la reacción irreversible como una función del tiempo de reacción, t	108
V.16.	Conversión global para la reacción reversible con respecto al tiempo de reacción, t	108
V.17.	Grado de polimerización para la reacción reversible con respecto al tiempo de reacción, t	108
V.18.	Comportamiento de la temperatura para la isoterma de 513K en función del tiempo, t	109
V.19.	Comportamiento de la temperatura para la isoterma de 523K con respecto al tiempo, t	109
V.20.	Comportamiento de la temperatura para la isoterma de 533K con respecto al tiempo, t	110

V.21.	Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 100$, contra el tiempo, t	113
V.22.	Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 100$, con respecto al tiempo, t	113
V.23.	Comportamiento de la temperatura, T , para $C_1 = 50$, con respecto al tiempo, t	114
V.24.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 50$, con respecto al tiempo, t	114
V.25.	Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 1$, con respecto al tiempo, t	115
V.26.	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 1$, con respecto al tiempo, t	115
V.27	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_2 = 1$ y $C_1 = 1$, con respecto al tiempo, t	118
V.28	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_2 = 1000$ y $C_1 = 1$, con respecto al tiempo, t	118
V.29.	Comportamiento de la temperatura, T , para $C_1 = 25$, contra el tiempo, t	119
V.30	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 25$, con respecto al tiempo, t	119
V.31	Comportamiento de la temperatura, T , para $C_1 = 20$, contra el tiempo, t	121
V.32	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 20$, con respecto al tiempo, t	121
V.33	Comportamiento de la temperatura, T , para $C_1 = 15$, contra el tiempo, t	122
V.34	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 15$, contra el tiempo, t	122
V.35	Comportamiento de la temperatura, T , para $C_1 = 10$, contra el tiempo, t	124
V.36	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 10$, con respecto al tiempo, t	124
V.37	Comportamiento de la temperatura, T , para $C_1 = 1$, contra el tiempo, t	125
V.38	Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 1$, con respecto al tiempo, t	125
V.39	Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 0.5$, contra el tiempo, t	126
V.40	Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 0.5$, con respecto al tiempo, t	126
V.41	Formación de grupos ácidos, E_c , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo, t	131

V.42	Formación de grupos vinilos, E_v , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	131
V.43	Formación de glicol, Edt , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	131
V.44	Formación de agua, W , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	131
V.45	Formación de acetaldehído, A , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	132
V.46	Conversión de grupos funcionales, OH's, de TBHE, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	132
V.47	Conversión de grupos funcionales, OH's, de POEG, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	132
V.48	Producción de grupos diéster, Z_n , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	132
V.49	Producción de grupos diéster, Z_m , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	133
V.50	Formación de etilenglicol, g , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo de reacción, t	133
V.51	Formación de subproductos para $C_2 = 1$ y $\overline{GPn},d = 4$, con respecto al tiempo, t	133
V.52	Formación de subproductos para $C_2 = 1$ y $\overline{GPn},d = 11$, con respecto al tiempo, t	133
V.53	Perfiles de temperatura, para un grado de polimerización de 3 y valores de C_1 de 1 y 100, con respecto al tiempo, t	141
V.54	Perfiles de temperatura, para un grado de polimerización de 11 y valores de C_1 de 1 y 100, con respecto al tiempo, t	141
V.55	Perfiles de temperatura, para un grado de polimerización de 31 y valores de C_1 de 1 y 100, con respecto al tiempo, t	142
V.56	Perfil de temperatura, para un grado de polimerización de 11 y valores de $C_1 = 1$ y $C_2 = 1$, con respecto al tiempo, t	142
V.57	Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, g , para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn},d = 3$	142
V.58	Formación de subproductos, ácidos, E_c , glicol, Edt , agua, W , y acetaldehído, A , para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn},d = 3$	142

V.59	Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, g, para $C_1 = 100$ y $GPn, d = 3$	143
V.60	Formación de subproductos, ácidos, E_c , glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 100$ y $GPn, d = 3$	143
V.61	Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, g, para $C_1 = 1$ y $GPn, d = 11$	143
V.62	Formación de subproductos, ácidos, E_c , glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 1$ y $GPn, d = 11$	143
V.63	Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, g, para $C_1 = 100$ y $GPn, d = 11$	147
V.64	Formación de subproductos, ácidos, E_c , glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 100$ y $GPn, d = 11$	147
V.65	Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, g, para $C_1 = 1$ y $GPn, d = 31$	145
V.66	Formación de subproductos, ácidos, E_c , glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 1$ y $GPn, d = 31$	145
V.67	Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, g, para $C_1 = 100$ y $\tilde{GPn}, d = 11$	145
V.68	Formación de subproductos, ácidos, E_c , glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 100$ y $\tilde{GPn}, d = 11$	145
V.69	Degradación de grupos diéster, Z_m , con respecto al tiempo de reacción, t	146
V.70	Degradación de grupos diéster, Z_m , con respecto al tiempo de reacción, t	146
V.71	Formación de grupos vinilos, E_v , con respecto al tiempo de reacción, t	146
V.72	Comportamiento del volumen de la mezcla reactiva, V , con respecto al tiempo de reacción, t	146
V.73	Comportamiento de la constante de equilibrio, para la reacción reversible, con respecto a la temperatura, T	147
V.74	Perfil de temperatura usado para la reacción reversible	147
V.75	Conversión de monómeros, P_n y P_m , y formación de productos en función del tiempo de reacción, t , en un sistema cerrado	148
V.76	Formación de subproductos en un sistema cerrado	148
A.	Reactor de copolitransesterificación de acero inoxidable	156

B.	Generador de superficie interfacial	156
C.	Contactores de película delgada agitados mecánicamente	156
B.1	Comportamiento de los valores de la integral con respecto al tiempo	161

RESUMEN

En la presente tesis se muestra un modelo matemático que optimiza un reactor por cargas (batch) para producir el copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)), COPTPEOE, ésta tiene como propósito principal establecer las bases para el diseño de dicho reactor de copolitransesterificación. Para el desarrollo de esta tesis, se plantearon los siguientes objetivos: 1). Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones principales de copolitransesterificación y 2). Optimizar la(s) variable(s) que minimiza(n) la formación de subproductos y que maximiza(n), a la vez, el grado de polimerización número promedio en el tiempo más corto. La metodología empleada fue la siguiente: Primero, se divide el proceso de producción del COPTPEOE en tres pasos de reacción: a). Reacción de transesterificación entre el tereftalato de dimetilo, TDM, y etilenglicol, EG, para producir el tereftalato de bis (2-hidroxietilo), TBHE (segmento duro o cristalino), b). Reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y el polioxietilenglicol, POEG, para producir el tereftalato de etileno-polioxietileno, TEPOE (segmento blando o amorfo) y c). Reacción de copolitransesterificación entre los segmentos blando y duro para producir el copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)), COPTPEOE. Segundo, se desarrolla el modelo matemático que hace lo siguiente: i). Simula los reactores no isotérmicos de transesterificación y copolitransesterificación y ii). Optimiza el reactor no isotérmico de copolitransesterificación. El alcance de la tesis contempla solo la etapa de reacción controlada por la catálisis. Los resultados obtenidos de la optimización predicen que para minimizar la formación de subproductos se requiere iniciar la reacción de copolitransesterificación a alta temperatura (≈ 285 °C), la cual debe ser reducida rápidamente a la temperatura final deseada (≈ 250 °C). Basado en estos resultados, se concluye que con este trabajo de investigación se establecen las bases para diseñar un reactor industrial propio para mejorar las propiedades finales de los copoliésteres elastoméricos.

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

La simulación y optimización de procesos juegan un papel importante en la industria de la transformación incluida la industria de los polímeros, principalmente en el diseño de equipo y en el control de las variables de proceso y operación, ya que conducen en gran medida, a satisfacer las necesidades comerciales de calidad y economía del producto final obtenido. Actualmente se produce y comercializa con éxito el copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de (tetrametileno-polioxitetrametileno)) (COPTTMPOTM). Este copoliéster es producido (más por arte que por un desarrollo tecnológico) en plantas modificadas que originalmente habían sido diseñadas para la producción de poliéster PTE o PTB. El éxito comercial del COPTTMPOTM en el mercado de los elastómeros termoplásticos ha despertado el interés por conocer más acerca de: a). Los parámetros clave en el proceso de producción, b). La optimización del proceso con el fin de llevar a cabo mejoras y escalamiento del mismo y c). La estructura y morfología del copolímero.

Existen algunas publicaciones sobre la estructura y morfología del COPTTMPOTM, sin embargo, a la fecha no se han encontrado publicaciones sobre la optimización de reactores de copoliésteres elastoméricos ni sobre una descripción del diseño del proceso industrial. Estos dos últimos puntos son considerados como la parte innovadora que aportará el presente trabajo, cuyos objetivos son los siguientes: 1. Determinar los parámetros cinéticos de las reacciones principales de transesterificación y copolitransesterificación, usando un modelo matemático que requiere datos experimentales de una sola variable y 2. Optimizar la(s) variable(s) que minimice(n) la formación de subproductos que afectan las propiedades del copoliéster elastomérico final y que maximice(n), a la vez, el grado de polimerización número promedio en el tiempo más corto. Para alcanzar los dos objetivos anteriores, se desarrolló un modelo matemático que determina los parámetros cinéticos de las reacciones de transesterificación y copolitransesterificación, las cuales ocurren en el proceso de producción del copoliéster elastomérico copoli-(tereftalato de (etileno-polioxietileno)) (COPTPEOE), y que optimiza el reactor de copolitransesterificación.

La meta de este trabajo fue sentar las bases para el diseño de un reactor de copolitransesterificación usando el perfil óptimo de temperatura encontrado con el modelo

matemático mostrado en el *apéndice* "F". En este reactor se llevaría a cabo la segunda etapa, de un total de tres, del proceso de producción del COPTPEOE.

En la producción del COPTPEOE se utiliza el trióxido de antimonio/titanato de tetrabutilo como catalizador en fase homogénea y un sistema de agitación combinado, ancla-aspas, con el propósito de acelerar la reacción y alcanzar una transferencia de calor eficiente. La catálisis y la transferencia de masa son los pasos que controlan la velocidad de reacción en las diferentes etapas del proceso de producción del copoli (tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)). Está publicado que la reacción de policondensación para la producción del poli (tereftalato de etileno), PTE, es un proceso eminentemente catalítico cuando el grado de polimerización es de 1 a 30. Por lo anterior, para la optimización del reactor de copolitransesterificación se toma en cuenta la etapa de reacción controlada por la catálisis, es decir hasta antes de que se inicie la etapa final de la reacción de copolitransesterificación controlada por la transferencia de masa.

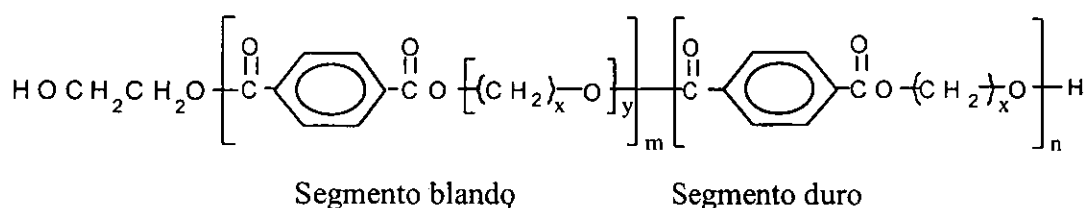
La presente tesis se presenta en cinco capítulos: En el capítulo I, se hace una introducción del proyecto; en el capítulo II, se hace una descripción general sobre los antecedentes del proyecto, información que sirvió de base para su desarrollo; en el capítulo III, se presenta el trabajo experimental, en el que se llevaron a cabo las reacciones de transesterificación y pre-copolitransesterificación, con el fin de producir tanto los segmentos blando y duro del copoliéster como los datos experimentales, los cuales fueron usados para determinar sus parámetros cinéticos; en el capítulo IV, se presenta el procedimiento matemático para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de transesterificación y copolitransesterificación; así como también, se presenta el algoritmo matemático para simular y optimizar el reactor de copolitransesterificación usando los parámetros cinéticos de la reacción de pre-copolitransesterificación, los cuales fueron determinados en este trabajo. Para la optimización del reactor de copolitransesterificación se usó el principio máximo de Pontryagin y una técnica de búsqueda numérica de paso descendente. Los resultados de la optimización se usarán, en un trabajo posterior, para diseñar el que pudiera ser el reactor para la producción del copoli (tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)); y en el capítulo V, se describen los resultados obtenidos y se hacen las conclusiones finales correspondientes.

CAPITULO II: MARCO TEORICO**2.1. COPOLIÉSTERES ELASTOMÉRICOS****2.1.1. Introducción.**

A principios de los años 50's se comenzaron a buscar nuevos elastómeros termoplásticos producidos por reacciones de policondensación. Para la síntesis de estos elastómeros termoplásticos se usaron: el poli-(tereftalato de butileno) (PTB) como segmento cristalino y el polioxitetrametilenglicol (POTMG) como segmento amorfo, y se encontró que el producto obtenido endurecía rápidamente, característica fundamental para el procesamiento de plásticos, y que poseía excelentes propiedades físicas y químicas. El descubrimiento de las múltiples aplicaciones de este copoliéster elastomérico condujo a que se le incluyera en la lista preferencial de los llamados plásticos de ingeniería o de aplicación específica y, además, motivó fuertemente el interés en estudiar su estructura, morfología, cristalinidad y naturaleza. No fue hasta 1972 que se empezó a comercializar el copoliéster elastomérico copoli-(tereftalato de (tetrametileno-polioxitetrametileno)) (PTTPOTM) con el nombre de Hytrel por la compañía Du Pont. A partir de este año, creció enormemente el interés en otras compañías en producir copoliésteres elastoméricos. En 1975, la compañía Akzo Plastic de Noruega produjo un copoliéster elastomérico y lo introdujo en el mercado con el nombre de Arnitel; en 1983, la compañía Gaf Corp. introdujo en el mercado un copoliéster elastomérico con el nombre de Gaflex; en 1985, la compañía General Electric comercializó un copoliéster elastomérico con el nombre de Lomod; y en 1986, la compañía Eastman Kodak produjo un copoliéster elastomérico y lo introdujo en el mercado con el nombre de Ecdel. Hasta la fecha, las compañías anteriormente mencionadas siguen produciendo copoliésteres elastoméricos y han pronosticado un futuro muy halagador en el mercado de los elastómeros termoplásticos y hules convencionales.

Los copoliésteres son elastómeros termoplásticos del tipo ingeniería formados por la combinación aleatoria de segmentos blandos y segmentos duros. El segmento blando o amorfo fluye arriba de su temperatura de transición vítrea (T_g) y le imparte características elásticas al copolímero en el intervalo de uso del elastómero. El segmento duro es la porción sólida que le transfiere al copolímero estabilidad dimensional en el intervalo de uso del termoplástico. Estos copolímeros, son sintetizados por medio de una reacción de

policondensación entre un segmento duro y un segmento blando. El segmento duro puede ser: El tereftalato/isoftalato de bis(2-hidroxi-etileno) (TBHE/IBHE), el tereftalato/isoftalato de bis(2-hidroxitetrametileno) (TBHTM /IBHTM), el 2,6-naftalen dicarboxilato de bis (2-hidroxi-etileno/tetrametileno), entre otros. El segmento blando puede ser: El poli-(oxietileno)-glicol (POEG), el poli-(oxipropileno)-glicol (POPG), el poli-(oxitetrametileno)-glicol (POTMG), entre otros. Una estructura química del copoliéster elastomérico se muestra a continuación:



Donde:

$$x = 2, 3 \text{ o } 4$$

$$y = 10 \text{ a } 50$$

$$m, n = 1, 2, 3, \dots$$

Los segmentos duros influyen en la síntesis, peso molecular, velocidad de cristalización, recuperación elástica y resistencia a la elongación y al rasgado. La velocidad de cristalización es una característica que limita la velocidad de producción y la capacidad de la planta y es extremadamente importante en los procesos de alta velocidad tales como el moldeo por inyección. Esta característica está en función principalmente del segmento duro o cristalino, por ejemplo, se ha demostrado que un copolímero basado en tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) (TBHE) cristaliza lentamente y un copolímero basado en tereftalato de bis(2-hidroxitetrametileno) (TBHTM) cristaliza rápidamente. Sin embargo, la velocidad de cristalización de los copolímeros basados en tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) puede ser mejorada por agentes nucleantes. El cambio en la estructura del segmento duro, afecta considerablemente la velocidad de cristalización pero mejora otras características.

Los copoliésteres elastoméricos son procesados por técnicas convencionales: Extrusión, moldeo por inyección y moldeo por soplado. Gracias a la buena estabilidad y a la velocidad rápida de cristalización, estos copoliésteres elastoméricos poseen excelentes propiedades de procesamiento y una gran versatilidad (Ref. 1, 2).

2.1.2. Investigación y desarrollo de copoliésteres elastoméricos comerciales.

A principios de 1950 se incorporó en la fibra de PTE hasta un 30 % de polioxietilenglicol (POEG) para mejorar su capacidad de coloración y se observaron algunas propiedades elásticas junto con una disminución en la T_g . A raíz de este descubrimiento Flory predijo que la disminución del punto de fusión en copolímeros es una función de la fracción mol del monómero principal (segmento cristalino) y no de la fracción peso. Con base en esta predicción, un polioxietilenglicol de peso molecular más alto podría ser incorporado para incrementar la concentración de la fase amorfa sin disminuir el punto de fusión de los segmentos cristalinos del copoliéster. Un poco después, se fabricaron fibras basadas en segmentos duros de PTE con cantidades más grandes de polioxialquilenglicol (Ref. 1, 2, 3).

Hill y Edgar (Ref. 4) demostraron con ácido adípico o sebácico, como un tercer componente, que el punto de fusión del copolímero fue una función de la fracción mol de unidades tereftalato de etileno. La introducción de un tercer componente que tiene un peso molecular relativamente alto incrementa la región amorfa del copolímero sin disminuir significativamente el punto de fusión del homopolímero (PTE). Los resultados obtenidos por estos investigadores coincidieron con la predicción hecha por P. J. Flory (1949).

El descubrimiento de los copoliésteres elastoméricos fue hecho más tarde durante la búsqueda de nuevos elastómeros termoplásticos, cuando el poli (tereftalato de butileno) (PTB), segmento cristalino, se hizo reaccionar por policondensación con el polioxitetrametilenglicol (POTMG), segmento amorfo. El producto obtenido, copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de tetrametileno-polioxitetrametileno) (COTTMPOTM), cristalizaba y endurecía rápidamente, esta característica, importante en un elastómero termoplástico fácilmente procesable, fue la que le dio el nombre de plástico de ingeniería al PTB a partir de este descubrimiento. La comercialización de los COTTMPOTM motivó a seguir investigando en esta línea, principalmente sobre su estructura, morfología y composición química.

2.2. MORFOLOGÍA, ESTRUCTURA Y CRISTALINIDAD

2.2.1. Morfología.

Los copoliésteres elastoméricos poseen dos fases estructurales con campos cristalinos y amorfos. La temperatura de transición vítrea (T_g) está entre -70 a 20°C , característica de la fase amorfa; la temperatura de fusión (T_m) está en la región de 150 a 220°C , característica de la fase cristalina. Las temperaturas T_g y T_m son funciones del contenido de segmento duro. El incremento de la T_g , con el incremento de la concentración de la fracción cristalina (por ejemplo, tereftalato de tetrametileno), es causado por la introducción de segmentos no cristalizados en la fase amorfa. Esto se debe a la presencia de segmentos duros bastante cortos o bastante largos o a la incapacidad de los bloques duros para entrar en la fase cristalina, esto último debido a la alta viscosidad de la masa y al enrollamiento de las cadenas. El incremento de T_m con el incremento de la concentración de la fracción cristalina está relacionado al incremento de bloques largos del segmento duro, los cuales afectan el tamaño y perfección del cristalito (Ref. 1, 2). La fase cristalina se encuentra dispersada discretamente a través de la matriz elastomérica como se ilustra en la *Figura II.1.*

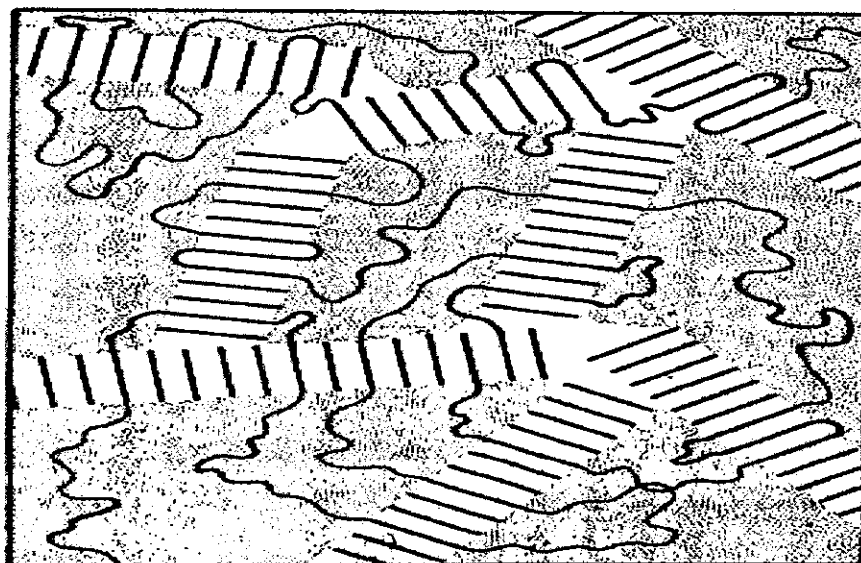
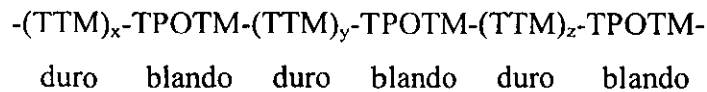


Figura II.1. Morfología de los copolímeros segmentados poliéster en el estado orientado: **Parte recta**, segmento tereftalato de tetrametileno; **parte ondulada**, segmento poli(oxitetrametilenglicol).

2.2.2. Estructura.

Los copoliésteres elastoméricos (COTTMPOTM) son copolímeros que pueden ser formados por la combinación aleatoria cabeza-cola de segmentos blandos o amorfos de unidades de tereftalato de polioxitetrametileno (TPOTM) y segmentos duros o cristalinos de unidades de tereftalato de tetrametileno (TTM).



La cromatografía de permeación de gel muestra que este copolímero posee la distribución de pesos moleculares geométrica esperada. Para un COTTMPOTM de peso molecular número promedio de 25,000, conteniendo arriba del 90 % de unidades de TTM, la longitud promedio de bloques se incrementa rápidamente y el número de segmentos por molécula de copolímero se aproxima a una región en donde este deja de ser un copolímero multibloque.

La distribución de longitudes de bloques para un copoliéster elastomérico COTTMPOTM fue calculada, suponiendo que las condiciones de equilibrio existen durante la síntesis y que el copolímero resultante es verdaderamente aleatorio, por el método de Frensdorff (Ref. 5) usando el 58 % en peso de TTM y 42 % en peso de TPOTM. Para esta formulación, la longitud promedio de bloques es de aproximadamente 7 unidades de TTM (una molécula de copolímero típica, de peso molecular de 25,000, contiene un promedio de aproximadamente 9 unidades de cada tipo TTM y TPOTM). Ha sido demostrado que cerca del 45% del copolímero consiste de segmentos que tienen 7 o más unidades de TTM. Esto corresponde aproximadamente el 75% del peso total de unidades de TTM en el copolímero, lo cual significa que una proporción significativa de segmentos duros debe contener menos de ese promedio de unidades de TTM con algunas unidades tan cortas que no participan en la cristalización.

2.2.3. Cristalinidad

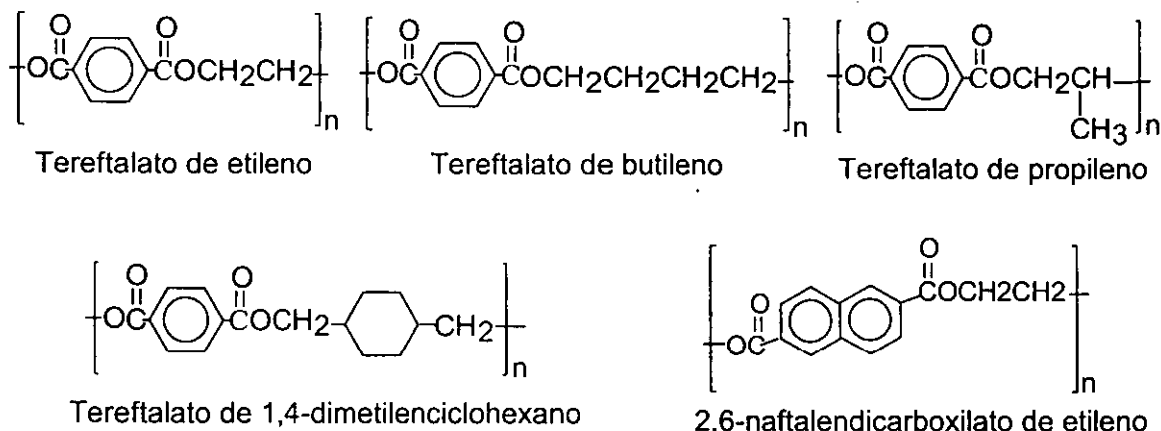
Perego *et al.* (Ref. 6) han observado que no hay cristalización en este tipo de copolímeros cuando los bloques de tres o más unidades de TTM alcanzan un nivel significativo. Una consecuencia de la presencia de segmentos duros que tienen longitudes de

bloque muy bajos es la unión de dos segmentos blandos. Estos efectos ayudan a explicar la presencia de cristalinidad en copolímeros que contienen cantidades pequeñas hasta un 10% de unidades de TTM, donde la longitud de bloque promedio es menor que una unidad de TTM. La sustitución del polioxitetrametilenglicol (POTMG) por uno de mayor peso molecular obviamente incrementa tanto la longitud promedio como la longitud del bloque de los segmentos duros y pueden mejorar ciertas propiedades del copolímero con bajas concentraciones de unidades de TTM.

2.3. SEGMENTOS ESTRUCTURALES BLANDOS Y DUROS

2.3.1. Segmentos duros

2.3.1.1. Segmentos duros éster. Los segmentos duros éster influyen fácilmente en la síntesis, peso molecular, velocidad de cristalización, recuperación elástica y resistencia a la tensión y al rasgado. Los copolímeros basados en un 50 % en peso de segmentos duros como el tereftalato de tetrametilenglicol son fáciles de sintetizar, poseen una velocidad de cristalización elevada, tienen un punto de fusión alto y son resistentes a la tensión y al rasgado. La velocidad de cristalización de estos copolímeros es extremadamente importante, particularmente en procesos de alta velocidad tales como moldeo por inyección. Los elastómeros termoplásticos basados en unidades de tereftalato de tetrametileno cristalizan rápidamente, mientras que los copolímeros basados en segmentos duros como el tereftalato de etileno cristalizan lentamente. Esto limita la velocidad de producción y la capacidad de la planta. La incorporación de 1,4-dimetanolciclohexano (1,4-DMCH) en una fibra de copoliéster elastomérico aumenta significativamente la velocidad de cristalización y el punto de fusión. Estas propiedades han logrado que la compañía Eastman Kodak use el 1,4-DMCH en los copoliésteres elastoméricos Ecdel (marca comercial). Algunos de los segmentos duros que pueden ser usados en la síntesis de copoliésteres elastoméricos son mostrados a continuación (Ref. 1, 2):



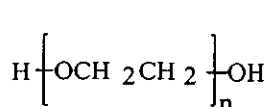
2.3.2. Segmentos blandos.

Los segmentos duros influyen principalmente en las propiedades mecánicas y de procesamiento, mientras que los segmentos blandos afectan las propiedades físicas y químicas. Se ha demostrado que la resistencia al calor, luz, oxígeno y agua, así como también las propiedades a bajas temperaturas y resistencia al rasgado son dependientes de la estructura química, longitud de la cadena y concentración de los segmentos blandos; el punto de fusión, la dureza y el módulo son menos dependientes. Las propiedades de los copoliésteres elastoméricos son también influenciadas por el peso molecular y distribución de pesos moleculares y por las proporciones relativas de segmentos duros y blandos. El incremento de ambos, el peso molecular del segmento blando o la concentración de unidades éster de cadena corta, incrementa la longitud de la cadena de segmento duro. El incremento en la longitud de cualquiera de los dos segmentos provoca que se forme una región en donde los segmentos blandos y duros ya no son compatibles a las condiciones de policondensación. Cuando esto ocurre, dos fases líquidas son formadas, una rica en segmentos blandos y la otra rica en segmentos duros. La formación de dos fases está en función del peso molecular del segmento blando y del contenido de este en el copolímero (Ref. 1, 2).

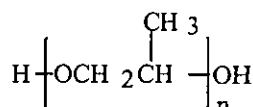
2.3.2.1. Segmentos blandos hidrocarbonos. Los segmentos blandos con una columna de hidrocarburos terminada con grupos carboxilos o hidroxilos pueden ser usados para producir copoliésteres elastoméricos. Se han investigado los copoliésteres elastoméricos basados en unidades de tereftalato de tetrametileno, en los cuales el

polioxitetrametilenglicol fue remplazado por un dímero ácido. El dímero ácido fue un producto comercial altamente refinado formado por dimerización de mono-ácidos dicarboxílicos insaturados (C₁₈), el cual antes de ser usado fue hidrogenado y se dejó libre de fracciones de monómeros y trímeros. El copoliéster elastomérico basado en un dímero ácido posee pobres propiedades a bajas temperaturas y una T_g más alta, sin embargo otras son mejoradas como la resistencia a la luz UV, a la degradación térmica en presencia de aire y a la hidrólisis en presencia de agua caliente (Ref. 1, 2).

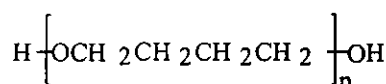
2.3.2.2. Segmentos blandos poliéster. Akzo (1983) introdujo grados de poliésteréter preparados por la reacción entre oligómeros de tereftalato de tetrametileno (segmento duro) terminados con grupos hidroxilos con prepolímeros de glicoles de poliéster (segmento blando) tales como el poli (adipato de butilenglicol) terminados con isocianato. Algunos de los segmentos blandos que pueden ser usados en la producción de copoliésteres elastoméricos son mostrados a continuación (Ref. 1, 2):



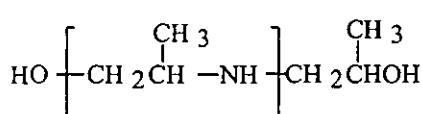
Polioxi-etilenglicol



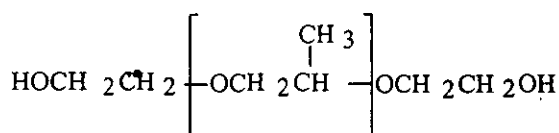
Polioxi-propilenglicol



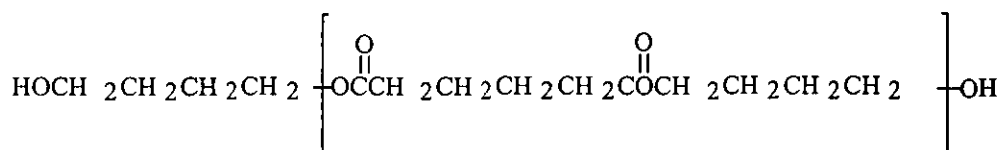
Polioxi-butilenglicol



Polipropilénimida



Polioxi-propilén-terminado en óxido de



Poliadipato de butileno

2.4. TECNOLOGÍAS COMERCIALES

2.4.1. Manufactura y procesamiento de copoliésteres elastoméricos.

Un proceso de manufactura comercial puede ser llevado a cabo en un reactor por cargas (batch) o en un reactor de flujo continuo. Actualmente los copoliésteres

elastoméricos son producidos en el mismo equipo que se usa para la manufactura de poliéster (fibras, plásticos y películas), poli (tereftalato de etileno) y poli (tereftalato de butileno). El sistema de reacción consiste de tres vasijas que son: 1. Un mezclador de la materia prima, 2. Un reactor de intercambio de éster agitado, provisto de una columna de destilación corta y un condensador para remover el metanol y 3. Un reactor de policondensación agitado, provisto, también, de una columna de destilación corta y un condensador para remover el tetrametilenglicol de exceso y el generado de la reacción. Debido a que el poliéster está sujeto a una degradación térmica y oxidativa, la reacción se lleva a cabo bajo la presencia de un flujo muy pequeño de nitrógeno y de un antioxidante. Los antioxidantes usados son polifenoles con impedimento estérico, tales como Ethanox 330 o Irganox 1098 (CIBA-GEIGY Corp.), o aminas aromáticas secundarias, tales como el 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, los cuales son cargados al reactor junto con los reactantes. La reacción de policondensación se lleva a cabo de 230 a 250°C, en este intervalo de temperaturas se evita la degradación térmica. La etapa final de un proceso continuo, se lleva a cabo en una vasija cilíndrica horizontal diseñada para formar películas delgadas y promover la evaporación del glicol. Al final del proceso, se determina la viscosidad del copoliéster elastomérico y posteriormente es extruido, enfriado súbitamente y cortado en pedazos, como se puede observar en la *Figura II.2*. Alternativamente, una poscondensación puede ser llevada a cabo en el estado sólido por aproximadamente 24 h abajo de su temperatura de fusión y a presión de 13.3 kPa (100 mm Hg) (Ref. 7). Esta poscondensación incrementa la viscosidad inherente de 1 a 4. La etapa final y la poscondensación para la producción de un copoliéster elastomérico de alto peso molecular, se muestran en la *Figura II.3*.

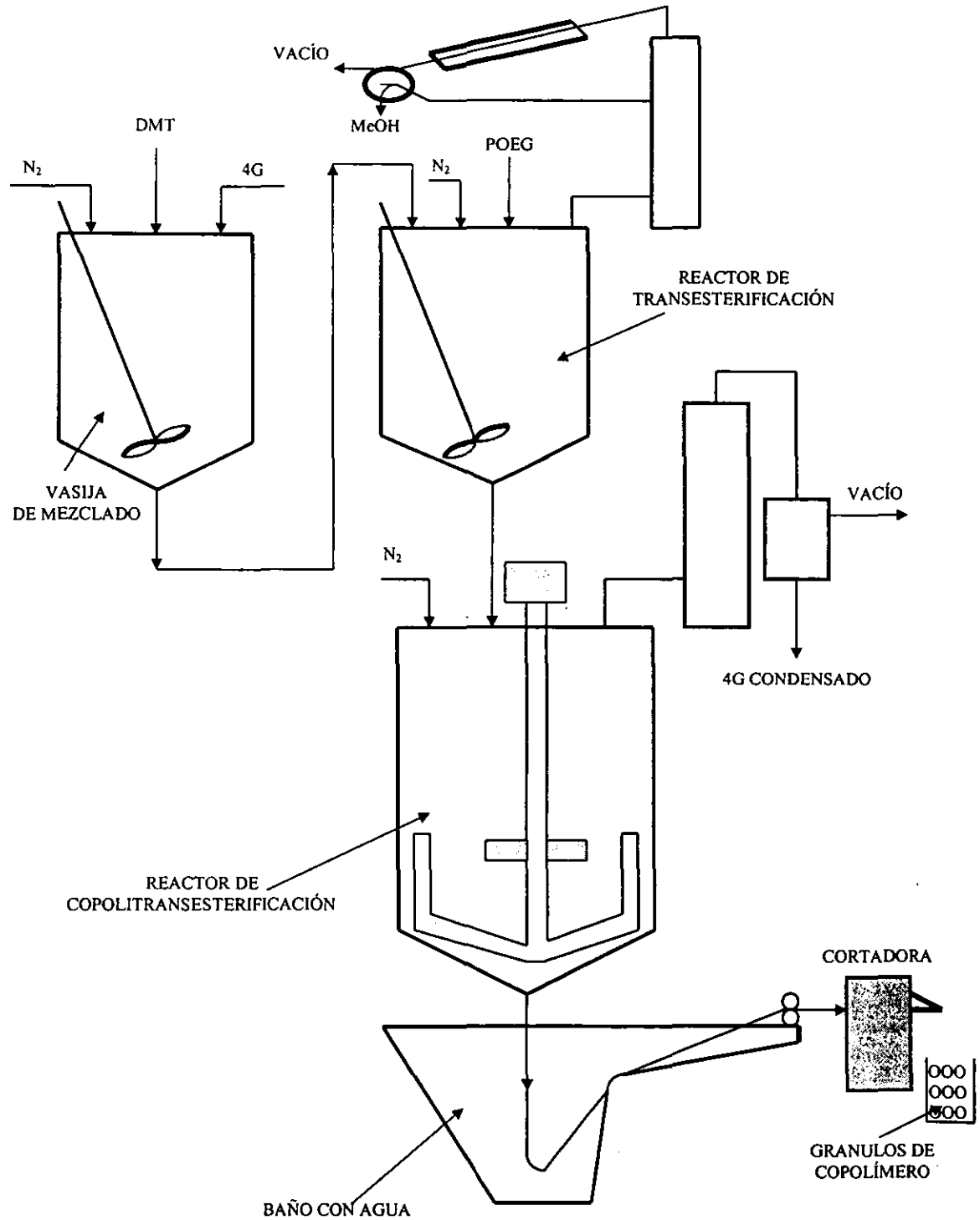
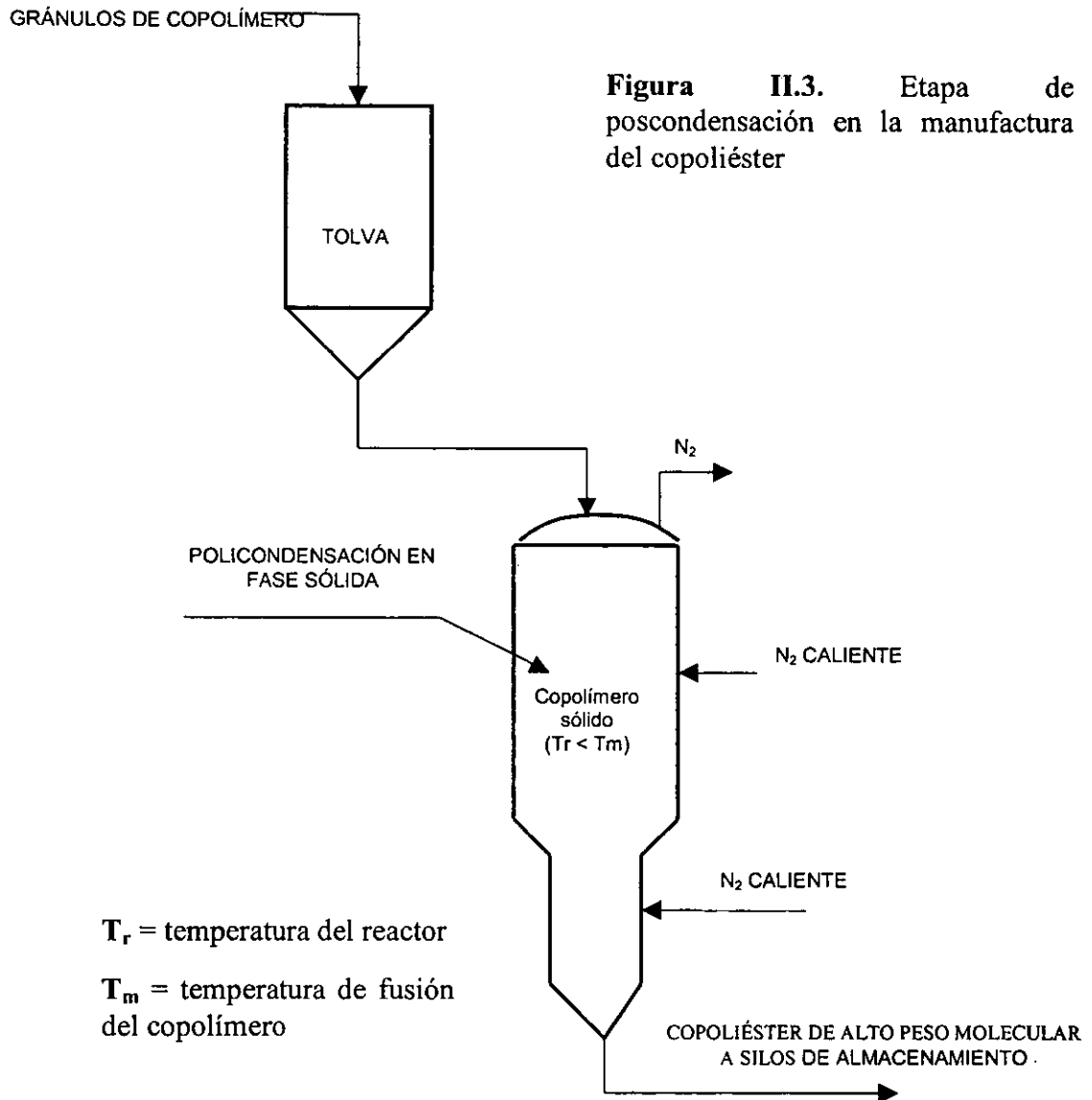


Figura II.2. Diagrama de flujo de un proceso por lotes (batch) para la manufactura de copoliéster.



2.5. PROPIEDADES, USOS Y APLICACIONES COMERCIALES.

Los copoliésteres elastoméricos comercializados en los 70's por E. I. Du Pont son un grupo de polímeros de alto desempeño que exhiben propiedades tanto termoplásticas como elastoméricas. Estos materiales no requieren ingredientes, ni entrecruzantes, ni agentes curantes y ofrecen una combinación de propiedades que lo hacen fácil de procesar y muy resistente. El polímero posee una estructura de dos fases donde los segmentos duros (parte corta de la cadena) contribuyen a la fortaleza y sirven como un punto de enlace térmicamente reversible, y los segmentos largos constituyen el carácter elastomérico del polímero. Las proporciones relativas de las dos fases determinan la dureza, módulo, punto

de fusión y resistencia química, generalmente la cantidad deseable de los segmentos duros está en el intervalo de 33-90% en peso. Las propiedades pueden ser modificadas usando varias cargas convencionales tales como; negro de humo, arcillas y fibra de vidrio entre otras. Los copoliésteres elastoméricos son capaces de modificar las propiedades de la mayoría de otros polímeros termoplásticos, aproximándolas a las de los elastómeros vulcanizados, proporcionándoles alta elasticidad, alta resistencia al impacto, flexibilidad y resistencia a la abrasión. Las propiedades eléctricas que presentan estos copoliésteres son buenas y su resistencia a los combustibles, aceites y agentes químicos es alta. El intervalo de temperatura en el que funcionan adecuadamente varía por debajo de $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $149\text{ }^{\circ}\text{C}$. En algunas aplicaciones, los elastómeros pueden ser usados como sustitutos del hule vulcanizado. Comparándolos con el hule vulcanizado, están dentro de la mayor dureza (40-72 D). En los 70's, Akzo Plastic de Noruega desarrolló la serie U-Arnitel que se basaba en un copoliéster que ofrecía una estabilidad térmica superior, excelente resistencia a los rayos UV y mejor resistencia a la abrasión. La Empresa Minera (GENEVA, IL, USA) usa los copoliésteres como absorbedores de energía de choque para carros, camiones, ferrocarriles y maquinaria pesada. Una ventaja, es que estos elastómeros absorben más energía en menos espacio que los hules vulcanizados, o hules de poliuretano, y tienen una vida más larga.

La combinación de propiedades físicas, hacen de estos copoliésteres adecuados para uso industrial, recreacional y en el medio ambiente químico. Por su vida de servicio y funcionalidad han sido capaces de reemplazar a los uretanos y nylons así como también algunos hules, PVC y otros plásticos (Ref. 8, 9, 10). Algunos de los usos del copoliéster elastomérico se presentan en la *Tabla 1*.

Tabla II.1. Algunos de los usos del copoliéster elastomérico

1. Mangueras hidráulicas	10. Alfombra
2. Abrazaderas para tubos	11. Cortinas
3. Cintas transportadoras	12. Cobertores
4. Llantas	13. Teclas de computadoras
5. Aislamiento para cables y alambres	14. Parte delantera de los carros
6. Cinturones de seguridad	15. Conectores eléctricos
7. Recipientes para combustible	16. Cordones de teléfono
8. Telas elásticas	17. Amortiguador de golpes
9. Calzado	18. Equipo deportivo

2.6. ASPECTOS ECONÓMICOS.

Los copoliésteres elastoméricos han sido introducidos comercialmente en el mercado de los elastómeros termoplásticos del tipo ingeniería con mucho éxito por varias compañías de Estados Unidos, Europa y Japón. En los Estados Unidos, se pronosticó un crecimiento en el consumo de los copoliésteres elastoméricos de 21,000 ton/año en 1989 (8.5% del mercado total de elastómeros termoplásticos) a 91,000 ton/año en los próximos 10 años. En Europa, se pronosticó un crecimiento del 10%/año de 8,600 ton/año en 1991 a 12,000 ton/año en 1995. En la Figura II.4 se ilustra el comportamiento del consumo de los copoliésteres elastoméricos hasta el año 2000 y en la *Tabla 2* se presenta el comportamiento en el consumo por uso de 1983 a 1988. Por otro lado, los precios en 1991 para la mayoría de los copoliésteres elastoméricos estaban en el intervalo de 4.95 a 7.70 dólares/kg y estos competían con otros elastómeros termoplásticos de ingeniería como son: Las copoliamidas (7.50 a 15.25 dólares/kg) y los poliuretanos (4.50 a 6.60 dólares/kg) (Ref. 8, 11).

Figura II.4. Consumo de copoliéster elastomérico

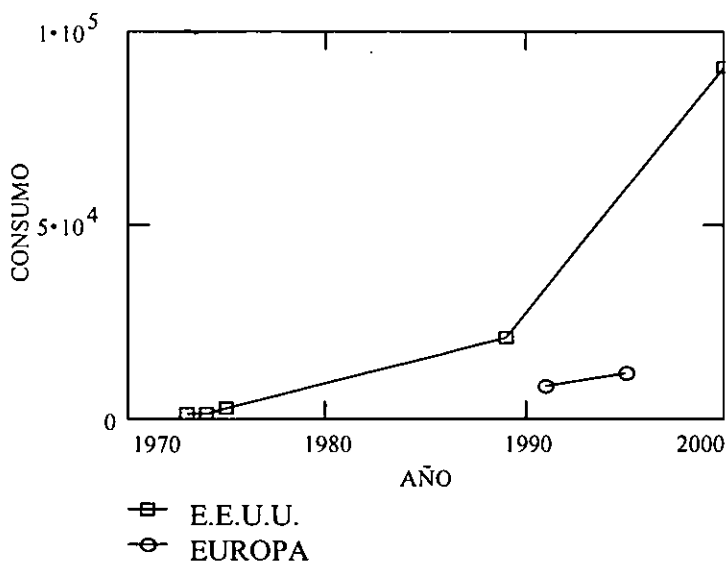


Tabla II.2. Consumo de COPE's por uso (ton/año)

USO	E.U.A.		EUROPA	JAPON	
	1983	1988	1988	1983	1988
AUTOMOTRIZ	1,400	5,500	750	480	1,300
ELECTRICO	-----	-----	-----	240	500
TUBOS Y MANG.	2,300	2,300	1,500-1,750	-----	-----
CABLES	1,400	1,400	1,000-1,250	-----	-----
INDUSTRIAL	-----	-----	-----	360	500
OTROS	1,800	3,200	1,250-1,750	120	200

2.7. ASPECTOS DE SEGURIDAD Y SALUD.

2.7.1. Estabilidad oxidativa y ambiental.

La estabilidad de los copoliésteres elastoméricos a la luz, calor y oxidación es inferior a la del polietileno (PE) y poli-(tereftalato de tetrametileno) (TPB) por la presencia de cadenas de poli(oxialquilen)glicol. Estas cadenas están sujetas a la foto y termoxidación promovida por radicales libres. Los copoliésteres son estabilizados por medio de fenoles con impedimento estérico y aminas secundarias. Un copoliéster elastomérico basado en poli(oxitetrametilen)glicol es menos estable a la oxidación que un poliuretano basado en el

mismo segmento blando, probablemente por la formación de formaldehído como un intermediario en la degradación de la cadena oxidada. El formaldehído es oxidado a ácido fórmico, el cual depolimeriza al copoliéster y disminuye su peso molecular. En un poliuretano los grupos -CONH- remueven al formaldehído y la degradación es interrumpida, por lo que las amidas, uretanos y ureas son co-estabilizadores efectivos cuando son usados junto a los antioxidantes. El efecto del grupo -CONH- es más pronunciado con estabilizadores que poseen grupos aminos. En aplicaciones al aire libre, los copoliésteres están expuestos a la luz UV y los agentes de protección que pueden ser usados son: Pigmentos opacos y estabilizadores de UV. El negro de humo es muy efectivo en concentraciones de 0.5 a 3% aproximadamente (Ref. 1, 2).

2.7.2. Riesgos potenciales.

Los copoliésteres elastoméricos al igual que las fibras y plásticos de poliéster no son peligrosos bajo condiciones ordinarias y se descomponen ligeramente bajo condiciones de procesamiento. El peligro potencial puede darse por los ingredientes agregados o por las condiciones inadecuadas de procesamiento. La dosis letal de un copoliéster elastomérico sin ingredientes es mayor de 2.5 kg de copoliéster/kg de peso humano. La mayoría de los polímeros termoplásticos, incluyendo a los copoliésteres, se descomponen dando productos gaseosos bajo un calentamiento prolongado. Estos gases, pueden generar altas presiones y causar rupturas en las partes metálicas que podrían dañar al cuerpo humano. La degradación y descomposición con formación de materiales gaseosos, pueden provocar sobrecalentamiento si el copoliéster contiene más del 0.1% de humedad o cuando se usan aditivos que promueven la descomposición a temperaturas de operación normales. Los copoliésteres basados en 1,4-butilenglicol y/o poli(oxitetrametilen)glicol forman tetrahidrofurano THF. El THF es un peligro potencial de fuego y explosión y un peligro a la salud del individuo por inhalación. Entre los productos de degradación y combustión podemos mencionar el CO, Acroleína, Crotonaldehído y Acetaldehído (Ref. 2).

2.7.3. Tratamiento de copoliéster elastomérico residual.

Hoy en día, la exigencia es desarrollar tecnología de vanguardia que sea capaz no sólo de elaborar un producto de calidad sino también de salvaguardar nuestro entorno ecológico. Lo anterior, sólo es posible si se hace un riguroso análisis de problemas, en cada una de las etapas de una planta industrial (diseño, fabricación, instalación, puesta en marcha y operación), que pueden, en cualquier momento de la vida de la planta, poner en riesgo al equipo, a las instalaciones, a la calidad del producto y de servicio, a la integridad física y salud de las personas y al medio ambiente.

Actualmente, se han desarrollando tecnologías a nivel laboratorio, para tratar los desechos sólidos de poliéster (TPE) (Ref. 12, 13) y evitar la contaminación del medio ambiente. Partiendo de esta información, en la *Figura II.5* se muestra una de las tecnologías que puede ser aplicada, a nivel piloto, para reciclar el copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)).

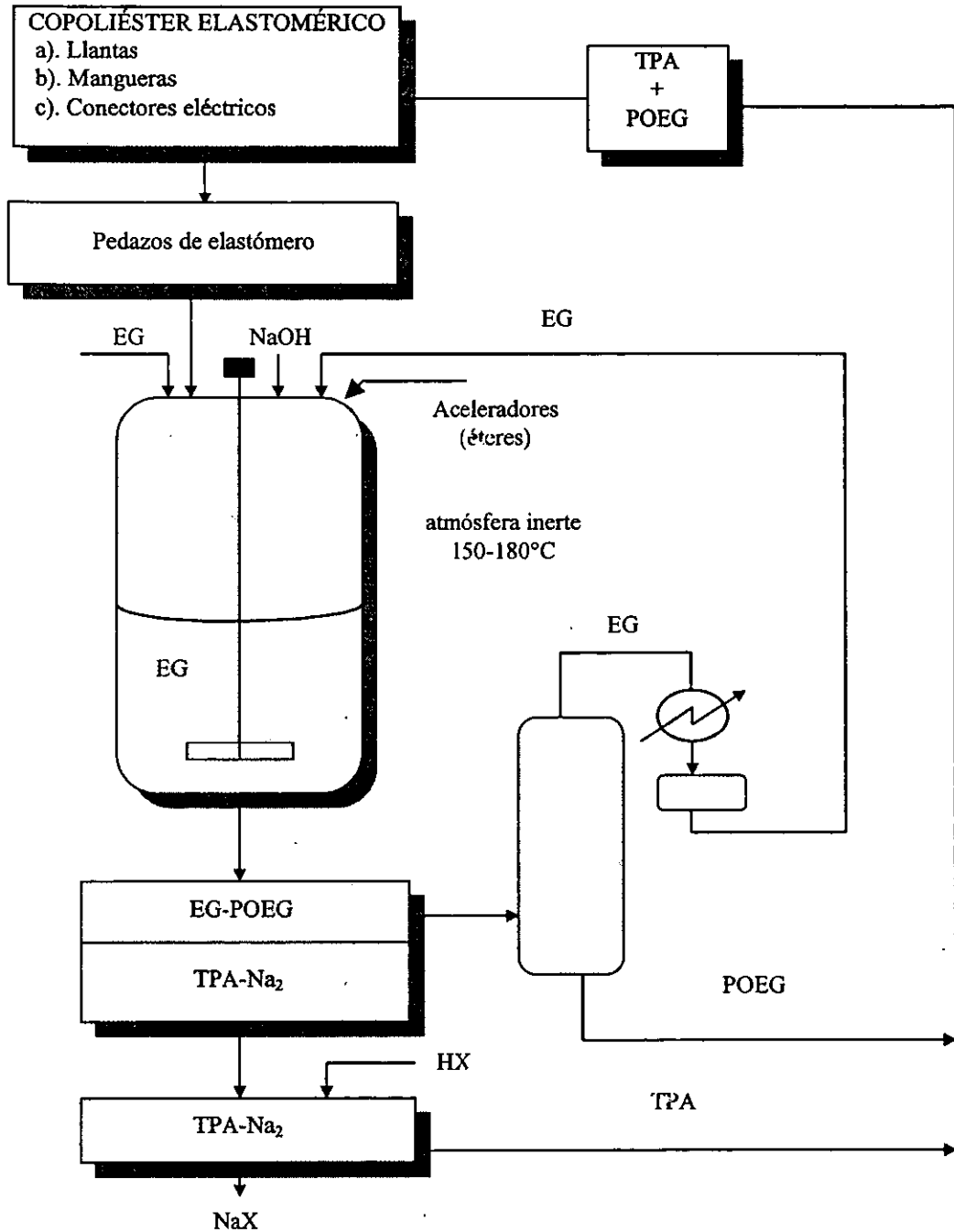


Figura II.5. Diagrama de flujo del proceso de reciclaje de COPTPEOE

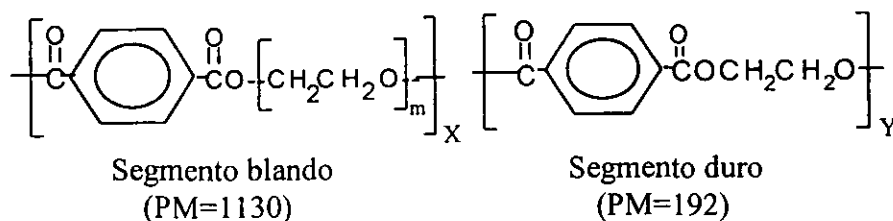
CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. TECNOLOGÍA DEL COPOLI (TEREFTALATO DE ETILENO-POLIOXIETILENO).

3.1.1. Química

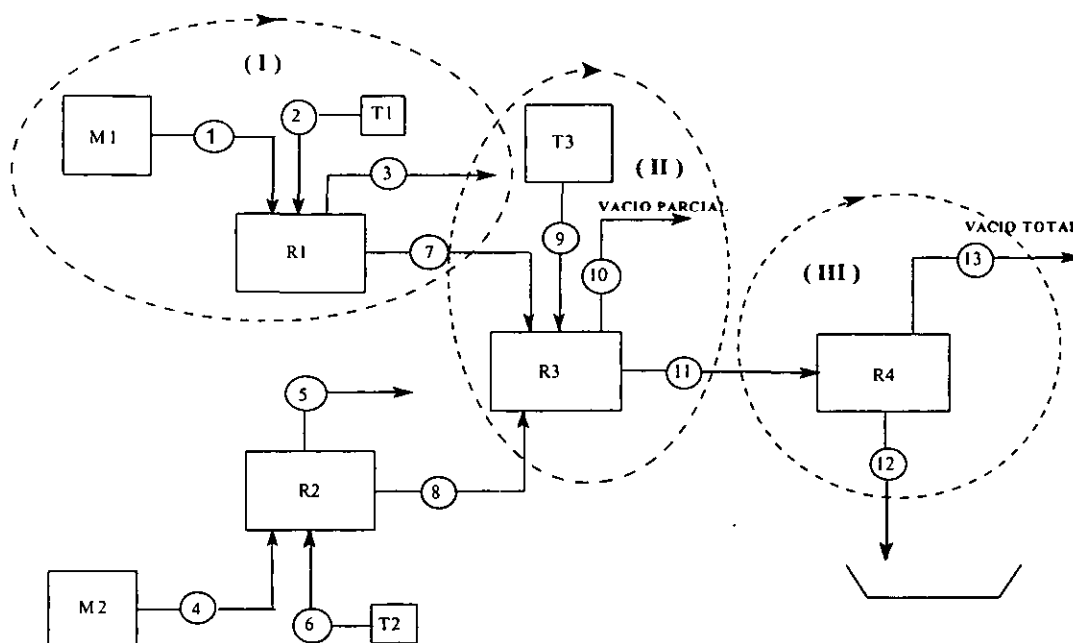
La producción del copoliéster elastomérico copoli-(tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)) (COPTPEOE) se lleva a cabo en tres etapas de reacción que son: i). Reacción de transesterificación, ii). Reacción de pre-copolitransesterificación u oligomerización y iii). Reacción de copolitransesterificación. En la etapa de transesterificación ocurre la reacción entre el tereftalato de dimetilo (TDM) y el etilenglicol (EG) para producir el segmento duro o cristalino, el tereftalato de bis(2-hidroxietileno) (TBHE). En la etapa de pre-copolitransesterificación ocurre la reacción entre el tereftalato de bis(2-hidroxietileno) (TBHE) y el poli-(oxietileno)-glicol (POEG, segmento blando o amorfo) para producir los oligómeros de poli-(tereftalato de etileno) (PTE) y copoli-(tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)) (COPTPEOE). En la etapa de copolitransesterificación se copolimerizan los oligómeros (PTE) y (COPTPEOE) para producir el copoliéster elastomérico copoli-(tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)) (COPTPEOE de más alto peso molecular). El oligómero (COPTPEOE) se produce a la vez en dos pasos de reacción que son: 1. La formación del segmento blando o amorfo, tereftalato de (etileno-polioxi-etileno) (TEPOE), mediante la reacción del TBHE con POEG y 2. La formación del oligómero (COPTPEOE) mediante la reacción del tereftalato de etileno-polioxi-etileno (TEPOE) con el TBHE o con el oligómero (PTE).

Copoly-(tereftalato de (etileno-polioxi-etileno))



Donde: $m = 23$ aproximadamente

3.1.2. Diagrama del proceso de producción de copoli (tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)).



3.1.3. Descripción del diagrama de proceso

El proceso para la producción del copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de etileno-polioxi-etileno) se divide en tres secciones: a). Sección de transesterificación I, b). Sección de pre-copolitransesterificación u oligomerización II y c). Sección de copolitransesterificación III. En la sección de transesterificación, el TDM se funde en etilenglicol (EG), en el mezclador M1, y se alimenta junto con el catalizador, el cual se disuelve primero en EG, en el recipiente T1, al reactor de transesterificación (R1). De R1 salen el metanol que se libera de la reacción, por la corriente 3, y el producto deseado, el tereftalato de bis (2-hidroxi-etilo) (TBHE), por la corriente 7. En la sección de pre-copolitransesterificación, el TBHE y el polioxi-etilenglicol (POEG) se alimentan, por medio de las corrientes 7 y 9, al reactor de pre-copolitransesterificación (R3). De R3 salen el etilenglicol, por la línea de vacío parcial, corriente 10, que se libera de la reacción y los oligómeros de TBHE y TBHE-POEG, por la corriente 11. En la sección de copolitransesterificación, los oligómeros formados en la sección I son alimentados al

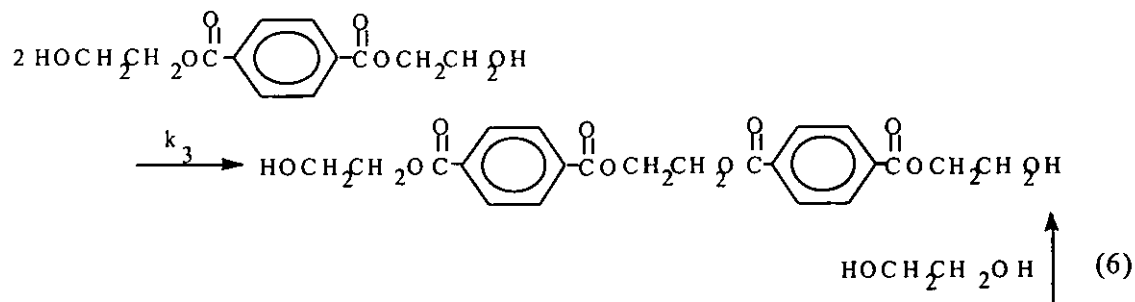
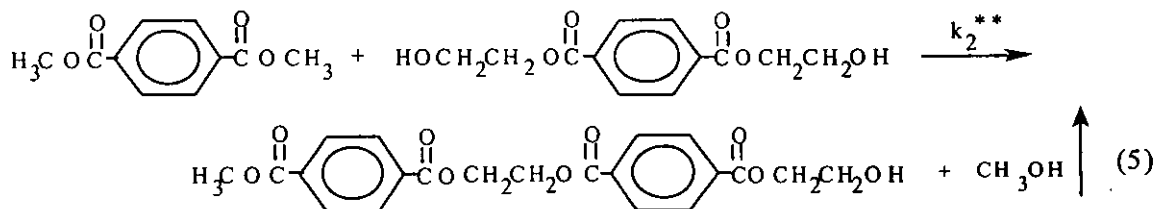
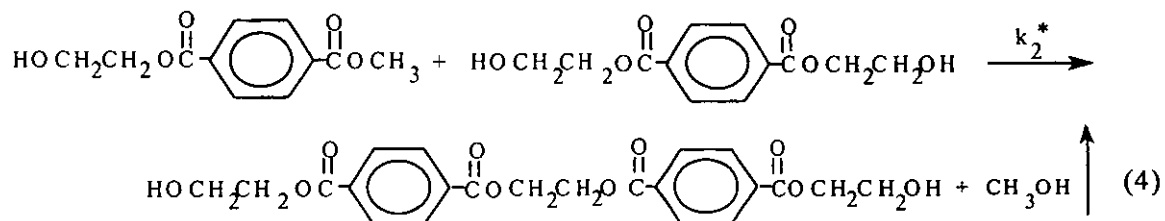
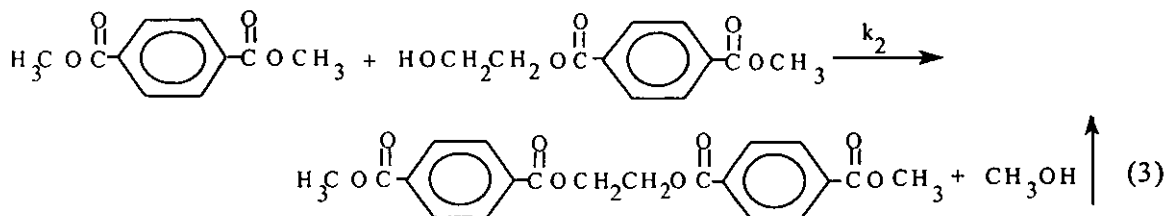
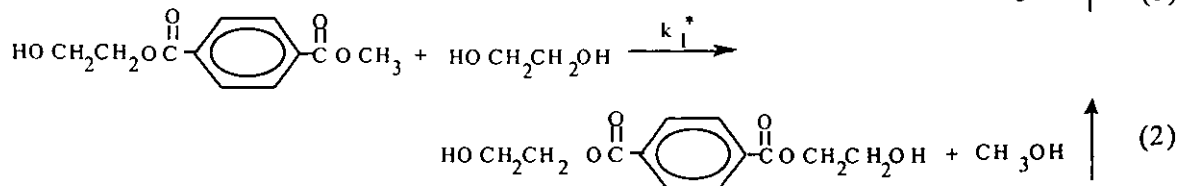
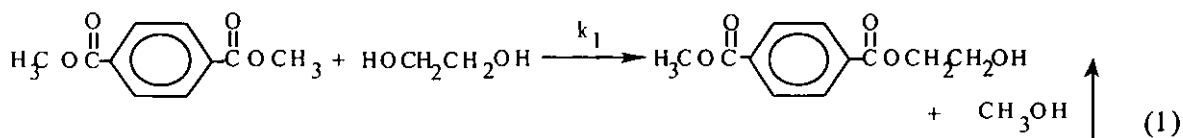
reactor de copolitransesterificación (R4), por la línea de la corriente 11. De R4 salen el etilenglicol, por la línea de vacío total, corriente 13, que se libera de la reacción y el copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de etileno-polioxietileno), por la corriente 12, este último es enfriado súbitamente y embobinado o cortado en pedazos (chips) (Ref. 14).

3.2. Reacción de transesterificación.

En la etapa de transesterificación se forma el segmento duro o cristalino (TBHE) y en esta ocurren dos reacciones en paralelo competitivas que son las siguientes: 1. Reacción de intercambio de éster entre el TDM y EG y 2. Reacción de transesterificación u oligomerización entre el TDM y el tereftalato de metil-2-hidroxi-etileno (TMHE). Otras reacciones de transesterificación además de las dos mencionadas pueden ser producidas y son mostradas más adelante. Estas reacciones secundarias ocurren siempre y cuando la relación molar inicial de EG a TDM es menor de 1, por lo que se recomienda usar un exceso de etilenglicol, ya que se ha demostrado que la reactividad de EG con TDM es muchas veces mayor que la de las reacciones secundarias (Ref. 15, 16, 17).

3.2.1. Esquema de reacción

Son varios los productos que pueden ser formados al reaccionar el tereftalato de dimetilo (TDM) con etilenglicol (EG). La transesterificación entre TDM y EG se lleva a cabo para producir el tereftalato de bis (2-hidroxi-etilo) (TBHE) que posteriormente es usado para producir el poli (tereftalato de etileno) (PTE). Para que la reacción sea selectiva hacia el TBHE y evitar la formación de productos laterales se recomienda usar una relación molar de EG a TDM mayor de 2, es decir usar un exceso de etilenglicol. Del esquema de reacción mostrado a continuación, si la relación molar es mayor de 2, únicamente ocurren las *reacciones 1, 2 y 3*, y si la relación molar es menor de 2, entonces ocurren las seis reacciones y si, además de usar un exceso de etilenglicol, suponemos que la reactividad de los grupos terminales metil éster, sobre un monómero, oligómero o polímero, es la misma, solamente las *reacciones 1 y 3* son consideradas.



3.2.1.1. Reactividad

Varios investigadores han hecho estudios sobre la cinética de la reacción de transesterificación, entre el TDM y EG, y han analizado la importancia de la reacción de

oligomerización entre el TDM y el tereftalato de metil-2-hidroxietilo TMHE o TBHE. Ellos han desarrollado diferentes modelos para determinar las constantes cinéticas k_1 , de la reacción entre el TDM y EG, y k_2 , de la reacción entre el TDM y TMHE. No existe concordancia en la mayoría de los resultados obtenidos por estos investigadores y, por consiguiente, no existen valores precisos de las constantes cinéticas k_1 y k_2 . Esto probablemente se debe a que han usado diferentes catalizadores.

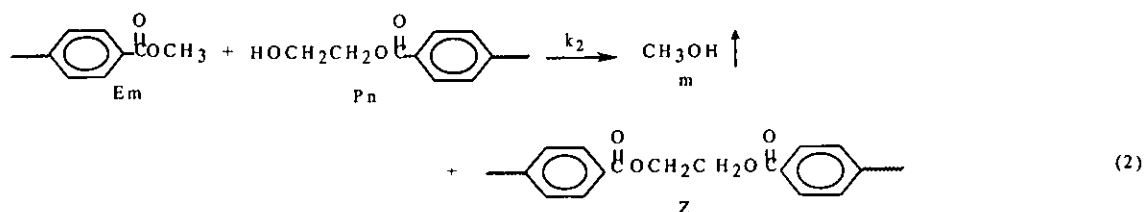
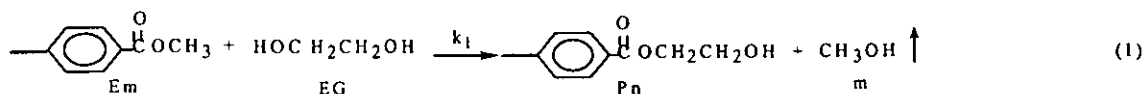
En 1959, Peebles y Wagner (Ref. 18) publicaron que las reactividades de los grupos terminales hidroxilos del etilenglicol (EG) y de los oligómeros son iguales ($k_1 = k_2$) y que las reactividades de los grupos terminales metil éster del TDM es tres veces mayor que la de los grupos terminales metil éster del TMHE. Peebles y Wagner fueron los primeros investigadores que consideraron la posibilidad de que las *reacciones secundarias* 2, 3, 4, 5 y 6 ocurren. Para evitar complicaciones debido a esta consideración, ellos usaron un exceso de etilenglicol y supusieron que estas reacciones podrían ser despreciadas.

En 1968, Fontana (Ref. 19) sugiere que el grupo hidroxilo del EG es dos veces más reactivo que el grupo hidroxilo del TMHE ($k_1 = 2k_2$), es decir que la relación k_2/k_1 es igual a 0.5. Además supuso que las reacciones de oligomerización ocurren y que estas son las *reacciones irreversibles* 1 y 2. En 1973, Ida y Tomita obtuvieron datos de conversión de TDM para determinar la cantidad de metanol generado de la reacción. Ellos afirmaron que: 1. Las reacciones de oligomerización ocurren sólo cuando se usan relaciones molares de EG a TDM menores de dos y 2. Las reactividades de los grupos metil éster del TDM son iguales. Posteriormente Challa (1960) demostró con base en su trabajo experimental el segundo argumento. Los datos obtenidos por Challa lo conducen a concluir que los dos grupos metil éster del TDM son igualmente reactivos y que la reactividad del grupo terminal metil éster del TDM y de los oligómeros es la misma. Jhon Yamanis y Maurice Adelman (1976) reportan que no hay evidencia experimental con respecto a la reactividad del grupo hidroxilo del grupo terminal 2-hidroxietil éster de los monómeros y oligómeros pero que puede suponerse que la reactividad es independiente del tamaño del oligómero. Estas suposiciones están basadas en el principio de la igual reactividad. "*La reactividad de los grupos -OH del TMHE, TBHE y oligómeros es la misma pero diferente de la reactividad de los grupos -OH del etilenglicol*"(Ref. 4). Basados en las suposiciones

hechas por Challa, John Yamanis y Maurice Adelman estudiaron la reacción de transesterificación y determinaron cualitativamente basados en los resultados obtenidos por el método integral que la reacción de oligomerización entre el TDM y TMHE puede ser despreciada. En este mismo año, ellos desarrollaron dos modelos para la cinética de la reacción de transesterificación tomando en consideración sólo la reacción de intercambio de éster, *reacción 1*, entre el TDM y EG (Ref. 20).

En 1981, Ravindranath K. y Mashelkar R. A. compararon el progreso de la reacción para $k_2/2k_1 = 0.005$ y para $k_2/2k_1 = 0.25$ y observaron que no había un cambio apreciable del progreso de la reacción para este intervalo. En un artículo más reciente (1989); J. M. Besnoin, G. D. Lei y K. Y. Choi reportaron que el valor de $k_2/k_1 = 0.5$ da el mejor ajuste de los datos teóricos a los datos experimentales de metanol y ellos concluyeron que los oligómeros pueden ser producidos hasta en un 30% en peso para una relación molar (EG)/(TDM) = 3 y hasta un 70% en peso para una relación molar (EG)/(TDM) = 1 (Ref. 15, 16).

Aunque ya se han hecho investigaciones sobre la cinética de la reacción de transesterificación, no se ha determinado, aún, un valor único de $k_2/2k_1$ de las reacciones de intercambio de éster y transesterificación. Lo anterior ha motivado a profundizar más sobre la cinética de la reacción de transesterificación entre el TDM y EG a fin de encontrar un valor más preciso de $k_2/2k_1$. En el presente estudio cinético se considera que: 1. Las reactividades de los grupos funcionales metil éster del TDM, TMHE son iguales y 2. Las reactividades de los grupos hidroxilos del EG y TMHE son diferentes. A continuación se presenta el esquema de reacción usado, el cual sólo toma en cuenta las *reacciones 1 y 2*.



3.2.2. Mecanismo de la reacción de transesterificación.

Cruz *et al.* sugieren el siguiente mecanismo para la reacción de transesterificación (Ref. 21, 22). La sal metálica catalítica MX_2 es un aceptor de electrones o ácido de Lewis, el cual coordina al oxígeno del carbonilo, $C=O$, del grupo metil éster, $-COOCH_3$, facilitando el ataque, al carbono del carbonilo, del oxígeno del grupo hidroxilo del glicol y permitiendo el intercambio o la sustitución nucleofílica del grupo metil éster por el grupo hidroxietiléster $-COOCH_2CH_2OH$. Este mecanismo de reacción conduce a un orden de reacción de 1 con respecto al éster.

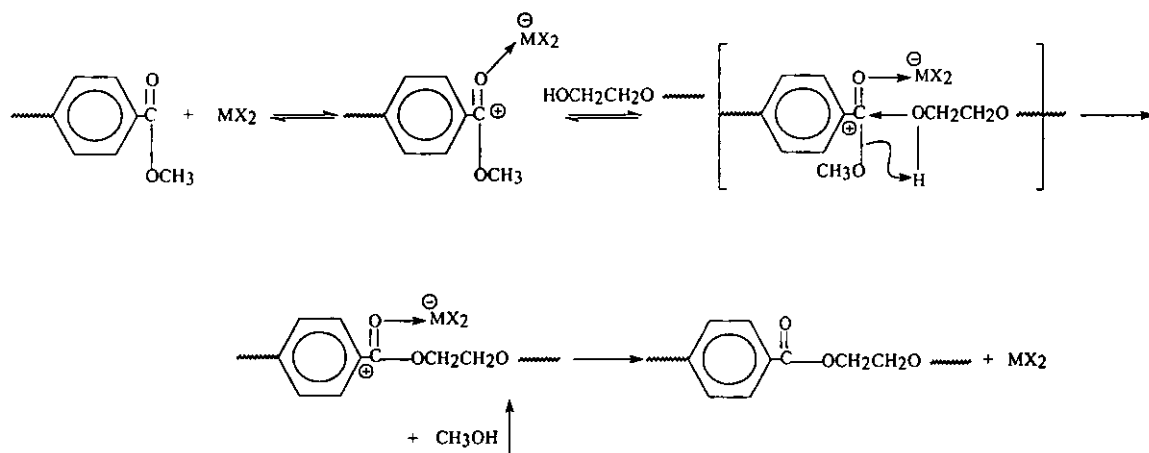


Figura III.1a Mecanismo de la reacción de transesterificación

El mecanismo de reacción usando carboxilatos de metales alcalinos (Li, Na, K), se muestra en el siguiente esquema (Ref. 23):

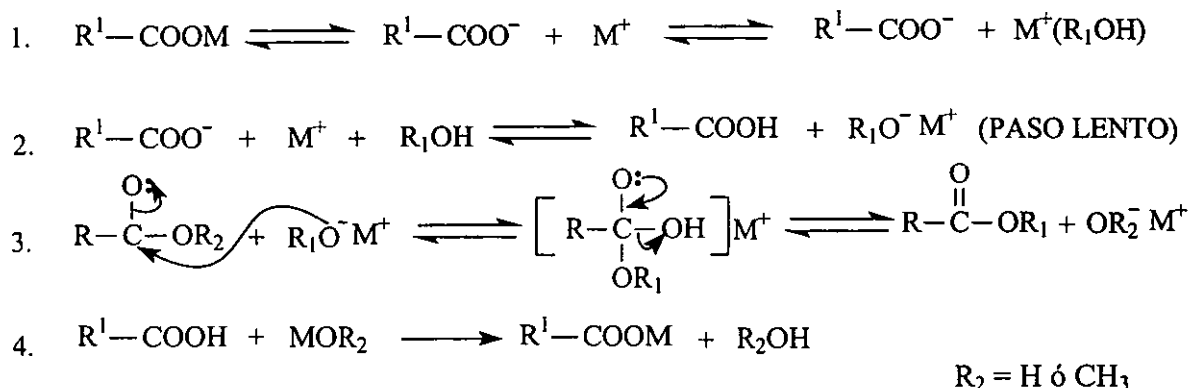


Figura III.1b. Mecanismo de la reacción de transesterificación

En el paso 2 del esquema (b) se forma el alcoholato R_1O^- , mediante una reacción ácido-base entre el anión carboxilato y el alcohol. La diferencia entre las constantes de acidez pK_a 's del ácido y del alcohol no favorece la formación del alcoholato R_1O^- , sin embargo pequeñas cantidades pueden ser formadas a altas temperaturas (200 °C) y con un exceso de alcohol. Para saber si una reacción ácido-base se lleva a cabo, se debe cumplir el siguiente principio: Las reacciones ácido-base siempre favorecen la formación del ácido más débil y de la base más débil. Esto debido a que las reacciones controladas por el equilibrio siempre favorecen la formación de especies más estables (de menor energía potencial).

Compuesto	pK_a 's
R^1-COO^-	4.76
R_1OH	16
R^1-COOH	Acido conjugado más fuerte
R_1O^-	Base conjugada más fuerte

Los ácidos fuertes del tipo de Lewis, como los carboxilatos Zn, Mn ó Co, pueden actuar, además de la forma mostrada en el *esquema (a)*, de acuerdo al mecanismo descrito en el *esquema (b)*, de la siguiente manera: El anión carboxilato actúa como un nucleófilo sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo, $C=O$. Este mecanismo, el cual ha sido observado con carboxilato de Zn a 201 °C, conduce a un orden de reacción de 0 con respecto al éster. A temperaturas mayores de 201 °C, el orden de reacción puede estar entre 0 y 1. Fontana (1968), propuso el mecanismo del *esquema (b)*, en el cual se pensó que la especie catalítica es el alcoholato, $R_1O^-M^+$, es decir que la actividad catalítica es una función de las especies iónicas ligadas al ión metálico. En 1975, Ida y Tomita validaron este mecanismo, sin embargo, ellos no observaron la misma tendencia con sales de Zinc. Con estas sales se observó que la reactividad es independiente de la especie aniónica, lo cual significa que los mecanismos, para sales de Na y Zinc, son diferentes.

Estudios recientes justifican esta diferencia de mecanismos. Primero, Otton *et al.* (1988) mostraron que la actividad catalítica del catalizador de acetato de metal es fuertemente dependiente de la electronegatividad del ión metálico. Esto sugiere que el punto clave en el mecanismo catalítico puede ser la interacción entre el metal y el átomo de

oxígeno del grupo carbonilo del éster, como se muestra en el mecanismo del *esquema (a)*. De acuerdo con este esquema el complejo metálico está ligado al átomo de oxígeno del grupo carbonilo, sin embargo el medio de reacción exhibe una significativa conductividad lo que hace pensar que la especie aniónica se encuentra presente en la mezcla reactiva. Más tarde en 1989, J.M. Besnoin *et al.* propusieron que la especie catalítica no es el acetato de Zinc sino el ión Zn^{2+} y que el mecanismo es el que se muestra en el *esquema (a)*, con la diferencia de que en lugar del acetato del acetato de Zinc, interactúa el ión Zn^{2+} . Esto quiere decir que hay un equilibrio de disociación en la masa de reacción (Ref.16).



3.2.2. Equipo y materiales

El segmento duro o cristalino, tereftalato de bis (2-hidroxietileno), se produce en un matríz de vidrio de tres bocas 24/40 y dos litros de volumen provisto de: Una mantilla de calentamiento de 120 voltios y 600 vatios, un sistema de agitación mecánico de 115 voltios, 70 vatios y 250/2200 RPM, un termómetro de 0 a 300°C, una columna de destilación con termómetro en la parte superior, un sistema de reflujo, un condensador y un recipiente colector de metanol graduado en mL. El equipo de reacción se ilustra en la *Figura III.2* y los materiales usados en este, para la reacción de transesterificación, se presentan en la *Tabla III.1*.

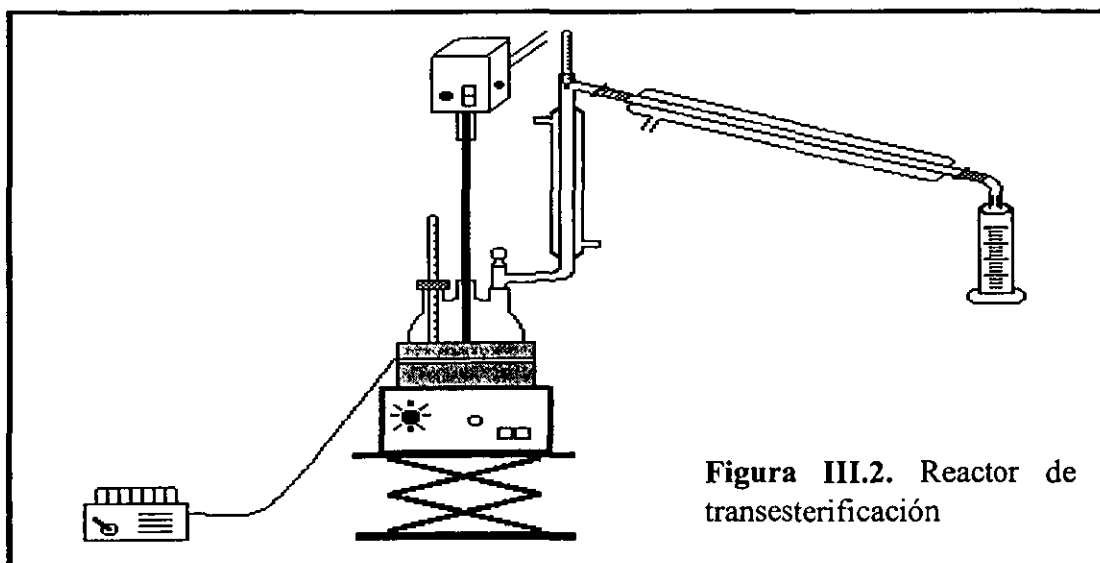


Figura III.2. Reactor de transesterificación

Tabla III.1. Materiales usados en la reacción de transesterificación entre el TDM y EG.

Materiales	Gramos
1. Tereftalato de dimetilo, TDM.	970
2. Etilenglicol, EG.	620 + 5 % de exceso
3. Acetato de zinc, $Zn^{++}(OOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$.	0.163 (100 ppm)

3.2.3. Procedimiento experimental.

Se alimentan al reactor transesterificación, el tereftalato de dimetilo (TDM) y el etilenglicol (EG) en una relación molar de 2 (con un exceso de aproximadamente 5%). La mezcla TDM-EG se calienta hasta 140°C (temperatura de fusión del TDM), a esta temperatura se agrega el catalizador que inmediatamente inicia la reacción con desprendimiento de metanol. La temperatura se incrementa gradualmente de 140 a 210°C durante un periodo de 3 horas aproximadamente. Como productos de la reacción se obtienen, el tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) (TBHE) o segmento duro y el metanol que se genera durante la reacción. El metanol y el etilenglicol (pequeñas cantidades) salen del reactor, entran a una columna de destilación, en donde, casi el 100% de metanol pasa a través de ella y casi el 100% de etilenglicol es reflujo al reactor, los vapores de metanol se enfrían en un condensador y finalmente son recolectados en un recipiente graduado en mL. El metanol generado por la reacción de transesterificación da por cromatografía de gases una pureza del 98.5%. Para minimizar el etilenglicol que es arrastrado por el metanol al condensador y posteriormente al recipiente colector, se controló la temperatura en la parte superior de la columna entre 60 y 65°C.

3.2.4. Resultados experimentales de la reacción de transesterificación entre el TDM y EG

Para la obtención de los datos experimentales de metanol se usó el siguiente procedimiento: 1. Se colecta el metanol condensado en un recipiente graduado, 2. Se toman muestras de metanol, del recipiente colector, a diferentes tiempos de una manera

precisa para evitar pérdidas, 3. Se pesan las muestras tomadas y se anotan las cantidades acumulativas en moles de metanol y 4. Se continúa tomando muestras hasta que la diferencia entre la última cantidad tomada y la anterior es muy pequeña.

Los datos experimentales usados para el estudio cinético de la reacción de transesterificación entre en TDM y EG fueron obtenidos mediante el procedimiento descrito anteriormente y bajo las siguientes condiciones de reacción: 1. Se usaron 100 ppm de acetato de zinc $Zn^{++}(OOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ como catalizador, 2. Se utilizó un perfil lineal de temperatura con una velocidad de calentamiento de $12^\circ C/hr$ y 3. Se alimentaron al reactor el TDM y EG en una relación molar inicial de 2 ($EG/TDM = 2$) y con un 5% de exceso. A continuación se reportan, en la *Tabla III.2* y en la *Figura III.3*, los datos experimentales producidos en esta etapa de reacción. Estos fueron los más confiables (condiciones de reacción mejor controladas) de una serie de 15 experimentos aproximadamente realizados en el laboratorio, los cuales fueron obtenidos con un perfil lineal de temperatura de $12^\circ C/hr$.

Tabla III.2. Resultados experimentales de la reacción de transesterificación entre el TDM y EG, usando 0.163 gramos de $Zn^{++}(OOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ y una relación molar de $EG/TDM = 2$.

t (min.)	Tr (°C)	TDM (Moles)	Metanol (Moles)
0	150	5	0
30	156	3.95	2.1
60	162	2.85	4.3
90	168	1.9	6.2
120	174	1.235	7.53
150	180	0.835	8.33
180	186	0.615	8.77
200	190	0.535	8.93

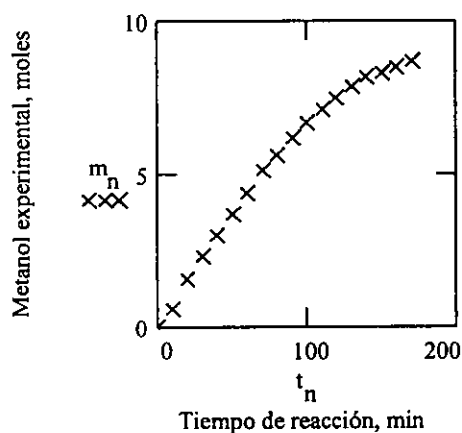


Figura III.3. Producción de metanol en función del tiempo de reacción

3.3. Reacción de pre-copolitransesterificación.

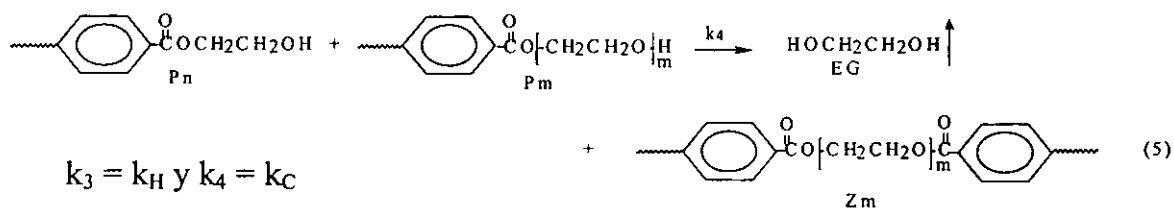
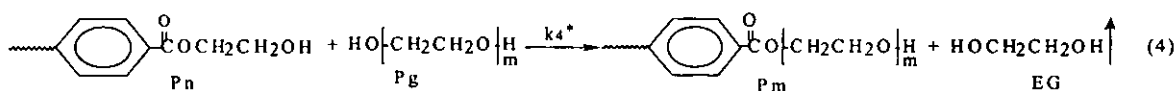
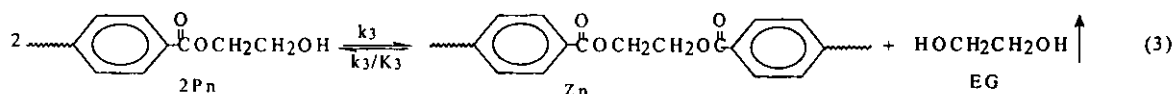
Tanto en la reacción de pre-copolitransesterificación como en la reacción de copolitransesterificación ocurren dos reacciones en paralelo competitivas que son: 1. La reacción de homopolitransesterificación entre moléculas de TBHE y 2. La reacción de copolitransesterificación entre el TBHE y POEG. El paso de la pre-copolitransesterificación fue importante para formar el segmento blando o amorfo (tereftalato de (etileno-polioxietileno), POEG) y determinar la relación de reactividades k_H/k_C (k_H y k_C son las constantes cinéticas de ambas reacciones de homopolitransesterificación, *reacción 3*, y copolitransesterificación, *reacción 5*, respectivamente) y los parámetros cinéticos, A y E , de la ecuación de Arrhenius de las *reacciones 3* y *5*. La diferencia entre la etapa de pre-copolitransesterificación y la de la copolitransesterificación, es la longitud de la cadena polimérica y la importancia de las reacciones secundarias formadas. En la primera, el grado de polimerización es mucho menor y la formación de reacciones secundarias es insignificante. El grado de polimerización puede ser determinado por Cromatografía de Permeación de Gel ó usando la ecuación de Carother. Basándonos en el principio de la igual reactividad, es posible determinar los parámetros cinéticos de las reacciones principales de copolitransesterificación en la etapa de pre-copolitransesterificación tal como se hizo en el presente estudio (Ref. 24).

3.3.1. Esquema de reacción

Es posible que en la reacción de pre-copolitransesterificación ocurran, además de las reacciones principales de homopolitransesterificación, *reacción 3*, y copolitransesterificación, *reacciones 4* y *5*, reacciones secundarias en pequeña proporción, las cuales no fueron tomadas en cuenta en el estudio cinético de las *reacciones 3-5* realizado en el presente trabajo. En el esquema de reacción de la pre-copolitransesterificación, el cual se muestra a continuación, se puede ver que las *reacciones 3-5* toman lugar irreversiblemente y que P_n reacciona con P_n y P_g para producir Z_n , Z_m (oligómeros de PTE y COPTPEOE) y EG. P_n es previamente obtenido por la transesterificación entre el TDM y EG, *reacciones 1* y *2* descritas anteriormente. La ocurrencia de las reacciones 4 y 5 fue confirmada por Resonancia Magnética Nuclear

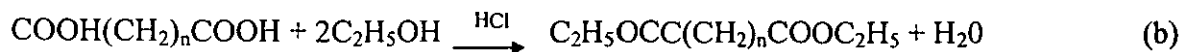
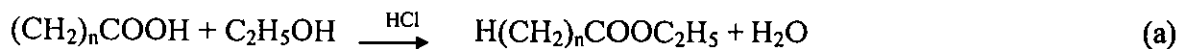
usando el método del ^{13}C (cambio químico de carbonos) (ver el *apéndice "E"*). Resulta complejo medir la concentración de Z_m , sin embargo en el *apéndice "D"* se presenta un procedimiento para determinarla purificando el POEG que no ha reaccionado.

Reacciones Principales en la Producción del COPEPOE



3.3.1.1. Reactividad

El principio de la igual reactividad fue establecido por P. J. Flory y S. L. Rosen, después de haber estudiado la cinética de la esterificación de mono y diácido con exceso de etanol a 25°C , usando la siguiente metodología experimental: 1. Determinaron la velocidad de esterificación, \mathcal{R}_e , usando compuestos ácidos con diferentes grados de polimerización (n) y la ecuación (c), 2. Midieron la concentración molar total de grupos terminales ácidos por titulación y 3. Evaluaron las constantes cinéticas para varios valores de n . Como resultado de este estudio, se llegó a la conclusión de que la constante cinética es independiente de la longitud de la cadena de la molécula de polímero para valores de n mayores ó iguales a 8 ($n \geq 8$). Esta conclusión fue explicada por Flory como sigue: Aunque la difusión de las moléculas se vuelve más lenta cuando aumenta la longitud de la cadena, estas permanecen próximas más tiempo durante el cual ocurren varias colisiones entre los grupos funcionales hidroxilos, $-\text{OH}$, y carboxilos, $-\text{COO}-$, por movimiento segmental. El esquema de reacción de grupos funcionales, de un mono y di-ácido en exceso de etanol, usado en este estudio es el siguiente (Ref. 25):



$$\mathcal{R}_e = -d[-\text{COOH}]/dt = k \cdot [-\text{COOH}] \quad (\text{c})$$

3.3.2. Equipo y materiales

La reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y el POEG se llevó a cabo en el mismo equipo usado para la reacción de transesterificación entre el TDM y EG, el cual está representado en la *Figura III.1*. Para la reacción de laboratorio; el TBHE fue obtenido de la transesterificación entre el TDM y EG, el POEG puro fue proporcionado por la Compañía Mexicana de Polioles, S. A. de C. V., y el trióxido de antimonio usado como catalizador fue proporcionado por la Compañía Mexicana Resinas y Materiales, S. A. de C. V. Las cantidades de estos materiales se muestran en la *Tabla III.3*.

Tabla III.3. Materiales usados en la reacción de pre-copolitransesterificación

Materiales	Gramos
1. Tereftalato de bis (2-hidroxietilo), TBHE.	762 (3 moles)
2. Polioxietilenglicol, POEG.	450 (0.45 moles)
3. Trióxido de antimonio, Sb ₂ O ₃	1.5 (300 ppm)

3.3.3. Procedimiento experimental.

Se cargan al reactor de pre-copolitransesterificación el TBHE y el POEG en una relación molar de TBHE₀/POEG₀ de 5.67. Se calienta la mezcla reactiva (TBHE + POEG) hasta 210 °C. A esta temperatura y bajo agitación, se cargan al reactor 1.5 gramos de trióxido de antimonio. La temperatura fue incrementada gradualmente de 210 a 240°C, a una velocidad de calentamiento de 90°C/hr y a presión atmosférica (atmósfera inerte con N₂), durante aproximadamente 30 minutos. El etilenglicol generado de las reacciones de oligomerización, *reacciones 3-5*, sale del sistema de reacción a través de la columna de destilación y es condensado y colectado en un recipiente de vidrio graduado en mL.

3.3.4. Resultados experimentales.

Los datos experimentales de EG fueron obtenidos siguiendo un procedimiento similar al usado para la obtención de datos experimentales de metanol descrito anteriormente. El total de etilenglicol colectado en esta parte experimental fue de aproximadamente 62 gramos. Los resultados experimentales se muestran a continuación en la *Tabla III.4* y en la *Figura III.4*. Estos datos fueron los más confiables de una serie de experimentos realizados en el laboratorio y fueron obtenidos en condiciones de reacción mejor controladas y con un perfil de temperatura de 96 °C/hr.

Tabla III.4. Resultados experimentales de la reacción de pre-popolitransesterificación entre el TBHE y POEG, usando 1.5 gramos de Sb_2O_3 .

t (min.)	Tr (°C)	Equivalentes de OH's (TBHE + POEG)	EG (moles)
0	215	6.9	0
4	221.4	6.686	0.107
8	227.7	6.408	0.246
12	234.5	6.015	0.4425
16	240.1	5.632	0.634
20	245	5.4028	0.7486
24	253.1	5.188	0.856
28	259.1	4.994	0.953
30	262	4.916	0.992

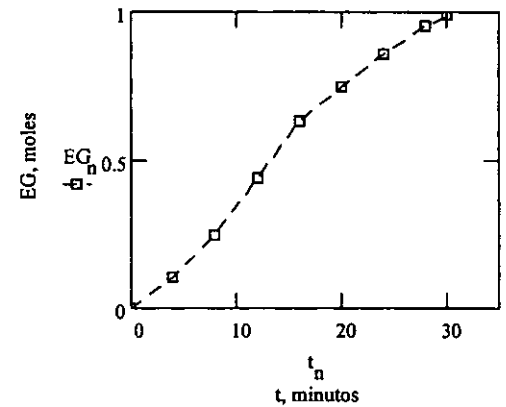


Figura III.4. Conversión de EG como una función del tiempo, de la reacción de pre-popolitransesterificación entre el TBHE y POEG, usando 1.5 gramos de Sb_2O_3 .

3.4. Reacción de copolitransesterificación.

En la etapa de la copolitransesterificación ocurren, además de las *reacciones 3-5*, reacciones secundarias que afectan las propiedades finales del copoliéster elastomérico, lo cual motivó a desarrollar el presente trabajo de optimización. En esta etapa se supone que la reactividad de grupos terminales es la misma que la que se explica en la etapa de la pre-popolitransesterificación. La etapa de la copolitransesterificación se llevó a cabo con el fin de observar el comportamiento de esta reacción y determinar el grado de polimerización

número promedio, \overline{GP}_n , de los segmentos blando y duro del copoliéster. Para determinar \overline{GP}_n ; primero, se le determinó al copolímero, el cual fue obtenido a diferentes condiciones de operación, la viscosidad intrínseca; posteriormente, utilizando la ecuación de Mark-Houwing, *ecuación 15*, mostrada más adelante, se le determinó el peso molecular número promedio; y por último, se determinó el grado de polimerización número promedio, \overline{GP}_n , usando las *ecuaciones 16 y 17* mostradas a continuación.

$$[\eta] = K \cdot (\overline{M}_n)^\alpha \quad (15)$$

$$\overline{GP}_n(\text{SD}) = \frac{R M_i \cdot (\overline{M}_n - M_{EG})}{R M_i \cdot M_{URC}(\text{SD}) + M_{URC}(\text{SB})} \quad (16)$$

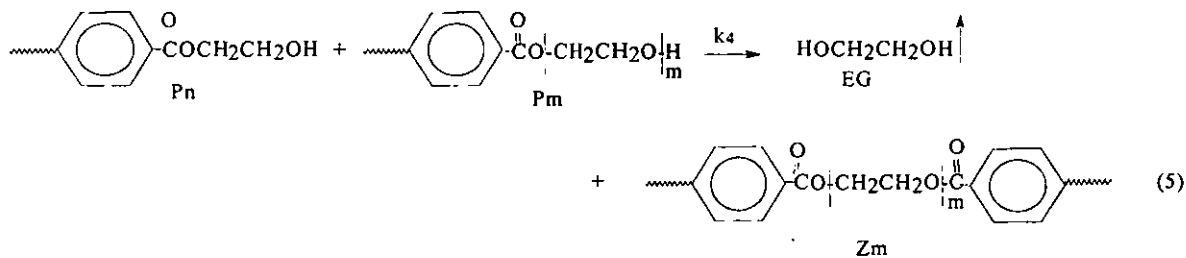
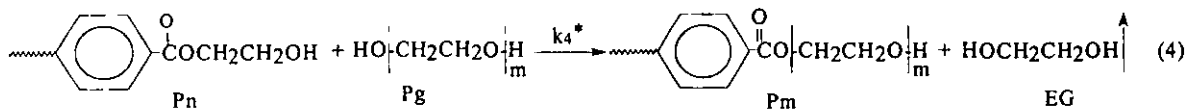
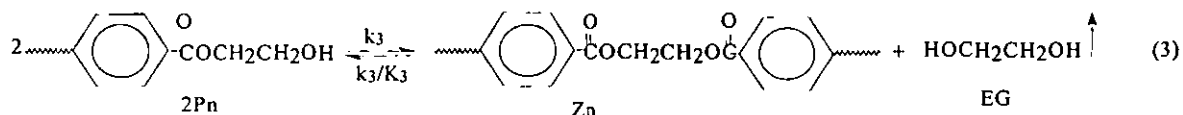
$$\overline{GP}_n(\text{SB}) = \overline{GP}_n(\text{SD})/R M_i \quad (17)$$

Donde: SD = Segmento Duro (TBHE), SB = Segmento Blando (POEG), $R M_i$ = Relación Molar inicial de monómeros (TBHE/POEG), M_{URC} = Peso molecular de la unidad repetitiva de la cadena polimérica, M_{EG} = Peso molecular del etilenglicol

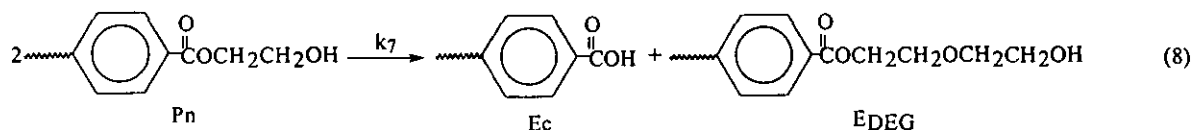
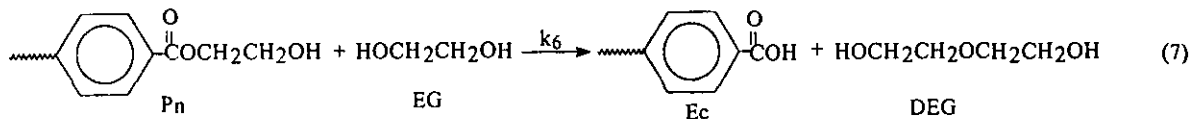
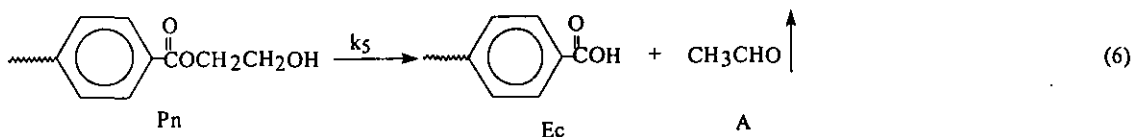
3.4.1. Esquema de reacción.

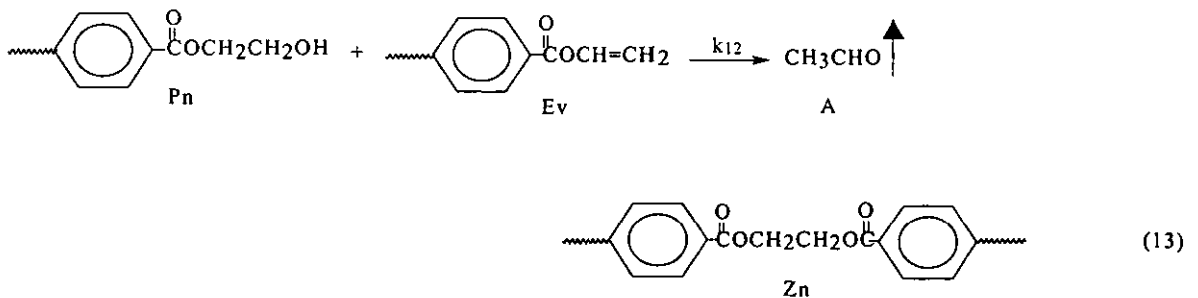
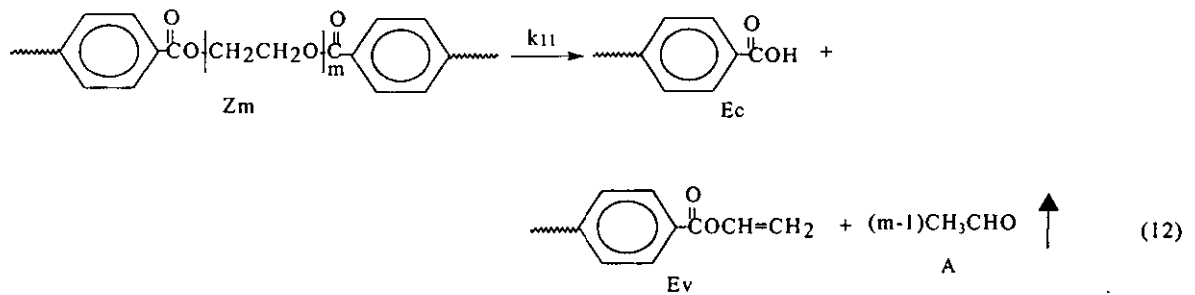
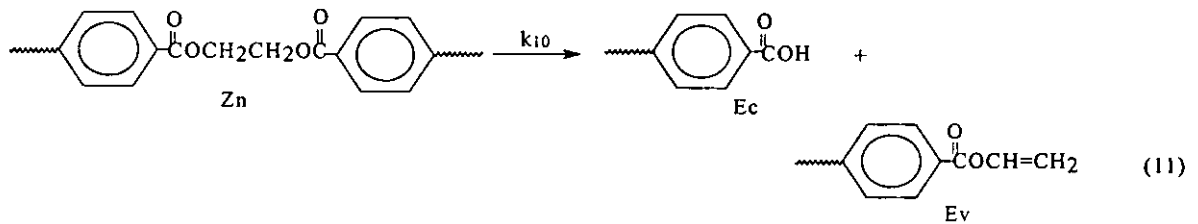
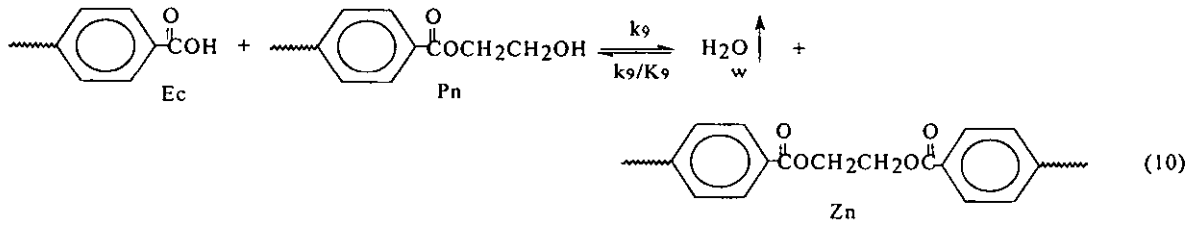
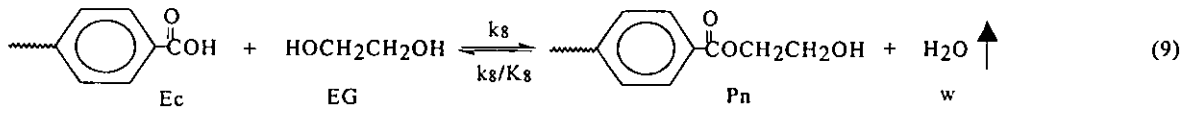
A continuación se muestran las *reacciones principales 3-5* y *secundarias 6-13* que ocurren en el proceso de producción del copoli (tereftalato de etileno-polioxi-etileno). Las constantes cinéticas de estas reacciones secundarias ya han sido estudiadas, por separado, por varios investigadores y estas aparecen publicadas en diferentes revistas de circulación internacional (Ref. 26, 27, 28).

A. Reacciones Principales en el Proceso de Producción de COPTEPOE



B. Reacciones Secundarias en el Proceso de Producción de COPTEPOE





3.4.1.1. Mecanismo de reacción de copolitransesterificación y de reacciones secundarias

El trióxido de antimonio (Sb_2O_3), el acetato de antimonio ($Sb(OOCCH_3)_3$) o el óxido de germanio puede ser usado para catalizar la reacción de copolitransesterificación. Un probable mecanismo de esta reacción se muestra a continuación en la *Figura III.5*.

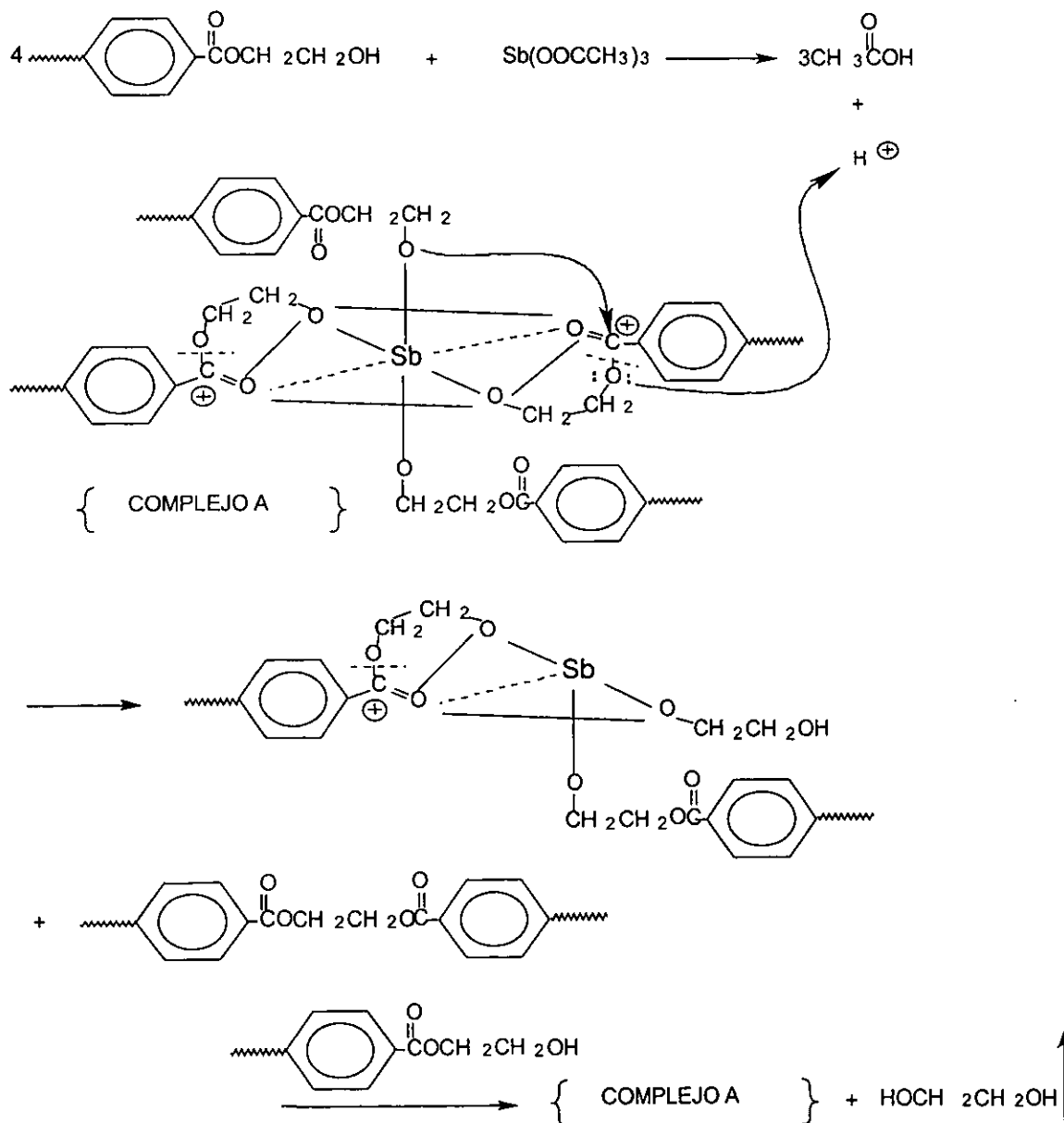


Figura III.5. Mecanismo de la reacción de copolitransesterificación

El ión metálico (Sb^{3+}) se coordina al enlace carbonil éster, incrementando la polaridad de este y facilitando el ataque nucleofílico (la acción de polarización de un ion metálico depende de su carga y de su radio iónico y la actividad catalítica podría aumentar sí la carga catiónica aumenta y el radio disminuye). El ión metálico aún puede ligar al agente nucleofílico para formar un complejo y facilitar el ataque sobre el átomo de carbono del grupo carbonilo que se vuelve positivo. La reacción de copolitransesterificación procede por el grupo hidroxilo activado sobre el carbono del grupo carbonilo coordinado al metal. Al inicio de la copolitransesterificación, los compuestos de antimonio se combinan por coordinación con grupos hidroxilos y esta combinación dificulta la reacción con los grupos carbonilos de los grupos éster. Por lo tanto, la actividad catalítica del antimonio es menor al inicio de la reacción y, conforme la reacción avanza, la concentración de grupos terminales hidroxilos disminuye y la coordinación de los grupos carbonilos con el catalizador de antimonio es posible (Ref. 14).

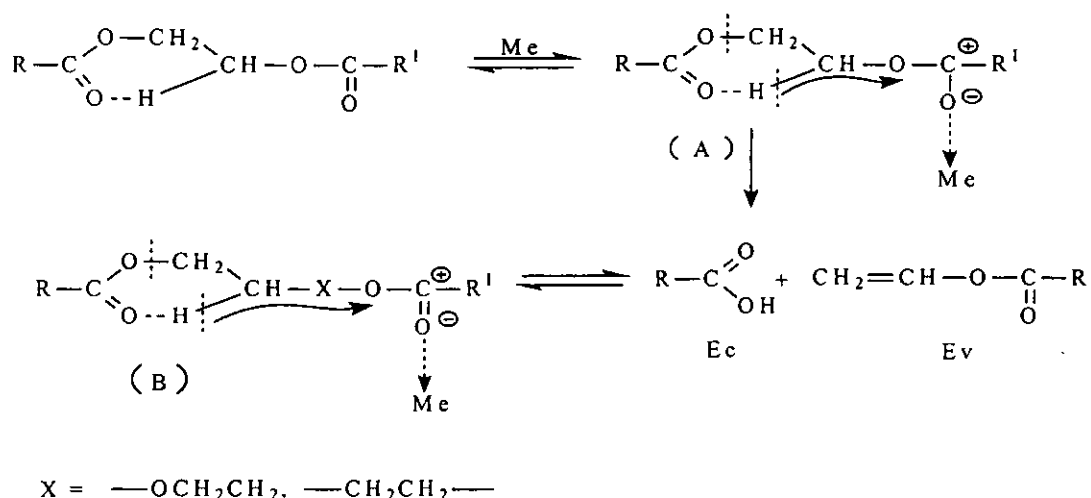


Figura III.5a. Mecanismo de formación de grupos ácidos, E_c , y grupos vinilos, E_v

Las reacciones secundarias de la Figura III.5a ocurren mediante un mecanismo de sustitución intramolecular del diéster de etileno (A) ó polioxietileno (B) para formar grupos ácidos (E_c) y vinilos (E_v). Las reacciones secundarias de la Figura III.5b ocurren mediante un mecanismo de sustitución intramolecular y transposición de electrones al ión carbonilo para formar grupos ácidos (E_c), acetaldehído (A) y dietilenglicol (Edt) (Ref. 27).

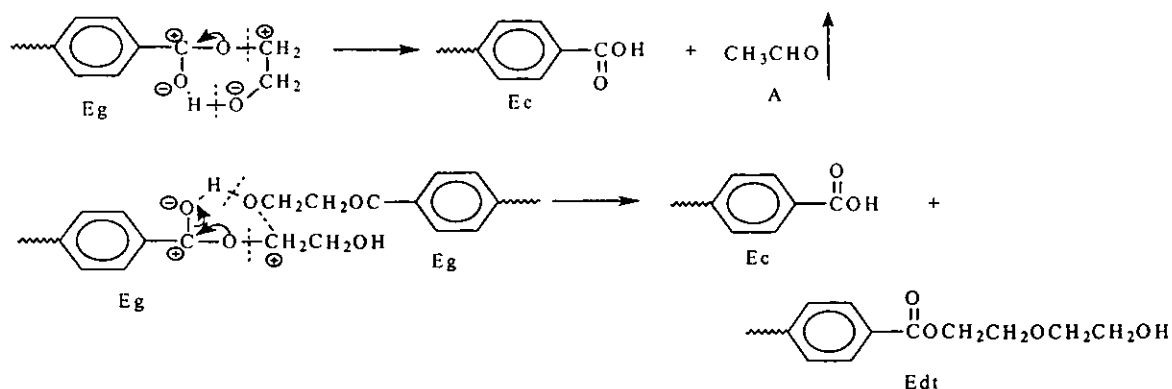


Figura III.5b. Mecanismo de formación de grupos ácidos, Ec, y dietilenglicol, Edt

3.4.2. Equipo y materiales.

La reacción de copolitransesterificación se llevó a cabo en un matraz de vidrio de tres bocas 24/40 y dos litros de volumen, el cual está provisto de: una mantilla de calentamiento de 120 voltios y 600 vatios, un sistema de agitación mecánica de 115 voltios, 70 vatios y 250-2200 RPM, un termómetro graduado de 0 a 300°C en el reactor de vidrio, una columna de destilación con termómetro en la parte superior, un condensador y un recipiente colector de EG graduado en mL, un sistema de dos trampas (con hielo seco y acetona) de vapores de EG y una bomba de vacío SIEMEN (con motor eléctrico de C. A. monofásico) de 127/220 voltios, 12.7/5.8 amperios y 1753/1720 RPM. El equipo de reacción se ilustra en la *Figura III.6* y los materiales usados para la producción del copoliéster elastomérico se describen en la *Tabla III.5*.

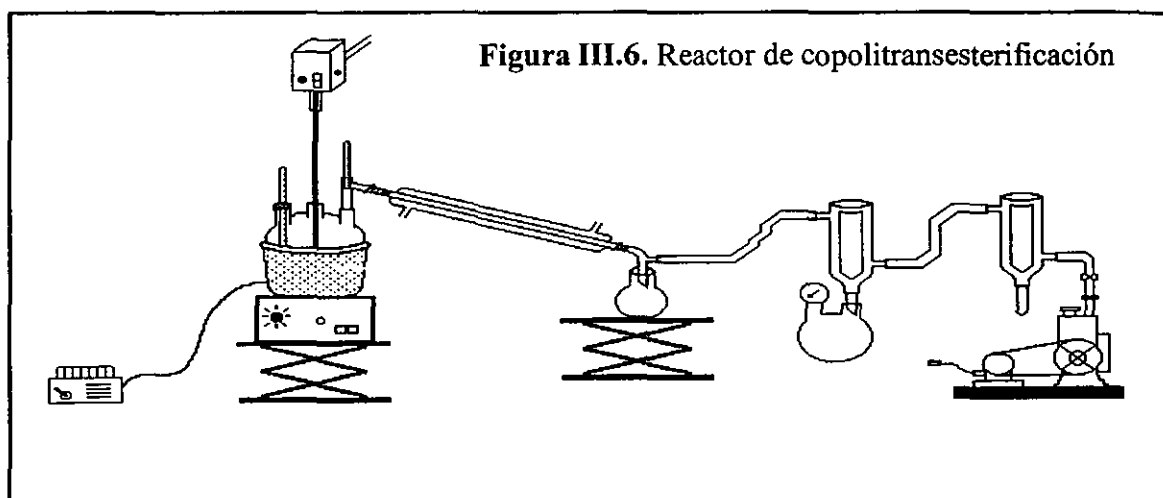


Figura III.6. Reactor de copolitransesterificación

Tabla III.5. Materiales usados en la reacción de copolitransesterificación entre los oligómeros de TBHE y POEG

Materiales	Gramos
1. Tereftalato de Bis (2-hidroxietilo), TBHE.	381 (1.5 moles)
2. Polioxietilenglicol, POEG.	225 (0.225 moles)
3. Trióxido de antimonio, Sb ₂ O ₃	1.5 (300 ppm) -
4. Fosfito de trifenilo (C ₁₀ H ₂₁ O) ₃ P	0.4

3.4.3. Resultados experimentales.

Los datos experimentales de etilenglicol fueron obtenidos mediante el siguiente procedimiento: Se cierra la válvula de la línea de vacío, se elimina el vacío del sistema de reacción con gas inerte (N₂), se toma la muestra retirando el recipiente colector de EG, se cuantifica el EG producido en una balanza de precisión avanzada, se coloca nuevamente el recipiente colector de EG y se abre la válvula de la línea de vacío. Para una nueva toma de muestra se repite el procedimiento anterior. Posteriormente, se determina la viscosidad intrínseca a cada una de las muestras de copoliéster usando el viscosímetro Ubbelohde y un baño a una temperatura constante de 25 °C (Ver el procedimiento en el apéndice D). Se determinó el peso molecular número promedio, usando la *ecuación 15* de Mark-Houwling, y el grado de polimerización número promedio, usando las *ecuaciones 16 y 17*.

A continuación se presentan, en la *Tablas III.6 y III.7*, los resultados experimentales obtenidos usando el procedimiento anterior.

Tabla III.6. Valores de $[\eta]$, \overline{M}_n y \overline{GP}_n como una función de la temperatura (Tr) y la presión de vacío (Pv).

Corrida	t, min	Tr, °C	Pv, cm de Hg	$[\eta]$	\overline{M}_n	\overline{GP}_n
1	60	225	40	0.0749	2055.84	6.68
2	80	240	50	0.1624	5574.08	18.13
3	100	250	55	0.2167	7384.35	24.03
4	120	260	60	0.3097	11636.41	37.87

CAPÍTULO IV: MODELAMIENTO MATEMÁTICO DEL REACTOR DE COPOLITRANSESTERIFICACIÓN

4.1. Introducción.

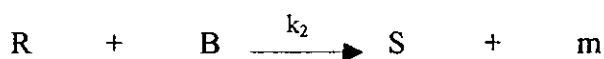
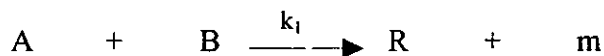
Existe poca información sobre la optimización y diseño de reactores de copoliéster, lo que motivó a desarrollar un modelo matemático del reactor para la producción del copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de etileno-polioxietileno), el cual se hizo en tres pasos: 1. Estudio cinético de la reacción de copolitransesterificación para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius, A y E , factor de frecuencia y energía de activación respectivamente, 2. Simulación del reactor de copolitransesterificación usando los parámetros cinéticos determinados en el primer paso y 3. Optimización del reactor de copolitransesterificación tomando en cuenta la formación de reacciones secundarias.

4.2. Determinación de las constantes cinéticas de las reacciones de transesterificación y copolitransesterificación.

El primer estudio cinético de las reacciones de transesterificación fue realizado por Griehl y Schnock (Ref. 29), quienes usaron un ligero exceso de etilenglicol, EG, y siguieron el avance de la reacción cuantificando la cantidad de metanol destilado. Ellos, encontraron que sus datos podrían ser descritos por un modelo de primer orden, $-dC_A/dt = k \cdot C_A$, sin embargo, esta forma de velocidad de reacción es incorrecta para un sistema a volumen variable. La forma correcta, a volumen variable, es $-(1/V) \cdot (dN_A/dt)$. Esta ecuación nos dice que el etilenglicol no tiene ningún efecto sobre la velocidad de reacción, por lo que también es incorrecto.

R. Mihail *et. al.* (Ref. 30), encontraron que sus datos no podían ser descritos por una expresión de primer orden con respecto al TDM o EG, ni de segundo orden global, de primer orden con respecto al TDM y de primer orden con respecto al EG. Ellos concluyeron que el orden de la reacción debe ser fraccional y supusieron una forma de velocidad a volumen constante. La efectividad de sus datos es cuestionable ya que usaron cantidades muy pequeñas de reactantes (obtuvieron cantidades de metanol destilado del orden de 2 gramos).

Peebles y Wagner (Ref. 18) reanalizaron la reacción de transesterificación y fueron los primeros investigadores que reconocieron la posibilidad de que las reacciones secundarias ocurren. A fin de evitar complicaciones usaron un exceso de etilenglicol y supusieron que estas reacciones secundarias podrían ser despreciadas. La forma de la velocidad que ellos usaron es la siguiente:

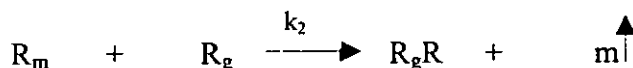
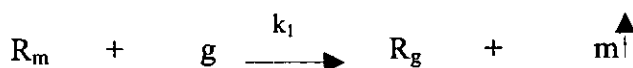


$$-dC_A/dt = (1-2VC_A0) * k_1 * C_A * C_B$$

Esta forma de velocidad de reacción no fue adecuada para analizar un sistema a volumen variable ya que se aplica para un sistema a volumen constante y, además, se encontró que este modelo no describe los datos de metanol.

Ida y Tomita (Ref. 31), propusieron, para mejorar el tratamiento de Peebles y Wagner, incluir la concentración del catalizador en el modelo cinético, $-dC_A/dt = k_a * (V_0/V) * (N_A^2/V^2)$.

Fontana (Ref. 19) supuso que el valor de k_2/k_1 es igual a 0.5 (valor de la constante de equilibrio de la policondensación) y que las reacciones de oligomerización ocurren y que ellas son descritas por el siguiente modelo de reacción:



$$dm/dt = 2 * k_1 * [R_m * (g + 0.25 * R_g)] * C/V_2$$

$$R_g = (g_0^{0.75} * g^{0.25} - g) / 0.75$$

Jhon Yamanis y Maurice Adelman (Ref. 24) usaron datos de metanol reportados en la literatura y se basaron en los estudios hechos por Fontana.

4.2.1. Reacción de transesterificación entre el TDM y EG.

La reacción de transesterificación entre el TDM y EG se llevó a cabo para producir el segmento duro o cristalino, el TBHE. Este se hace reaccionar con el polioxietilenglicol, POEG, en la etapa de copolitransesterificación, para producir el copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)).

4.2.1.1. Modelo cinético.

A continuación se presenta el modelo cinético que se desarrolló para determinar los parámetros cinéticos, A y E , de la reacción de transesterificación entre el TDM y EG y se hace una descripción de los trabajos hechos por varios investigadores, sobre la reactividad de los grupos funcionales, $-OH$ y $-COOH$, y el orden de reacción (Ref. 29-35).

4.2.1.1.1. Orden de reacción. Griehl y Schnock (1957) reportaron que la transesterificación con acetato de zinc fue de segundo orden con respecto al TDM y catalizador y que las velocidades de reacción fueron independientes de la concentración de glicol. Mihail (1958) sugirió un orden de reacción fraccional, con catalizador de óxido de zinc en el intervalo de concentración de 0.14 - 0.28%. Sorokin y Chevotareva (1969) reportaron que la reacción es de primer orden con respecto al EG y catalizador (estearato de zinc) y segundo orden con respecto al TDM. Otros investigadores, como Fontana (1968), Ida y Tomita (1973), Yamanis y Adelman (1976), Datye y Raje (1985), mostraron que la reacción de transesterificación es de tercer orden; de primer orden con respecto al TDM, EG y catalizador respectivamente. Estos estudios fueron confirmados por J. M. Besnoin, G. D. Lei, y K. Y. Choi (1989), quienes consideraron en su estudio cinético que la reacción de transesterificación es de tercer orden; de primer orden con respecto al EG, TDM y catalizador respectivamente (Ref. 16).

El presente modelo cinético de la reacción de transesterificación está basado en los trabajos hechos por Peebles y Wagner, Yamanis y Adelman y Mathew et. al, Besnoin et. al. Este modelo cinético, a diferencia al de Ida y Tomita, no considera la concentración del catalizador y, además, usa datos de metanol obtenidos experimentalmente (Ref. 18, 20, 21). Los parámetros cinéticos, A y E , de la ecuación de Arrhenius, de las reacciones de transesterificación y copolitransesterificación, fueron determinados usando el método

integral y un análisis de regresión múltiple, de acuerdo al procedimiento matemático descrito más adelante.

Para este estudio cinético se analizaron los siguientes dos criterios, tomando en cuenta sólo uno de ellos: 1. La reacción de transesterificación es de segundo orden; de primer orden con respecto al TDM y EG y 2. La reacción de transesterificación es de tercer orden; de primer orden con respecto al TDM, EG y catalizador. El primer criterio es válido debido a que la concentración de catalizador aumenta conforme se libera metanol de la mezcla reactiva pero disminuye conforme el volumen aumenta al aumentar la temperatura. Con base a esta apreciación, en este trabajo se supone que la concentración del catalizador permanece constante. El modelo cinético de las *reacciones 1 y 2* de transesterificación (mostradas en el *capítulo III*) queda de la siguiente forma:

$$d(g)/dt = -2k_1(E_m)(g)/V1 \quad (1)$$

$$d(E_g)/dt = 2k_1(E_m)(g)/V1 - k_2(E_m)(E_g)/V1 \quad (2)$$

$$d(m)/dt = 2k_1(E_m)(g)/V1 + k_2(E_m)(E_g)/V1 \quad (3)$$

4.2.1.2. Procedimiento para determinar las constantes cinéticas de las reacciones, 1 y 2, de transesterificación.

1. Producción de datos experimentales de metanol de la reacción no-isotérmica de transesterificación entre el TDM y EG (ver la parte experimental). Las condiciones de reacción fueron:
 - 1.1. Reacción no isotérmica (perfil lineal ó no lineal de temperatura).
 - 1.2. Relación molar inicial de EG a TDM mayor de 2.
 - 1.3. Presión atmosférica inerte.
2. Calcular el volumen de la mezcla reaccionante, V , en función de los moles de metanol producidos y de la temperatura, por medio de las *ecuaciones 6, 7, 8 y 9* mostradas en el *apéndice "A"*.
3. Suponer valores de K tomados del intervalo de 0.01 a 0.5.

4. Calcular los moles de etilenglicol, g , que no han reaccionado cuando “ m ” moles de metanol han sido producidos a través de la *ecuación 15 del apéndice “A”*.
5. Calcular la función $f(m,K)$ usando los datos obtenidos en los *pasos 1, 2, 3 y 4* y la *ecuación 17 del apéndice “A”*.
6. Resolver numéricamente la integral $H(m,K)$, *ecuación 18 del apéndice “A”*, usando los datos obtenidos en el *paso 5* y la ecuación que se muestra a continuación:

$$H_i = \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f_{i-1} + f_i)$$

7. Obtener una serie de valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 , para cada valor de K y usando los datos obtenidos en el *paso 6*, a través de las *ecuaciones 19 y 20 del apéndice “A”*.
8. Calcular los parámetros de la ecuación de Arrhenius, A y E , usando los datos obtenidos en el *paso 7* y un perfil lineal ó no lineal de temperatura, por medio de las *ecuaciones 21 y 22 del apéndice “A”*.
9. Resolver para cada valor de A y E , valores obtenidos en el *paso 8*, las ecuaciones diferenciales 3, 4 y 5 del *apéndice “A”*, ecuaciones que describen al proceso de transesterificación entre el TDM y EG.
10. Ajustar los datos de metanol obtenidos de la simulación, a través de la ecuación diferencial 5, a los datos de metanol obtenidos experimentalmente, a fin de encontrar un valor único de $k_2/2k_1$. Este valor de $k_2/2k_1$ puede ser encontrado gráficamente ó minimizando la suma de las diferencias al cuadrado entre los datos teóricos y experimentales, por medio de la siguiente ecuación:

$$\sum_i (m_{i,\text{exp.}} - m_{i,\text{teóricos}})^2$$

4.2.1.3. Programa, que usa un paquete Mathcad Plus 6.0 de Mathsoft, Inc., para determinar las constantes cinéticas de las reacciones, 1 y 2, de transesterificación.

En el *apéndice "F"* se muestra el programa que usa el paquete Mathcad Plus 6.0, el cual describe el método de cálculo para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones de transesterificación entre el TDM y EG. El programa que usa el paquete Mathcad Plus 6.0 determina los parámetros cinéticos que mejor ajustan los datos teóricos a los experimentales. Los datos teóricos fueron obtenidos resolviendo numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales que describe el proceso de transesterificación. El diagrama de flujo de este programa de computación se muestra en la *Figura IV.1*:

4.2.2. Reacción de copolitransesterificación.

Basados en el principio de la igual reactividad, las constantes cinéticas de las reacciones de copolitransesterificación, entre el TBHE y el POEG, pueden ser calculadas usando datos experimentales obtenidos en la etapa de la pre-copolitransesterificación. Además, en esta segunda etapa se produce un oligómero que por tener un peso molecular mucho mayor que el TBHE evita el arrastre de este último durante la reacción de copolitransesterificación a vacío. La producción del oligómero es una práctica común en las plantas industriales que producen PTE (Ref. 24, 25, 36, 37).

4.2.2.1. Modelo cinético de la reacción de copolitransesterificación.

En esta parte del trabajo, se desarrolló un modelo cinético para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de copolitransesterificación entre el TBHE y POEG, *reacción 4*. Además de esta reacción ocurre, a la vez en forma paralela, la reacción de homopolitransesterificación entre moléculas de TBHE, *reacción 3*. Estas dos reacciones involucran moléculas bifuncionales, con grupos hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COOCH₃), que facilitan la formación de reacciones secundarias. Esta bifuncionalidad complica la determinación de la constante cinética de la *reacción 4*, por lo que se tiene que recurrir a moléculas modelo monofuncionales, es decir a moléculas que tienen solo un grupo funcional. El uso de moléculas modelo es un método muy usado para determinar las constantes cinéticas de las reacciones de policondensación, el cual no considera la

configuración geométrica de la molécula, es decir no considera el impedimento estérico. El modelo cinético presentado aquí resuelve este problema.

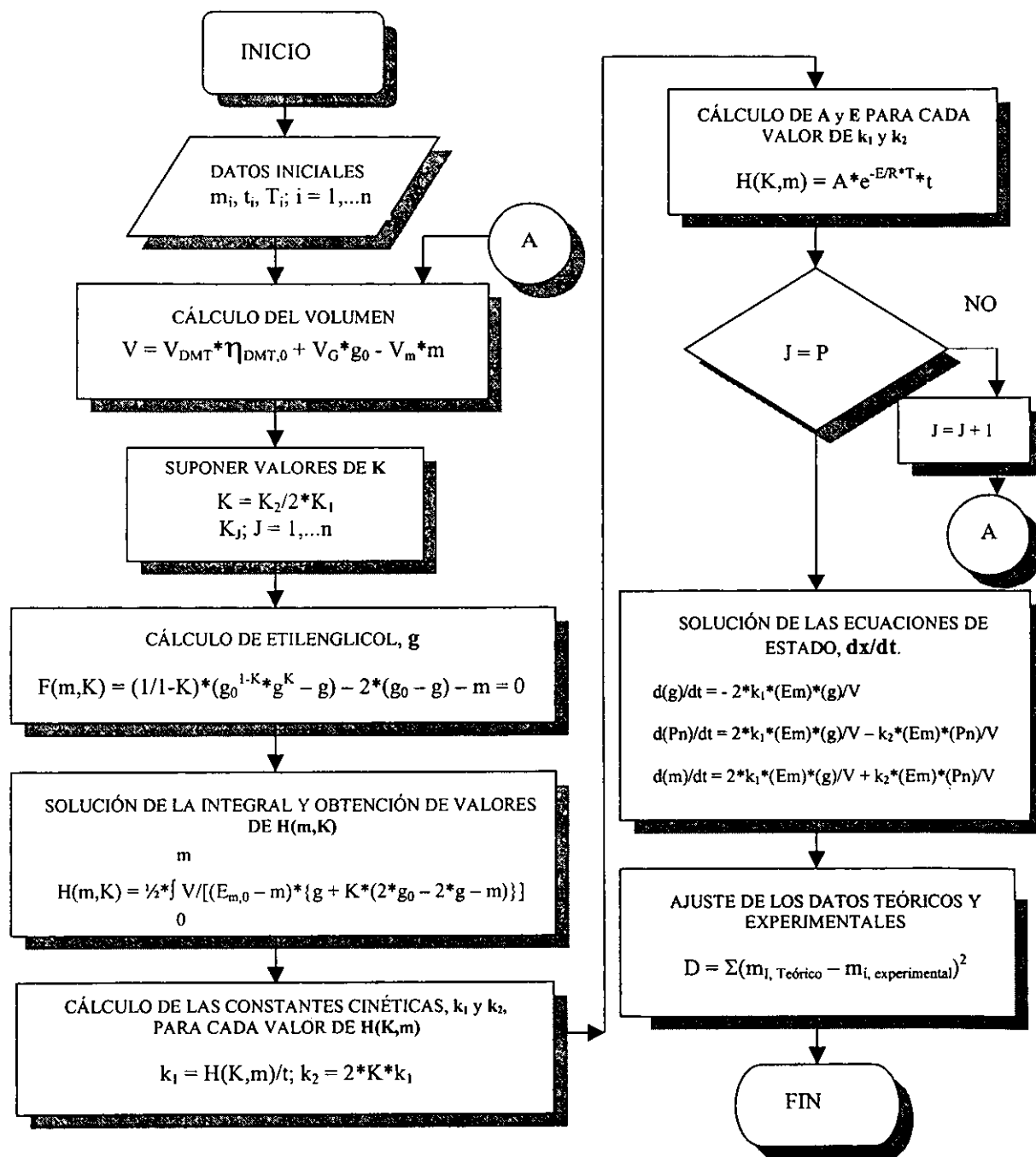


Figura IV.1. Cálculo de las constantes cinéticas de las reacciones, 1 y 2, de transesterificación.

4.2.2.1.1. *Orden de reacción.* El modelo cinético de las reacciones principales que ocurren en la etapa de la copolitransesterificación, *reacciones 3-5*, el cual se usó en este trabajo, está basado en los siguientes dos criterios: 1. Las reacciones competitivas de copolitransesterificación se consideran de segundo orden; de primer orden con respecto al TBHE y POEG respectivamente y 2. Se parte del modelo cinético de la polimerización de crecimiento por paso irreversible y el principio de la igual reactividad (Ref. 25).

$$\frac{d[P_n]}{dt} = sk_p \cdot [P_m] \cdot [P_n]; \quad n \neq m, \quad n = 1,2,3,\dots \quad (1a)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = \frac{sk_p \cdot [P_n]^2}{2}; \quad n = m, \quad n = 1,2,3,\dots \quad (1b)$$

Donde *s* son los distintos modos de reacción entre grupos funcionales

El modelo cinético anterior, 1a y 1b, se determinó poliesterificando, con catalizador y sin catalizador, el ácido adípico con etilenglicol. En la poliesterificación sin catalizador se encontró que el grupo terminal ácido del ácido adípico actúa como catalizador y, por lo tanto, se consideró que la velocidad global de polimerización es de tercer orden; de segundo orden con respecto al grupo terminal ácido y de primer orden con respecto al grupo terminal hidroxilo. En la poliesterificación con catalizador (ácido p-toluensulfónico), se encontró que la velocidad global de polimerización es de segundo orden; de primer orden con respecto al grupo terminal ácido y al grupo terminal hidroxilo respectivamente.

Hay cuatro grupos funcionales sin reaccionar por cada molécula de homopolímero y copolímero, *reacciones 3-5* (mostradas en el *capítulo III, página 47*), dos grupos hidroxilos (B) y dos grupos carboxilos (A). Por lo tanto, hay cuatro diferentes formas de reaccionar de estos grupos funcionales para ambas moléculas, independientemente de su longitud. Por lo anterior, se usa el siguiente modelo cinético para las reacciones principales, 3-5, de homopolitransesterificación y copolitransesterificación respectivamente (aquí se supone que la constante cinética k_4^* , *reacción 4*, es aproximadamente igual a la constante cinética k_4 , *reacción 5*).

$$d(Eg)/dt = -2k_3(Eg)^2/V_2 - 2k_4(Eg)(Pg)/V_2 \quad (4)$$

$$d(Pg)/dt = -2k_4(Eg)(Pg)/V_2 \quad \text{Donde } Eg = P_n \quad (5)$$

$$d(g)/dt = 2k_3(Eg)^2/V_2 + 2k_4(Eg)(Pg)/V_2 \quad (6)$$

4.2.2.2. Procedimiento para determinar las constantes cinéticas de las reacciones principales 3-5.

1. Producción de datos experimentales de etilenglicol de la reacción no-isotérmica de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG (Ver parte experimental). Las condiciones de reacción usadas fueron:

- 1.1. Reacción no-isotérmica (perfil lineal ó no lineal de temperatura)
- 1.2. Presión atmosférica (atmósfera inerte) ó vacío.
- 1.3. Relación molar de POEG a TBHE de 0.1 a 0.3

2. Calcular el volumen de la mezcla reactiva V , en función de los moles de etilenglicol y de la temperatura, por medio de la *ecuación 26* mostrada en el *apéndice "B"*.

3. Suponer valores de τ_c tomados del intervalo de 1.0 a 4.0

4. Calcular los moles de polioxietilenglicol, P_m , que no han reaccionado cuando "g" moles de etilenglicol han sido producidos a través de la *ecuación 37* del *apéndice "B"*.

5. Calcular la función $f(m, K1)$ usando los datos obtenidos en los *pasos 1, 2, 3 y 4* y la *ecuación 39* del *apéndice "B"*.

6. Resolver numéricamente la integral $G(g, K1)$, *ecuación 40* del *apéndice "B"*, usando los datos obtenidos en el *paso 5* y la siguiente ecuación:

$$G_i = \frac{g_i - g_{i-1}}{2} \cdot [f_{i-1} + f_i]$$

7. Obtener una serie de valores de las constantes cinéticas k_3 y k_4 , para cada valor de r_C y usando los datos obtenidos en el *paso 6*, a través de las *ecuaciones 42 y 43 del apéndice "B"*.
8. Calcular los parámetros de la ecuación de Arrhenius A y E , usando los datos obtenidos en el *paso 7* y un perfil lineal o no lineal de temperatura, por medio de las *ecuaciones 43 y 44 del apéndice "B"*.
9. Resolver para cada valor de A y E , valores obtenidos en el *paso 8*, las ecuaciones diferenciales 21, 22 y 23 del *apéndice "B"*, ecuaciones que describen al proceso de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG.
10. Ajustar los datos de etilenglicol obtenidos de la simulación, a través de la ecuación diferencial 23, a los datos de etilenglicol obtenidos experimentalmente a fin de encontrar un valor único de r_C . Este valor de k_3/k_4 puede ser encontrado gráficamente ó minimizando el error:

$$\sum_i^n (g_{i,teóri} - g_{i,exp.})^2$$

A continuación en la *Tabla V.1* se muestra un resumen de las reacciones principales y secundarias que ocurren en el proceso de producción del copoli (tereftalato de etileno-polioxi-etileno) (COPTPEOE) (Ref. 36, 37).

Tabla IV.1. Reacciones principales y secundarias más importantes

1. Reacciones principales



2. Reacciones secundarias más importantes

2.1. Formación de acetaldehído



2.2. Formación de DEG



2.3. Formación de agua



2.4. Formación de grupos vinilos



El modelo cinético anterior está descrito por las ecuaciones de velocidad de formación y desaparición de grupos funcionales terminales, hidroxilos -OH o carboxilos -COO-, las cuales se muestran a continuación en la *Tabla IV.2*.

Tabla IV.2. Ecuaciones de velocidad de variables de estado, dx/dt.

$$d[P_n]/dt = -2k_3\{[P_n]^2 - 4[Z_n]\cdot[G]/K_3\}/V - k_4\{[P_n]\cdot[P_m] - 4[Z_m]\cdot[G]/K_4\}/V - k_5[P_n] - 2k_6[P_n]\cdot[G]/V - 2k_7[P_n]^2/V + k_8\{2\cdot[E_c]\cdot[G] - [P_n]\cdot[W]/K_8\}/V - k_9\{[E_c]\cdot[P_n] - 2[Z_n]\cdot[W]/K_9\}/V - k_{12}[P_n]\cdot[E_v]/V \dots \dots \dots (3)$$

$$d[P_m]/dt = - k_4\{[P_n]\cdot[P_m] - 4[Z_m]\cdot[G]/K_4\}/V \dots \dots \dots (4)$$

$$d[E_c]/dt = k_5[P_n] + 2k_6[P_n]\cdot[G]/V + k_8\{2[E_c]\cdot[G] - [P_n]\cdot[W]/K_8\}/V + k_7[P_n]^2/V - k_9\{[E_c]\cdot[P_n] - 2[Z_n]\cdot[W]/K_9\}/V + k_{10}[Z_n] + k_{11}[Z_m] \dots \dots \dots (5)$$

$$d[E_v]/dt = k_{10}[Z_n] + k_{11}[Z_m] - k_3[P_n]\cdot[E_v]/V \dots \dots \dots (6)$$

$$d[Edt]/dt = 2k_6[P_n]\cdot[G]/V + k_7[P_n]^2/V \dots \dots \dots (7)$$

$$d[A]/dt = k_5[P_n] + nk_{11}[Z_m] + k_{12}[P_n]\cdot[E_v]/V \dots \dots \dots (8)$$

$$d[W]/dt = k_8\{2\cdot[E_c]\cdot[G] - [P_n]\cdot[W]/K_8\}/V + k_9\{[E_c]\cdot[P_n] - 2[Z_n][W]/K_9\}/V \dots \dots \dots (9)$$

$$d[G]/dt = k_3\{[P_n]^2 - 4[Z_n]\cdot[G]/K_3\}/V + k_4\{[P_n]\cdot[P_m] - 4[Z_m]\cdot[G]/K_4\}/V - 2k_6[P_n][G]/V - k_8\{2\cdot[E_c]\cdot[G] - [P_n]\cdot[W]/K_8\}/V \dots \dots \dots (10)$$

$$d[Z_n]/dt = k_3\{[P_n]^2 - 4[Z_n]\cdot[G]/K_3\}/V + k_9\{[E_c]\cdot[P_n] - 2[Z_n][W]/K_9\}/V - k_{10}[Z_n] + k_{12}[P_n]\cdot[E_v]/V \dots \dots \dots (11)$$

$$d[Z_m]/dt = k_4\{[P_n]\cdot[P_m] - 4[Z_m]\cdot[G]/K_4\}/V - k_{11}[Z_m] \dots \dots \dots (12)$$

$$Z_n = 1/2[(P_{n,0} - P_n) - (P_{m,0} - P_m) - E_c - E_v] \text{ y } Z_m = 1/2[P_{m,0} - P_m - E_c - E_v]$$

n ≈ 23

Para el estudio cinético de la reacción de copolitransesterificación sólo se consideraron las *reacciones principales 3 y 4* mostradas en la *Tabla IV.1*, cuyos parámetros cinéticos fueron determinados usando los datos experimentales obtenidos en la etapa de pre-copolitransesterificación.

4.2.2.4. Programa, que usa un paquete Mathcad Plus 6.0, para determinar los parámetros cinéticos, A y E , de las reacciones, 3 y 5, de copolitransesterificación.

En la *Figura IV.2* se presenta el diagrama de flujo computacional para determinar los parámetros cinéticos, A y E , de las reacciones principales de copolitransesterificación 3 y 5 y en el *apéndice F* se describe el método de cálculo en Mathcad Plus 6.0. Este programa hace lo siguiente: 1. Calcula el volumen de la mezcla reactiva como una función tanto del etilenglicol (g) que se forma durante la reacción como de la temperatura, 2. Calcula la cantidad de polioxietilenglicol (Pg) que no ha reaccionado en algún tiempo de reacción para cada punto experimental, 3. Integra numéricamente la expresión de rapidez dPg/dt y calcula la constante cinética k_4 , 4. Determina los parámetros cinéticos A_4 y E_4 por regresión múltiple, 5. Resuelve numéricamente, por el método de Runge-Kutta de cuarto orden, las ecuaciones de estado que rigen al proceso de pre-copolitransesterificación y 6. Por último, calcula la desviación entre los datos experimentales y los teóricos.

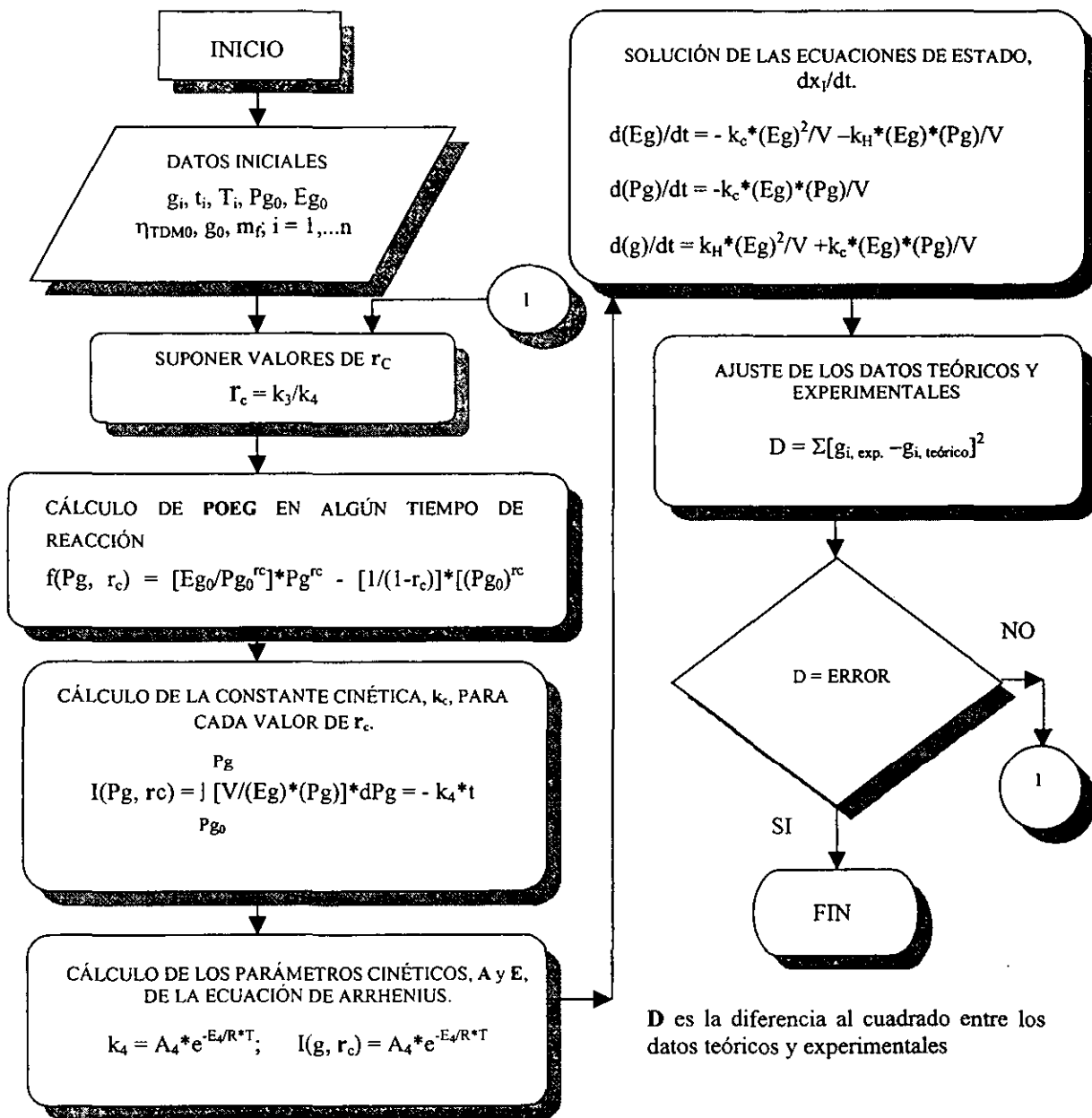


Figura IV.2. Cálculo de las constantes cinéticas de las reacciones principales, 3-5, de copolitransesterificación.

4.3. Simulación de los reactores de transesterificación, pre-copolitransesterificación y copolitransesterificación

La simulación de un reactor consiste en desarrollar un modelo que represente el comportamiento dinámico de este. El modelo matemático puede ser el resultado de un

análisis riguroso del sistema dinámico o un conjunto de ecuaciones diferenciales, y para evaluarlo se compara su respuesta con la del reactor químico real. La simulación nos ahorra los cálculos arduos con la ayuda de una computadora y nos permite dedicar más tiempo a hacer las suposiciones más importantes del modelo. La simulación de los reactores de transesterificación y pre-copolitransesterificación se hizo usando: 1. Los parámetros cinéticos de las *reacciones 1, 2, 3 y 4* determinados en el presente trabajo de investigación, 2. Un perfil lineal de temperatura, el cual se supone y 3. Un método de cálculo en Mathcad Plus 6.0, el cual se presenta en el *apéndice "F"*.

La simulación del reactor de copolitransesterificación se hizo tomando en cuenta, además de las *reacciones principales 3-5*, las reacciones secundarias que ocurren en el proceso de copolitransesterificación. Los parámetros cinéticos de las *reacciones principales 3 y 5* que se usaron en la simulación fueron aquellos obtenidos en la reacción de pre-copolitransesterificación. Los parámetros cinéticos de las *reacciones secundarias 6-13* se obtuvieron de varios artículos de circulación internacional relacionados con la producción de poliéster (PTE). Las condiciones a las cuales se hizo la simulación del reactor de copolitransesterificación fueron las siguientes: 1. Se utilizaron aquellos parámetros cinéticos de las *reacciones secundarias 6-13* que más coincidían con los reportados por varios investigadores, 2. Se usó el perfil óptimo de temperatura que minimiza a las reacciones secundarias y 3. Se usó, también, un método de cálculo en Mathcad Plus 6.0, el cual se presenta en el *apéndice "F"*. En la *Figura IV.3* se muestra esquemáticamente la simulación de los reactores de transesterificación, pre-copolitransesterificación y copolitransesterificación.

La simulación así como la optimización del reactor de copolitransesterificación se hizo considerando un sistema cerrado, en donde hay una acumulación de subproductos, principalmente A, G y W, que ocasionan la reversibilidad de la reacción, y considerando un sistema abierto (como debe hacerse para alcanzar un peso molecular más alto), en donde los subproductos antes mencionados salen del reactor inmediatamente después de que se forman. El sistema de ecuaciones de estado suponiendo un sistema cerrado está mostrado en la *Tabla V.1* y aquel suponiendo un sistema abierto se obtiene de este eliminando sólo los términos que contienen las constantes de equilibrio.

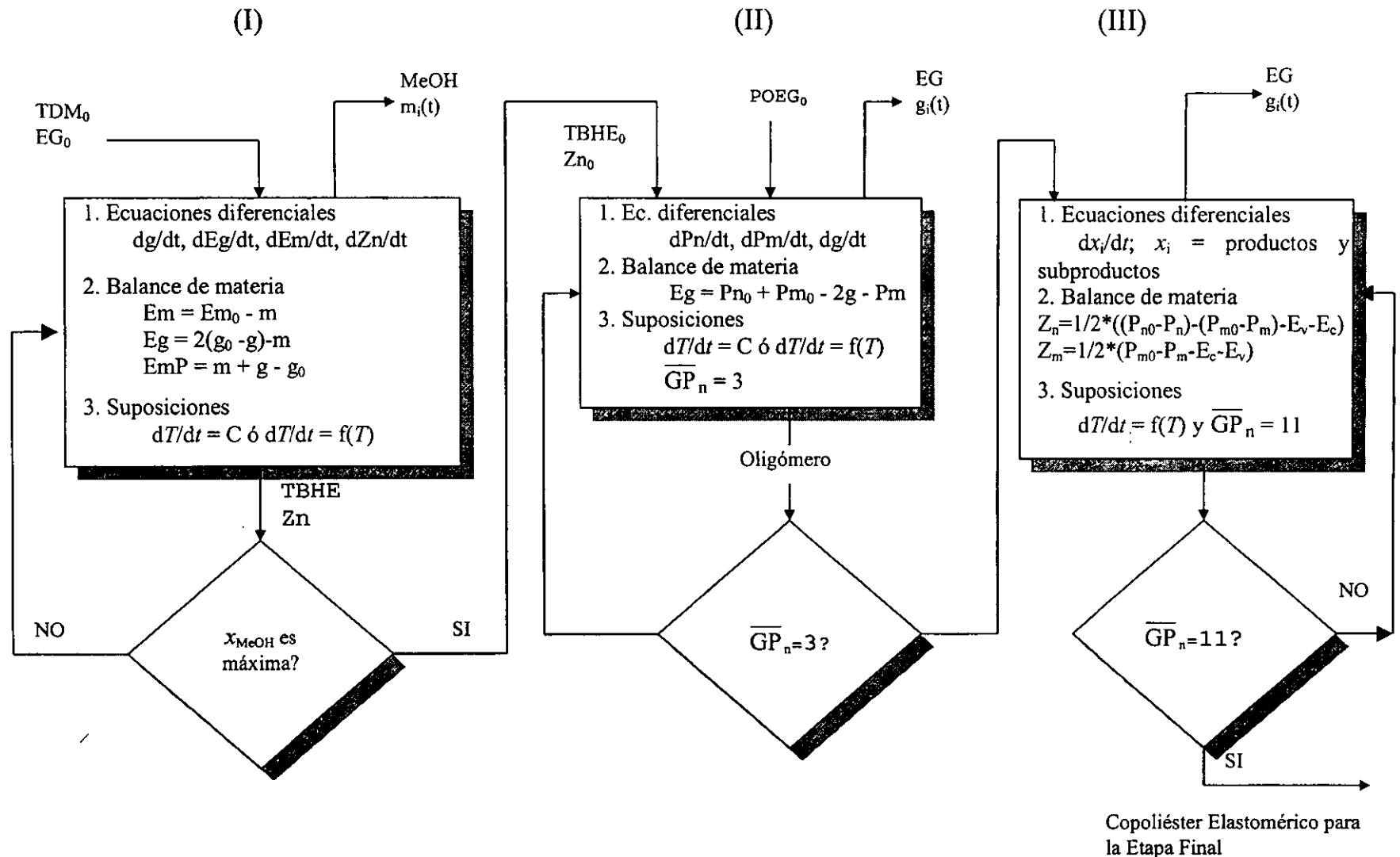


Figura IV.3. Simulación del reactor de transesterificación (I), pre-copolitransesterificación (II) y copolitransesterificación (III)

4.4. Optimización del reactor de copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)).

4.4.1. Introducción

La optimización de un reactor significa alcanzar un valor extremo, mínimo o máximo, en la producción de químicos y es de considerable importancia en la actividad económica, ya que la cantidad que es optimizada tiene relación estrecha con la economía de la planta. Esto significa que la unidad de la planta deberá ser diseñada de tal forma que la cantidad deseada de producto se obtenga con los costos más bajos de manufactura. Aunque el reactor químico es sólo una pequeña parte del equipo total de una unidad de manufactura, el reactor afecta considerablemente la economía global de la planta.

4.4.1.1. Procedimiento del problema de optimización.

1. Determinación del objeto de la optimización y definición del criterio de optimización, por ejemplo, el beneficio máximo o mínimo del tiempo de residencia del reactor. El objeto de la optimización ha sido traducido en alguna función matemática (función objetivo).
2. Desarrollo del modelo matemático del proceso: la determinación de la función objetivo y su correlación con las variables de optimización.
3. Selección y determinación de las variables de optimización y sus restricciones, por ejemplo, la temperatura de reacción como variable junto con un valor máximo permisible de esta como su restricción.
4. Selección de una estrategia de búsqueda efectiva para el cálculo del punto máximo o mínimo de la función objetivo, seguida por la ejecución de los cálculos.
5. Interpretación de los resultados y su traducción al diseño y operación.

Los tres primeros pasos son propios del área de ingeniería de reactores. La selección de una técnica de búsqueda y los cálculos correspondientes es una labor puramente matemática. El ingeniero de reactores juzga y evalúa los resultados y los traduce en información útil de diseño y operación.

4.4.1.2. Variables de optimización. Todas las variables que influyen en el diseño y operación de un reactor químico pueden ser seleccionadas como variables de optimización.

Las variables de diseño y operación son: El tipo de reactor, el volumen del reactor (el volumen del reactor es determinado por su longitud y su diámetro), el número de tanques en cascada, la distribución de catalizador en las camas catalíticas, el área de intercambio de calor, la presión del reactor, la distribución de la alimentación, la recirculación de reactantes no convertidos o de productos intermedios, la concentración de reactantes, la relación ó exceso de la concentración de reactantes, la temperatura inicial del reactor, la temperatura media de enfriamiento/calentamiento, el perfil de temperatura etc. Todas estas variables están sujetas a restricciones tales como la temperatura y presión permisibles las cuales dependen, principalmente, de los materiales de construcción usados y del sistema de suministro y remoción de calor.

La experiencia ha mostrado que muchas de las variables mencionadas son de menor importancia. El ingeniero de diseño ó el operador de la planta tiene que seleccionar las variables más importantes; por ejemplo, en un reactor con sistema de enfriamiento, el espacio, la distancia, el diámetro, el número y la longitud de los tubos pueden ser seleccionadas como variables, porque influyen en los costos de construcción del reactor.

Hinger y Blenke mostraron que la temperatura del reactor (frecuentemente también la presión) es la variable de optimización más útil, y que, la composición y la velocidad de alimentación son sólo de importancia secundaria, y que, los factores de geometría tales como el diámetro y longitud de los tubos, el diámetro y el área superficial interna de la partícula del catalizador son sólo variables de tercer nivel. En el presente estudio se selecciona la temperatura como la variable de optimización a usar (Ref. 38).

4.4.2. Algoritmo matemático del problema de optimización.

En esta parte del proyecto ha sido desarrollado un algoritmo matemático para la optimización del reactor de copoli (tereftalato de etileno-polioxietileno), este está basado en una serie de ecuaciones de variables de estado y adjuntas que a continuación se describen.

4.4.2.1. Ecuaciones de variables de estado y control.

En los problemas de control, el estado de un sistema (dinámico, eléctrico, químico, etc.) esta representado por n variables de estado o dependientes $x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)$ que

satisfacen a n ecuaciones diferenciales de primer orden o ecuaciones de estado, estas ecuaciones de estado se describen de la siguiente forma (Ref. 38, 39, 40):

$$dx_i/dt = \dot{x}_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n; u_1, u_2, \dots, u_m), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Donde: t es una variable independiente y $u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t)$ son las variables de control o independientes

En el caso de los reactores de polimerización, las variables de estado podrían ser la concentración de monómeros sin reaccionar, los momentos de la distribución de pesos moleculares (DPM), la concentración de subproductos indeseados, etc., mientras que las variables de control podrían ser los perfiles de temperatura o presión. Las condiciones iniciales de las variables de estado son usualmente conocidas (valores de la alimentación) y pueden ser escritas como:

$$x_i(t = 0) = x_{i,0}; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

4.4.2.2. Principio máximo de Pontryagin.

Un método general de optimización de procesos es la teoría matemática desarrollada por Pontryagin (Ref. 41). Esta toma en cuenta restricciones y la posibilidad de que el óptimo se encuentre en un extremo de la región permitida de los parámetros. Si el proceso se define por n parámetros, el estado del proceso se define por un punto en un espacio n -dimensional. La evolución del proceso se determina por la ecuación diferencial:

$$\begin{aligned} dx_i/dt &= g_i(\bar{x}, \bar{u}), & u &= \text{vector control} & i &= 1, 2, \dots, n \\ \bar{x}(\tau) &= x_{i,0} & \tau_0 &\leq \tau \leq \tau_e \end{aligned}$$

4.4.2.3. Ecuaciones de variables adjuntas.

4.4.2.3.1. Funcion Hamiltonian. La solución del problema de optimización se facilita definiendo una función Hamiltonian, H , (Ref. 25, 38) que tiene la siguiente forma general:

$$H = F(x, u) + \sum_i^n \lambda_i f_i(x, u) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

El Hamiltonian, H , está en función de las variables adjuntas $\lambda_i(t)$, $i = 1, 2, \dots, n$. Las variables adjuntas están definidas por las siguientes ecuaciones diferenciales.

$$d\lambda_i/dt = -dH/dx_i \quad (3)$$

En varios problemas de interés ingenieril, las variables de control son restricciones de la siguiente forma:

$$u_{i*} \leq u_i(t) \leq u_i^* \quad i = 1, 2, \dots, m$$

Donde u_{i*} y u_i^* son los valores extremos inferior y superior. Un buen ejemplo es la restricción usada en la polimerización del nylon-6, $220^\circ\text{C} \leq T(t) \leq 280^\circ\text{C}$. En donde el extremo más bajo representa el punto de fusión del nylon-6 (y es usado para asegurar la polimerización en una sola fase) y el valor más alto representa el punto de fusión del monómero, ϵ -caprolactama, a presión atmosférica (y es usado para reducir los costos de condensación y reciclado del monómero vaporizado). En tales problemas de optimización restringidos, las condiciones necesarias (ver *apéndice "C"*) para la minimización de la función objetivo son ligeramente diferentes y son dadas por:

$$dH/du_i = 0 \quad \text{sí } u_{i*} < u_i(t) < u_i^* \quad (\text{porción no restringida}) \quad (4a)$$

$$dH/du_i < 0 \quad \text{sí } u_i(t) = u_i^* \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (4b)$$

$$dH/du_i > 0 \quad \text{sí } u_i(t) = u_{i*} \quad (4c)$$

La función Hamiltonian para la optimización del reactor de copoliéster elastomérico, para el caso específico que nos ocupa en este trabajo, quedaría de la siguiente forma:

$$H = C_1/\overline{GP}_{n,d} * [\overline{GP}_n - \overline{GP}_{n,d}]^2 + C_2 * [(Ec)^2 + (Ev)^2 + (Edt)^2] + \lambda_1 * [d(P_n)/dt] + \lambda_2 * [d(P_m)/dt] + \lambda_3 * [d(Ec)/dt] + \lambda_4 * [d(Ev)/dt] + \lambda_5 * [d(Edt)/dt] \quad (5)$$

Las variables adjuntas λ_1 a λ_5 pueden ser determinadas mediante las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-d\lambda_1/dt = dH/d(P_n) \quad (6a)$$

$$-d\lambda_2/dt = dH/d(P_m) \quad (6b)$$

$$-d\lambda_3/dt = dH/d(E_c) \tag{6c}$$

$$-d\lambda_4/dt = dH/d(E_v) \tag{6d}$$

$$-d\lambda_5/dt = dH/d(Edt) \tag{6e}$$

Las expresiones matemáticas de las ecuaciones diferenciales de las variables adjuntas, las cuales son parecidas a los multiplicadores de Lagrange, se muestran en seguida en la *Tabla IV.3*, para un sistema cerrado. Estas son resueltas numéricamente por el método de Runge-Kutta de cuarto orden (Ref. 42). Las ecuaciones diferenciales para un sistema abierto son las mismas sólo que en este caso se eliminan los términos que contienen las constantes de equilibrio.

Tabla IV.3. Ecuaciones diferenciales de variables adjuntas.

$$-d\lambda_1/dt = \partial H/\partial [P_n] = C_1/GP_{n,d}[-2 \cdot (P_{n,0} + P_{m,0})^2/(P_n + P_m)^3 + 2GP_{n,d} \{ (P_{n,0} + P_{m,0})/(P_n + P_m)^2 \}] + \lambda_1[-4k_3(P_n)/V - 4k_3(G)/K_3V - k_4(P_m)/V - k_5 - 2k_6(G)/V - 4k_7(P_n)/V - k_8(W)/K_8V - k_9(E_c)/V - k_9(W)/K_9V - k_{12}(E_v)/V] + \lambda_2[-k_4 \cdot (P_m)/V] + \lambda_3[k_5 + 2 \cdot k_6 \cdot (G)/V + 2 \cdot k_7 \cdot (P_n)/V + k_8(W)/K_8V - k_9(E_c)/V - k_9(W)/K_9V - k_{10}/2] + \lambda_4[-k_{10}/2 - k_{12}(E_v)/V] + \lambda_5[2k_6(G)/V + 2k_7(P_n)/V]..... \tag{7}$$

$$-d\lambda_2/dt = \partial H/\partial [P_m] = C_1/GP_{n,d}[-2 \cdot (P_{n,0} + P_{m,0})^2/(P_n + P_m)^3 + 2GP_{n,d} \{ (P_{n,0} + P_{m,0})/(P_n + P_m)^2 \}] + \lambda_1[-4 \cdot k_3(G)/VK_3 - k_4(P_n)/V - 2 \cdot k_4(G)/VK_4] + \lambda_2[-k_4(P_n)/V - 2 \cdot k_4(G)/VK_4] + \lambda_3[-k_9 \cdot (W)/VK_9 + k_{10}/2 - k_{11}/2] + \lambda_4[k_{10}/2 - k_{11}/2]..... \tag{8}$$

$$-d\lambda_3/dt = \partial H/\partial [E_c] = 2C_2[E_c] + \lambda_1[-4k_3(G)/K_3V - 2 \cdot k_4 \cdot (G)/VK_4 + 2k_8(G)/V - k_9(P_n)/V - k_9(W)/K_9V] + \lambda_2[-2 \cdot k_4(G)/VK_4] + \lambda_3[-2k_8(G)/V - k_9(P_n)/V - k_9(W)/K_9V - k_{10}/2 - k_{11}/2] + \lambda_4[-k_{10}/2 - k_{11}/2]..... \tag{9}$$

$$-d\lambda_4/dt = \partial H/\partial [E_v] = 2C_2[E_c] + \lambda_1[-4k_3(G)/K_3V - 2 \cdot k_4(G)/VK_4 - k_9(W)/K_9V - k_{12}(P_n)/V] + \lambda_2[-2 \cdot k_4(G)/VK_4] + \lambda_3[-k_9(W)/K_9V - k_{10}/2 - k_{11}/2] + \lambda_4[-k_{10}/2 - k_{11}/2 - k_{12}(P_n)/V]..... \tag{10}$$

$$-d\lambda_5/dt = \partial H/\partial [Edt] = 2C_2[E_c]..... \tag{11}$$

4.4.2.4. Función objetivo.

El ingeniero de diseño generalmente se interesa en seleccionar las variables de control de tal modo que alguna función de las variables de estado, llamada función objetivo, *I*, sea minimizada (Ref. 25, 37, 38, 39, 40, 41). Una forma muy general de esta función objetivo es:

$$I = G(x_1, x_2, \dots, x_n)_{t_f} + \int_0^{t_f} F(x_1, x_2, \dots, x_n, u_1, u_2, \dots, u_m) dt \quad (12)$$

De la ecuación 12, t_f es el tiempo de residencia. Un ejemplo típico de una función objetivo relevante para reactores de polimerización de crecimiento por paso es:

$$I = C_1 [P_1] (t = t_f) + C_2 [\overline{GP}_n(t = t_f) - \overline{GP}_{n,d}]^2 \quad (13)$$

Esta ecuación podría minimizar el valor final de la concentración, $[P_1](t = t_f)$, de los monómeros sin reaccionar (reduciendo los costos de separación al final de la reacción) y, simultáneamente, alcanzar el promedio en peso de cadenas largas, $\overline{GP}_n(t = t_f)$, tan cercano como sea posible al valor deseado, $\overline{GP}_{n,d}$. Estos dos requerimientos son dados por los factores de peso relativos C_1 y C_2 respectivamente. La concentración del monómero, $[P_1]$, y el promedio en peso de cadenas largas, \overline{GP}_n , no son independientes y no pueden ser seleccionadas como variables de estado simultáneamente. Mientras que para esquemas de polimerización de crecimiento por paso más complejos, como por ejemplo para el nylon-6 o el PTE, esta restricción no está presente y la ecuación 13 es entonces una función objetivo perfectamente válida (ver apéndice "C").

Otra función relevante para la optimización del reactor de polimerización podría ser:

$$I = \int_0^t (GP_n - GP_{nd})^2 dt \quad (14)$$

La función objetivo propuesta para optimizar el reactor de copolitransesterificación está basada de la función objetivo, I , que abajo se muestra. Esta función objetivo fue utilizada por los investigadores Anil Kumar, Satyan N. Sharma y Santosh K. Gupta, para la optimización de reactores de poliéster, TPE (Ref. 37).

$$\text{Min } (I) = C_3 \cdot |(E_{DT}) - D^X| + \int_0^{t_f} \left[\frac{C_1}{GP_{nd}} \cdot (GP_n - GP_{nd})^2 + C_2 \cdot [(E_c)^2 + (E_v)^2] \right] dt \quad (15)$$

La forma de la función objetivo I , ecuación 15, permite que se alcance el peso molecular promedio en número deseado en el tiempo más corto y minimiza la formación de subproductos indeseables en el copolímero final.

Para la producción del copoliéster elastomérico copoli-(tereftalato de (etileno-polioxietileno)), no es necesario que el producto final contenga cantidades pequeñas de dietilenglicol, ya que, el polioxietilenglicol usado le proporciona la capacidad de coloración requerida. Por lo tanto, el término fuera de la integral de la ecuación 15 se descarta y la cantidad Edt se incluye en el segundo término dentro de la integral. La función objetivo, I , que será usada para optimizar el reactor de copolitransesterificación adquiere la siguiente forma:

$$\text{Min}(I) = \int_0^{t_f} \left[\frac{C_1}{GP_n} \cdot (\overline{GP}_n - \overline{GP}_{n,d})^2 + C_2 \cdot [(Ec)^2 + (Ev)^2 + (Edt)^2] \right] dt \quad (16)$$

Donde Edt es la suma de los equivalentes de dietilenglicol y equivalentes de grupos terminales tereftalato de dietilenglicol.

4.4.2.5. Técnica de búsqueda numérica.

Con una técnica de búsqueda numérica se encuentra el extremo de una función objetivo por aproximaciones sucesivas. Si se supone que el valor de la función se acerca al extremo mínimo con un incremento negativo en la temperatura $T(t)$, el mejor modo de alcanzar el valor mejorado de $T(t)_{nueva}$ es mediante un procedimiento de búsqueda de paso descendente (método de iteración del vector control), usando la ecuación 17 mostrada más adelante. En la Figura IV.5 se muestra geoméricamente la ruta de búsqueda del paso descendente, para encontrar el mínimo de la función (Ref. 25, 37, 38, 40).

$$T(t)_{nueva} = T(t) - \alpha_T dH/dT \quad (17)$$

El valor inicial del factor de amortiguamiento, α_T , que nos conduce al valor óptimo de la variable de control y como consecuencia nos conduce a un valor mínimo de la función objetivo, se selecciona del siguiente modo: Se fija arbitrariamente un valor de α_T y se calcula la función objetivo, si el valor de la función objetivo aumenta entonces se reduce α_T a la mitad de su valor anterior y si este disminuye entonces se incrementa α_T al doble de su valor anterior. Al graficar los valores de I con respecto a α_T vamos a encontrar un mínimo en la curva, el valor de α_T que da este mínimo es el que se elige para la optimización de la función objetivo. El procedimiento para encontrar $\alpha_{T,OPTIMA}$ se describe en la *Figura IV.7*. En la *Tabla IV.4* se muestra la expresión matemática del vector control, dH/dT , (*ecuación 18*), para la optimización del reactor de copolitransesterificación considerando que la reversibilidad de la reacción ocurre (sistema cerrado). Para el caso en que la reversibilidad no se toma en cuenta (sistema abierto) basta con eliminar los términos que contienen la expresión de DK_i para tener el nuevo vector control dH/dT .

Tabla IV.4. Expresión matemática del vector control, dH/dT

$$\begin{aligned}
 dH/dT = & -2\lambda_1 \cdot (P_n)^2 \cdot [(V \cdot E_3/RT^2) \cdot k_3 - k_3 \cdot (DV)]/V^2 + 8\lambda_1 \cdot (Z_n) \cdot (G) \cdot DK_3 - (P_n) \cdot (P_m) \cdot [(V \cdot E_4/RT^2) \cdot k_4 \\
 & - k_4 \cdot (DV)] \cdot (\lambda_1 + \lambda_2)/V^2 + (Z_m) \cdot (G) \cdot DK_4 \cdot (4\lambda_1 + 4\lambda_2) - (P_n) \cdot [(E_5/RT^2) \cdot k_5] \cdot (\lambda_1 - \lambda_3) - \\
 & 2(P_n) \cdot (G) \cdot [(V \cdot E_6/RT^2) \cdot k_6 - k_6 \cdot (DV)] \cdot (\lambda_1 - \lambda_3 - \lambda_5)/V^2 - (P_n)^2 \cdot [(V \cdot E_7/RT^2) \cdot k_7 - \\
 & k_7 \cdot (DV)] \cdot (2\lambda_1 - \lambda_3 - \lambda_5)/V^2 - 2(E_c) \cdot (G) \cdot [(V \cdot E_8/RT^2) \cdot k_8 - k_8 \cdot (DV)] \cdot (-\lambda_1 + \lambda_3)/V^2 + \\
 & (P_n) \cdot (W) \cdot DK_8 \cdot (-\lambda_1 + \lambda_3) - (E_c) \cdot (P_n) \cdot [(V \cdot E_9/RT^2) \cdot k_9 - k_9 \cdot (DV)] \cdot (\lambda_1 + \lambda_3)/V^2 + \\
 & (Z_n) \cdot (W) \cdot DK_9 \cdot (2\lambda_1 + 2\lambda_3) - (P_n) \cdot (E_v) \cdot [(V \cdot E_{12}/RT^2) \cdot k_{12} - k_{12} \cdot (DV)] \cdot (\lambda_1 + \lambda_4)/V^2 + \\
 & (Z_n) \cdot [(E_{10}/RT^2) \cdot k_{10}] \cdot (\lambda_3 + \lambda_4) + (Z_m) \cdot [(E_{11}/RT^2) \cdot k_{11}] \cdot (\lambda_3 + \lambda_4) \dots \dots \dots (18)
 \end{aligned}$$

$$DV = 0.2681 \times 10^{-3}(TDM_0) + 0.08484 \times 10^{-3}(EG_0) + 1.38488 \times 10^{-3}(POEG_0) - 0.08484 \times 10^{-3}(G) - 0.00138 \times 10^{-3}(W)$$

$$DK_i = \{[(K_i \cdot V \cdot E/RT^2) \cdot k_i - k_i \cdot \{K_i \cdot DV + (V \cdot \Delta H_i/RT^2) \cdot K_i\}]\}$$

En donde: V es el volumen de mezcla reactiva en función de la temperatura, DV es la derivada del volumen con respecto a la temperatura, DK_i es la derivada $d(k_i/K_i \cdot V)/dT$, K_i es la constante de equilibrio y ΔH_i es la entalpía.

i	$K_i =$	$\Delta H_i =$
3	K_9 / K_8	3456
8	$e^{(-19.21/R + 9122/R \cdot T)}$	9122
9	$e^{(-10.81/R + 5666/R \cdot T)}$	5666
	$K_4 = K_3$	$\Delta H_4 = \Delta H_3$

Para alcanzar el valor óptimo de la variable de control que minimice la función objetivo, es importante aplicar un procedimiento de búsqueda que sea eficiente como el que se describe a continuación:

Procedimiento de Búsqueda Numérica

1. Suponer un perfil inicial de temperatura, $T(t)$, $t_0 \leq t \leq t_f$
2. Integrar las ecuaciones de variables de estado, dx_i/dt , usando el perfil de temperaturas inicial, $T(t)$, para encontrar el valor de las variables de estado, $x_i(t)$, en algún tiempo fijado, t .
3. Calcular la función objetivo, $I(u(t))$.
4. Integrar las ecuaciones de variables adjuntas, $d\lambda_i/dt$, de t_f a t_0 , usando los valores de g , $T(t)$ and $x_i(t)$, y las condiciones frontera para t_f , $\lambda_i(t_f)$.
5. Calcular dH/dT en función de las variables de estado, $x_i(t)$, y adjuntas, $\lambda_i(t)$.
6. Computar un nuevo perfil de temperaturas a través de la siguiente ecuación: $T(t)_{nueva} = T(t) - \alpha_T \cdot dH/dT$.
7. Repetir los *pasos* 2 a 6 hasta que se alcanza el valor mínimo de $I(u(t))$.

Cálculo de α :

- a). Si $I(u(t))^{nuevo} < I(u(t))^{viejo}$, disminuir el valor de α y regresar al *paso* 2.
- b). Si $I(u(t))^{nuevo} > I(u(t))^{viejo}$, suponer un nuevo perfil de temperatura.
- c). Hacer esto hasta que la función $I(\alpha)$ sea concava hacia arriba.
- d). Ajustar la función $I(\alpha)$ a una ecuación cuadrática y obtener el valor óptimo de α y regresar al *paso* 2.

El escalar α_T , es seleccionado de tal modo que la función objetivo computada con $T(t)_{nueva}$ sea mínima.

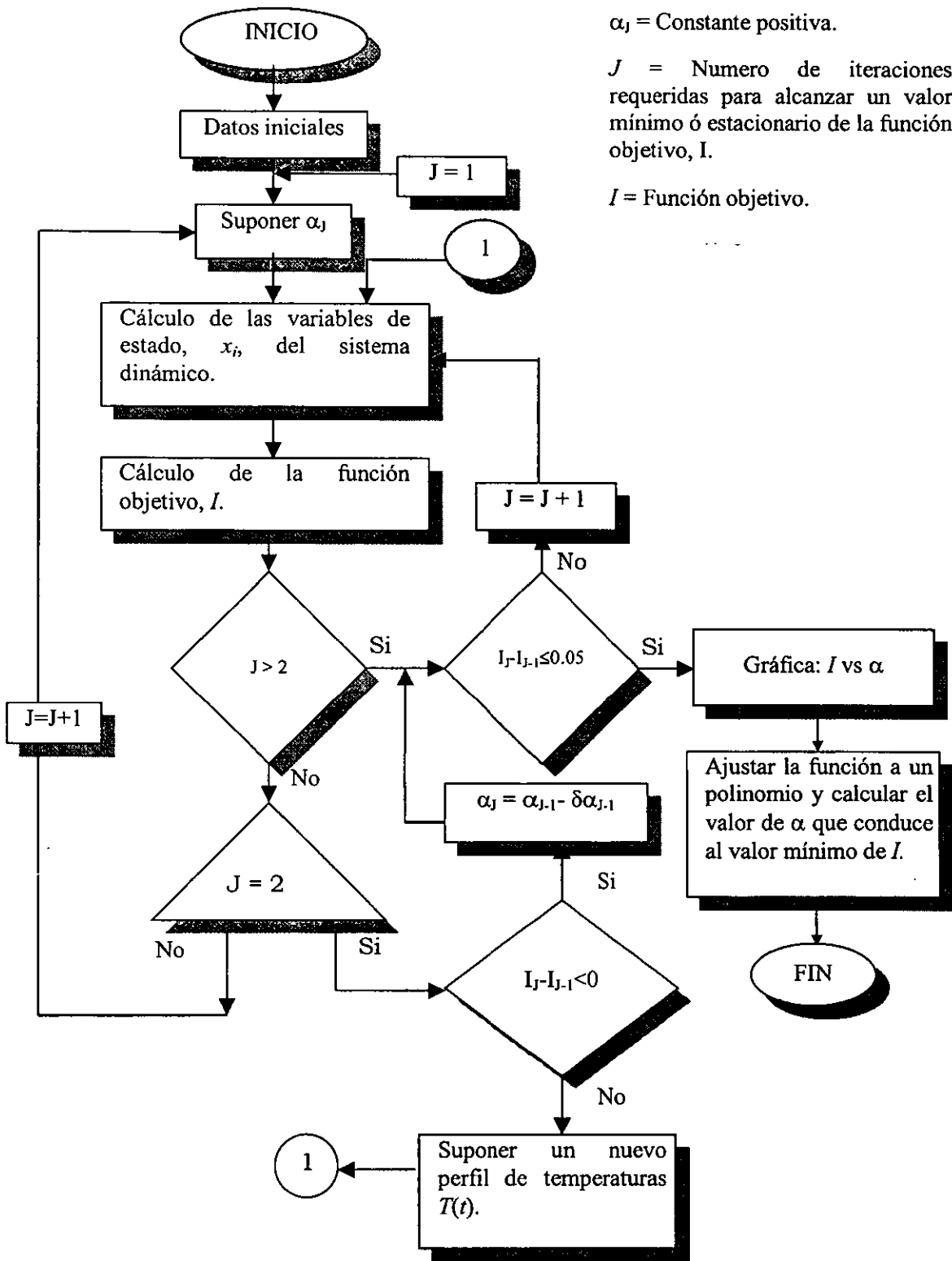


Figura IV.4. Diagrama de flujo computacional para encontrar el valor óptimo de α que conduce al valor mínimo de la función objetivo, I .

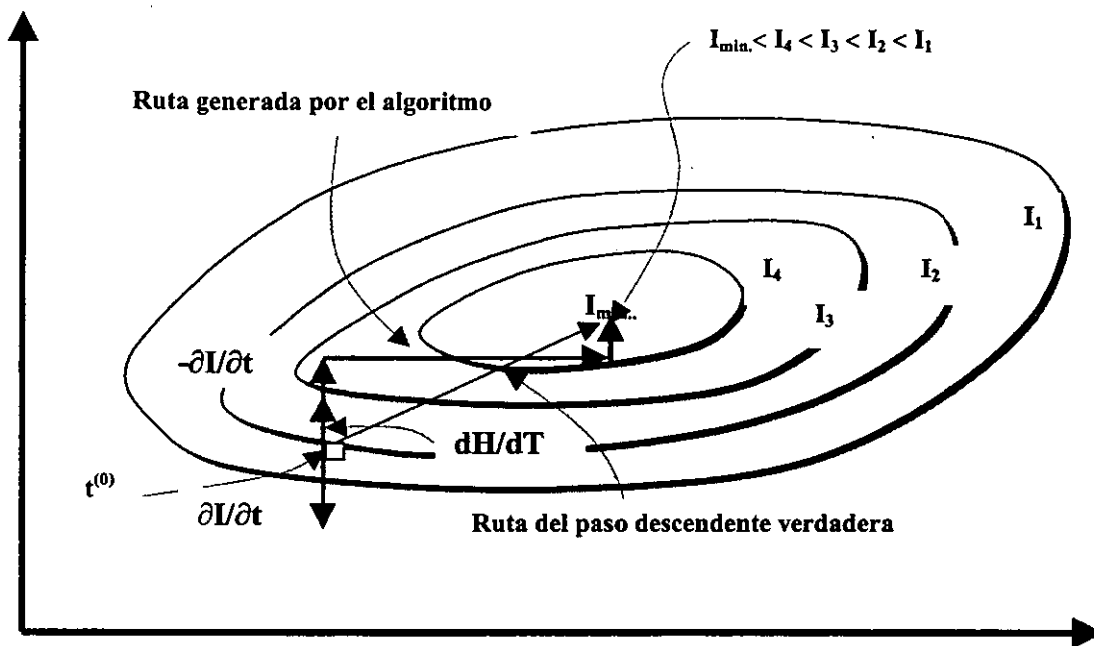


Figura IV.5. Ruta del paso descendente para encontrar el valor mínimo de la función objetivo.

4.4.2.6. Programa que usa el Mathcad Plus 6.0 de Mathsoft Inc., para la optimización del reactor de copolitransesterificación.

Para la optimización del reactor de copolitransesterificación (ver *apéndice "F"*) se usó un programa en el software Mathcad Plus 6.0. La temperatura fue seleccionada como la variable de control que optimiza el reactor de copolitransesterificación. Antes de resolver el problema de optimización es importante definir cuidadosamente una función objetivo, la cual influye significativamente en los resultados finales. Se usaron dos factores de peso o ponderación, C_1 y C_2 , en la función objetivo, los cuales conducen a un valor mínimo de I . Los valores de estos factores fueron seleccionados arbitrariamente.

El programa que usa el Mathcad Plus 6.0 hace lo siguiente: 1. Integra numéricamente las ecuaciones de estado (dx_i/dt) usando un perfil inicial, supuesto, de temperatura, 2. Calcula el valor de la función objetivo I y lo compara con su valor anterior, 3. Integra numéricamente las ecuaciones de variables adjuntas ($d\lambda_i$) de t_f a t_0 , usando los valores de las variables de estado (x_i) obtenidos en el *paso 1*, 4. Calcula el vector control dH/dT , este está en función de x_i , λ_i y T y 5. Finalmente, determina un nuevo perfil de temperatura por un método de

iteración del vector control y se repiten los 5 pasos anteriores hasta que se alcanza el valor mínimo de I . Una condición necesaria del problema de optimización es que DH/dT sea igual a cero ($H = \text{constante}$). A continuación en la Figura IV.8 se ilustra el diagrama de flujo computacional para este problema de optimización.

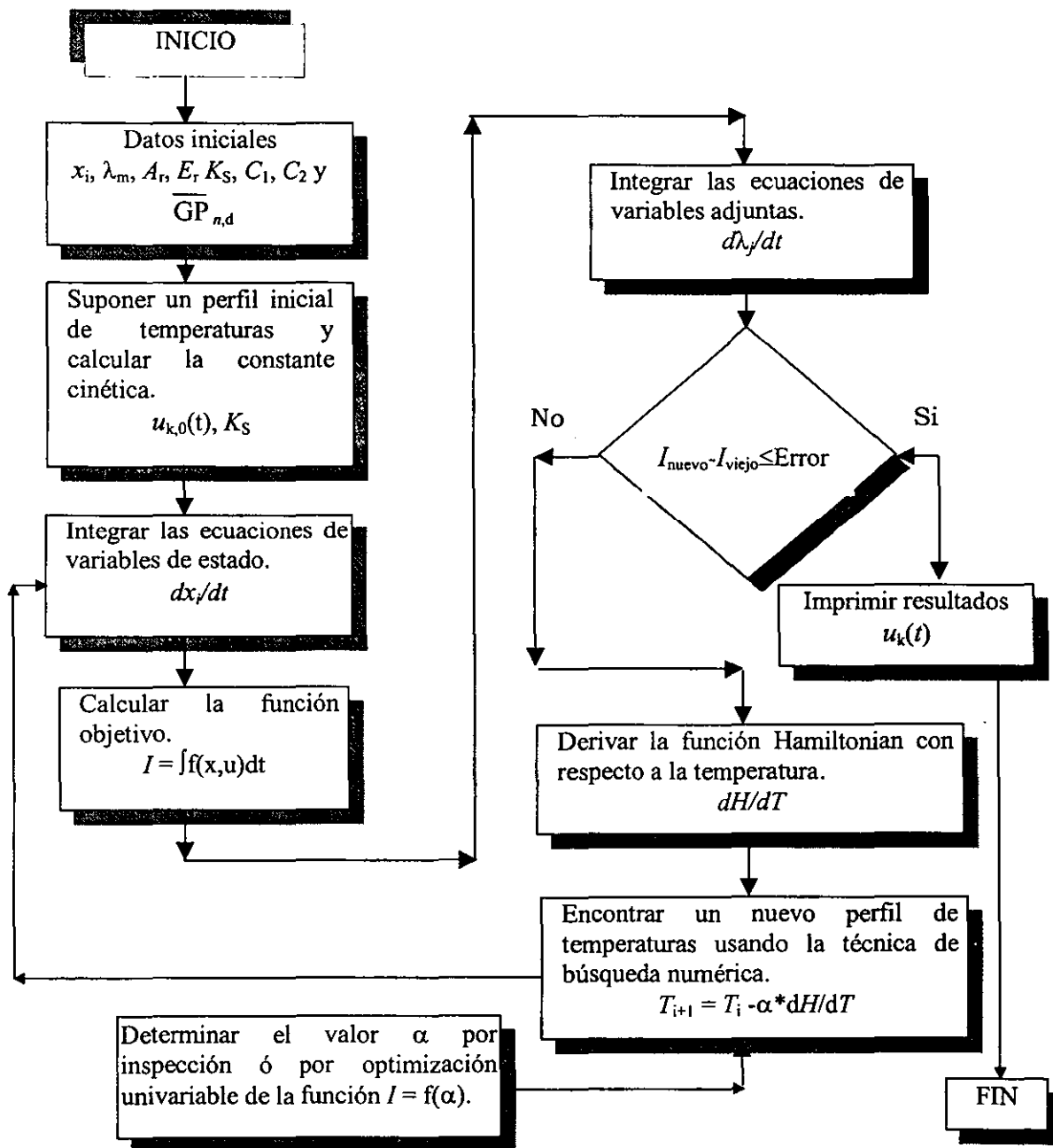


Figura IV.6. Diagrama de flujo computacional para la optimización del reactor de copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)).

CAPITULO V: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

5.1. RESULTADOS DEL ESTUDIO CINÉTICO

En esta parte del proyecto se reportan los resultados obtenidos del estudio cinético de ambas reacciones de transesterificación y copolitransesterificación respectivamente. La determinación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius, el factor de frecuencia de colisión, A , y la energía de activación, E , se hizo a partir de datos producidos experimentalmente, usando un tipo y una determinada concentración de catalizador (sal metálica) y un perfil lineal de temperaturas. La producción de datos experimentales se puede hacer de dos formas: 1. Cuantificando la cantidad de metanol destilado, el cual es un subproducto formado durante la reacción, a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, y 2. Cuantificando la cantidad de producto (TBHE) o la cantidad de etilenglicol (EG) que no ha reaccionado, también, a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. La primera fue usada en este estudio cinético. A y E fueron calculados por regresión múltiple usando la *ecuación 22* del *apéndice "A"*.

5.1.1. Reacción de transesterificación entre el TDM y EG

Para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación entre el TDM y EG se usaron los datos experimentales de metanol reportados en la *Tabla III.2* y en la *Figura III.2*. En la *Tabla V.2*, se reportan los valores de A y E calculados por regresión múltiple. Los datos experimentales de metanol fueron generados de la reacción entre TDM y EG que se llevó a cabo en el reactor (A1) de la *Figura III.1*, a presión atmosférica. El rendimiento de metanol fue alrededor de 90% en peso para este experimento. La cantidad de reactivos cargados al reactor (A1) y la cantidad de productos obtenidos de la reacción de transesterificación entre TDM y EG son mostrados a continuación en la *Tabla V.1*.

La concentración del catalizador (0.32 gramos, $1.45 \cdot 10^{-3}$ moles, de acetato de zinc/970 gramos de TDM) ha sido tomada como una constante. Aunque esta aumenta conforme se remueve el metanol del sistema, también, disminuye cuando la temperatura del sistema aumenta. El acetato de zinc fue considerado el catalizador más adecuado para la reacción de transesterificación, el cual es comúnmente usado en la industria del poliéster (PTE).

Tabla V.1. Reactivos y productos de la reacción de transesterificación

Reactivos			Productos			
	moles	Gramos		gramos	moles	equivalentes
TDM	5	970	MeOH	285.8	8.93	
EG	10	620	EG	102.3	1.65	
			TDM	103.7		1.07
			TBHE	987.0		7.77
			Z	111.3		0.58

5.1.1.1. Procedimiento numérico para el cálculo de A y E de la ecuación de Arrhenius.

Los parámetros cinéticos de las reacciones de intercambio de éster, *reacción 1*, y transesterificación, *reacción 2*, fueron determinados de la siguiente forma: 1). Se asignan a K valores arbitrarios que caen en el intervalo de 0.001 a 0.5, 2). Las constantes cinéticas k_1 y k_2 fueron calculadas usando los métodos diferencial e integral y 3). Una vez obtenidos los valores para k_1 y k_2 , se determinan la energía de activación, E , y el factor de frecuencia de colisión, A , para ambas reacciones. Estos valores son reportados en la *Tabla V.2* (a y b).

5.1.1.2. Discusión de resultados.

A continuación se reportan los siguientes resultados: 1. El ajuste de los datos teóricos y experimentales de metanol, *Figura V.2*, 2. El efecto de K en la producción de Eg y EmP, *Figuras V.3* y *V.4* y 3. El efecto de la temperatura en la producción de m y EmP, *Figuras V.5* y *V.6*.

Tabla V.2. Parámetros cinéticos A y E de las reacciones de intercambio de éster, *reacción 1*, y transesterificación, *reacción 2*

a). Método diferencial

K	A_1	E_1	A_2	E_2
0.001	9.6×10^{13}	27,500	1.92×10^{11}	27,500
0.01	5.49×10^{13}	27,000	1.1×10^{12}	27,000
0.0625	2.56×10^{12}	24,400	3.2×10^{11}	24,400
0.125	1.34×10^{11}	21,900	3.34×10^{10}	21,900
0.25	9.64×10^8	17,740	4.82×10^8	17,740
0.375	1.95×10^7	14,400	1.46×10^7	14,400
0.5	7.89×10^5	11,730	7.89×10^5	11,730

b). Método integral

K	A_1	E_1	A_2	E_2
0.001	5.3×10^{11}	22,766	1.07×10^9	22,766
0.01	1.38×10^{11}	21,675	2.75×10^9	21,675
0.0625	5.6×10^8	17,222	7.01×10^7	17,222
0.125	1.23×10^7	14,112	3.07×10^6	14,112
0.25	1.98×10^5	10,720	9.89×10^4	10,720
0.375	2.28×10^4	8,922	1.71×10^4	8,922
0.5	6.38×10^3	7,850	6.38×10^3	7,850

A [$\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{min.}$],

E [cal/mole].

Besnoin *et al.* (1989), Ravindranath and Mashelkar (1981) y algunos otros investigadores han reportado que las energías de activación E_1 y E_2 , para las constantes cinéticas de las reacciones 1 y 2, son las mismas (Ref. 15, 16). El modelo cinético usado en este trabajo confirma lo anterior. Los valores para E_1 y E_2 son mostrados en la *Tabla V.2*. El método diferencial fue aplicado y por observación de los valores obtenidos para k_1 y dm/dt como funciones de K se llega a la siguiente conclusión: 1). El valor de la constante cinética k_1 tiene un ligero incremento conforme K disminuye, es decir el error para cada valor de k_1 con

su valor promedio es pequeño y 2). El comportamiento de los datos de dm/dt con respecto a la función $1/f(m,K)$ fue similar para cada valor supuesto de K , es decir los valores obtenidos para k_1 a través de la ecuación 18 del apéndice "A" son casi los mismos para todas las K 's. Por lo tanto el método diferencial no condujo a la selección del valor de K .

Por otro lado, aplicando el método integral se observó lo siguiente: 1). El valor de la constante cinética k_1 tiene un incremento significativo conforme K disminuye y 2). Los valores numéricos de $H(m,K)$ como una función del tiempo tienen una tendencia definida conforme K se aproxima a cero, ver *Figura V.1*. Por lo tanto, usando el método integral y las consideraciones anteriores es posible definir un valor de K , el cual ajusta los datos experimentales de metanol. Los parámetros de la ecuación de Arrhenius, A y E , de la *Tabla V.2*, fueron calculados usando los datos numéricos generados a través del método integral y las ecuaciones 23 y 24 del apéndice "A".

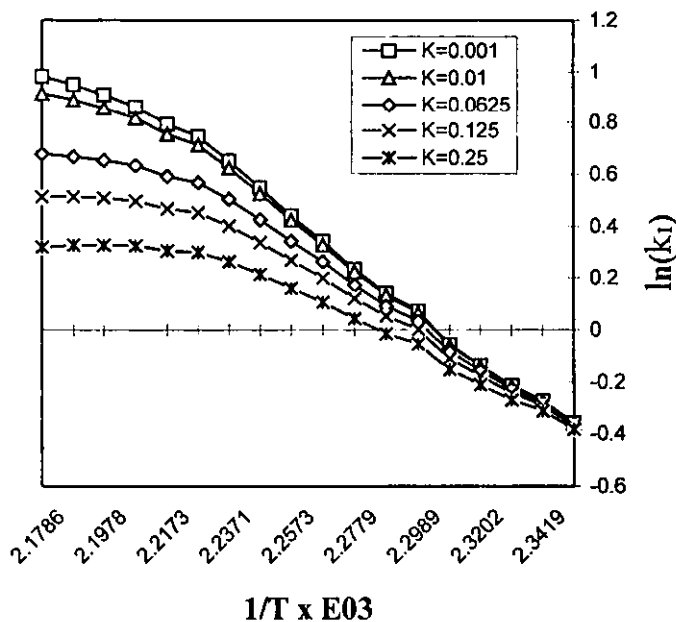


Figura V.1. Comportamiento de k_1 como una función de $1/T$

5.1.1.3. Efecto de K en el progreso de la reacción de transesterificación.

Las cantidades de m , E_g , y E_{mP} , generadas en función del tiempo y para cada valor dado de K , fueron calculadas por integración numérica simultánea de las ecuaciones diferenciales 3 a 5, estas son mostradas en las *Figuras V.2*, *V.3* y *V.4*. El método de Runge-

Kutta de cuarto orden fue usado en esta integración. Con la cantidad de g y la ecuación 12 del apéndice "A" se determinaron las cantidades de EmP como una función del tiempo.

En la Figura V.2, se hizo una comparación entre los datos de metanol calculados y experimentales con el fin de seleccionar la K que mejor ajusta los datos de metanol experimentales ($K = 0.0625$). En esta misma Figura V.2, se puede observar que el progreso de la reacción tiene un incremento de 8-10% conforme K disminuye. Después de las 3 hrs y 20 min de reacción, el rendimiento de metanol aumenta de 84.2 a 92.2% conforme K disminuye de 0.25 a 0.01.

Una vez que el valor de $K = 0.0625$ fue seleccionado, fue posible calcular a través de las ecuaciones 21 y 22, la energía de activación E_i y el factor de frecuencia de colisión A_i ($i = 1$ y 2) de la ecuación de Arrhenius. Se encontraron las siguientes dos expresiones matemáticas para k_1 y k_2 , en función de la temperatura.

$$\ln k_1 = - \frac{8,667}{T} + 20.143, \quad (1)$$

$$\ln k_2 = - \frac{8,667}{T} + 18.065. \quad (2)$$

La constante cinética, k_1 , fue calculada por medio de la ecuación 1. El valor de k_1 calculado concuerda con el valor de k_1 reportado por Ravindranath y Mashelkar (1981) (Figura 8.2, Cap. 8) (Ref. 15), el cual fue obtenido por mediciones directas, a las mismas condiciones de temperatura y concentración de catalizador (197 °C and $1 \cdot 10^{-3}$ mole/L). Este resultado confirma la eficiencia del presente modelo matemático. El modelo matemático presentado anteriormente es de gran valor general y puede ser aplicado a algunas otras condiciones experimentales particulares. El modelo estándar puede ser alimentado con datos experimentales colectados de diferentes reactores industriales, con el fin de estudiar las áreas de oportunidad para mejorar la calidad del proceso.

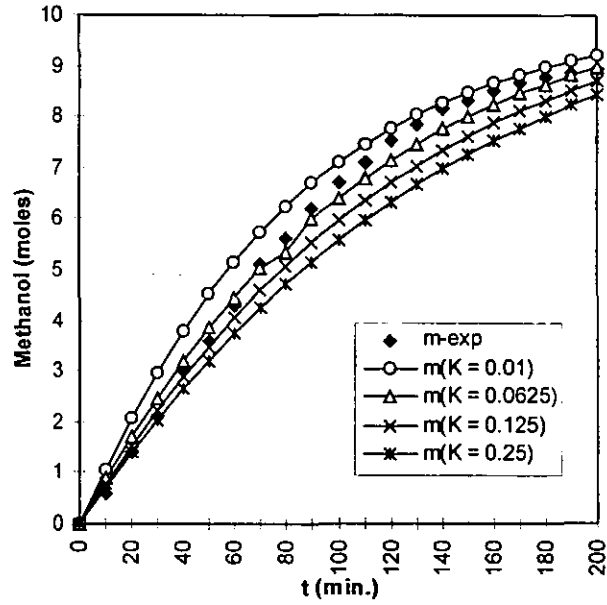


Figura V.2. Metanol calculado y experimental como una función del tiempo de reacción y K

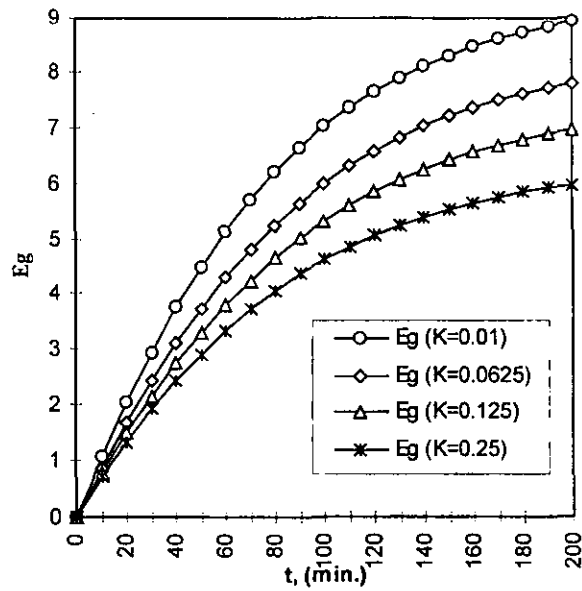


Figura V.3. Efecto de K en la producción de Eg

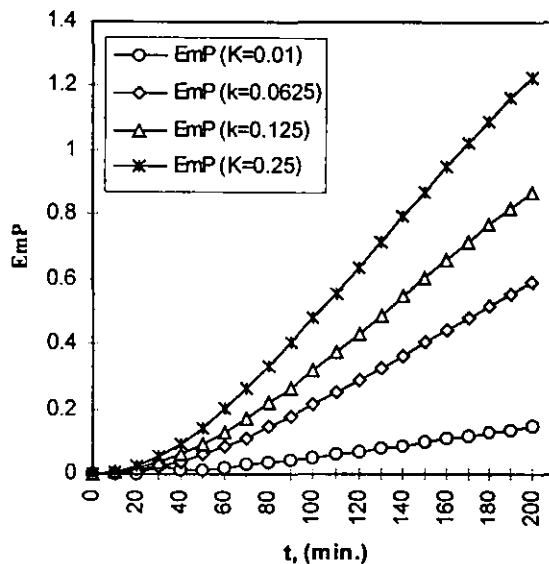


Figura V.4. Efecto de K en la producción de EmP

5.1.1.4. Efecto de la temperatura en el progreso de la reacción de transesterificación.

En un reactor de transesterificación se llevaron a cabo simultáneamente la reacción de monotransesterificación (intercambio de éster), entre el TDM y EG, y la reacción de transesterificación, entre el TDM, TMHE y TBHE. El metanol es generado, como un subproducto común, de ambas reacciones; el cual es removido, condensado y colectado para seguir el avance de la reacción. El rendimiento de metanol es una función directa de ambos, el tiempo y la velocidad de calentamiento, como se muestra en la *Figura V.5*. El rendimiento de metanol fue calculado de la solución numérica simultánea de las *ecuaciones 5 a 7* y usando velocidades de calentamiento de 12, 18, 24, 30 °C/hr. Las constantes cinéticas k_1 y k_2 fueron obtenidas de las *ecuaciones 25 y 26*.

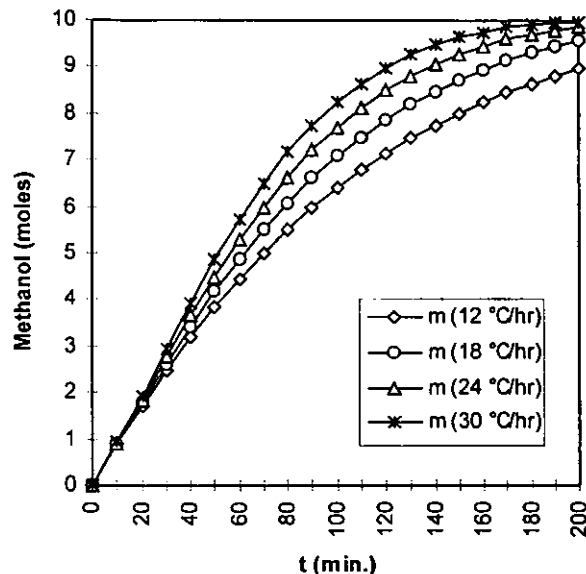


Figura V.5. Producción de metanol a diferentes velocidades de calentamiento

5.1.1.5. Importancia de la reacción de oligomerización en el proceso de transesterificación.

El rendimiento de EmP ó el grado de la reacción de oligomerización es una función directa de la temperatura e inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento, como se muestra en la *Figura V.6*. La cantidad de EmP producido fue obtenida, después de resolver las *ecuaciones 3 a 5*, de la *ecuación 12*. De una carga de 5 moles de TDM y una relación molar inicial $g/\eta_{DMT_0} = 2$, se obtiene un rendimiento de metanol del 90% en mol y una concentración de EmP de 0.6 equivalentes (12% de rendimiento). Aún a velocidades de calentamiento de 30 °C/hr, el rendimiento de EmP no es despreciable. De la *Figura V.6*, se puede ver claramente que conforme la velocidad de calentamiento se incrementa, el rendimiento disminuye. Los datos de EmP fueron obtenidos sólo a través del modelo matemático ya que no había alguna intención de hacerlo mediante mediciones directas. Una interpretación para estos resultados; es que a altas velocidades de calentamiento, la reacción de monotransesterificación (intercambio de éster) de TDM con EG se lleva a cabo en un periodo de tiempo pequeño y que no hay suficiente tiempo para llevar a algún grado significativo la reacción de transesterificación entre TDM, TMHE y TBHE. Sus consecuencias pueden ser evaluadas en un reactor de escala industrial, donde los perfiles de temperatura comúnmente

usados son alcanzados a través de velocidades de calentamiento mayores de 30°C/hr. La cantidad de etilenglicol arrastrado por el metanol generado de la reacción es directamente proporcional a la velocidad de calentamiento. En una instalación industrial, la relación g_0/η_{DMTO} cargada inicialmente al reactor debe ser >2 a fin de compensar el etilenglicol, g , que es colectado junto con el metanol, m , en el tanque graduado receptor de metanol.

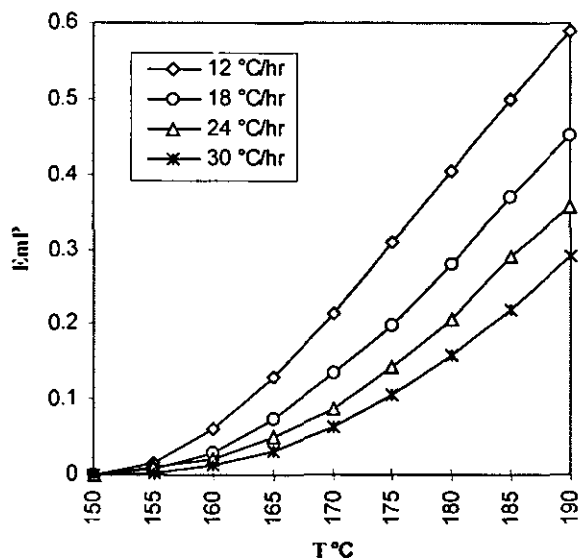


Figura V.6. Producción de oligómero, EmP, a diferentes velocidades de calentamiento

5.1.1.6. Conclusiones.

Un modelo matemático fue desarrollado para el cálculo simultáneo de las constantes cinéticas de las reacciones de monotransesterificación (intercambio de éster) y transesterificación entre TDM, EG, TMHE y TBHE. Se observó un cambio significativo del 8% en el rendimiento de metanol conforme K se incrementa de 0.01 a 0.25. La K que mejor ajusta los datos experimentales de metanol es igual a 0.0625 (este valor se aproxima al valor de 0.01 sugerido por Ravindranath y Mashelkar en 1982) (Ref. 17). Conforme se incrementa la velocidad de calentamiento, la producción de EmP disminuye. Aunque a escala de laboratorio se recomienda una velocidad de calentamiento de 24 °C/hr para la reacción de transesterificación, en la industria siempre se usan velocidades mayores que 30 °C/hr donde cantidades considerables de EG salen del reactor junto con el metanol generado de la reacción. Los presentes resultados fueron comparados a los obtenidos por Besnoin *et al.* (1989) (Ref.

16). Hay una conformidad de sus resultados y los nuestros con respecto al rendimiento de TBHE y EmP; aunque los resultados de rendimiento de metanol en función de K no concuerdan, ya que conforme K aumenta, para ellos el rendimiento de metanol aumenta y para nosotros disminuye. Estos resultados ayudarán en el análisis de las diferentes condiciones de operación de un reactor de transesterificación. Los análisis también podrán dar sugerencias para mejorar la calidad de producción y/o producto.

5.1.2. Reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG.

Los parámetros cinéticos de la reacción de pre-copolitransesterificación fueron determinados usando los datos experimentales reportados en la *Tabla V.7* y en la *Figura V.7*. Estos parámetros cinéticos fueron calculados por regresión múltiple y están reportados en la *Tabla V.4*.

5.1.2.1. Procedimiento numérico para el cálculo de los parámetros cinéticos, A y E , de la reacción de pre-copolitransesterificación.

El modelo matemático desarrollado para determinar los parámetros cinéticos, trabaja de la siguiente forma: 1. Se llevan a cabo las *reacciones 3-5*, para la producción de datos experimentales (moles de EG, el cual se produce durante la reacción), 2. Se suponen varios valores para r_C tomados del intervalo de 0.01 a 1.5, 3. Con los datos de los dos pasos previos y los valores iniciales de E_g y P_g , se obtiene un valor de P_g para cada punto experimental usando la *ecuación 16*, 4. La constante cinética k_C como una función de $I(P_g, r_C)$ y el tiempo de reacción es calculada a través de la *ecuación 19*, 5. Con las *ecuaciones 20 y 21*, se obtienen los parámetros de la ecuación de Arrhenius para k_C , 6. Las ecuaciones diferenciales 5 a 7 son simultáneamente resueltas por el método de Runge-Kutta de cuarto orden y 7. El valor para r_C se obtiene por comparación de los datos experimentales y calculados de EG (Ref. 32).

Integrando numéricamente la *ecuación 18* y siguiendo el mismo procedimiento de cálculo usado anteriormente para obtener k_C , los parámetros de la ecuación de Arrhenius A_H y E_H para la constante cinética k_H son también obtenidas.

5.1.2.2. Discusión de resultados.

En la *Tabla V.3* se muestran las cantidades de reactantes, POEG y TBHE, cargados al reactor (OR) y las cantidades de productos, oligómero y EG, obtenidos de las reacciones de pre-copolitransesterificación, 3-5. Los datos Experimentales de EG usados en el presente trabajo fueron generados de la reacción no-isotermica de pre-copolitransesterificación de TBHE con POEG. El total de EG colectado en este experimento fue de 0.992 moles. En la *Figura V.7* se muestran los datos experimentales de etilenglicol, g_n , como una función del tiempo de reacción.

Usando el modelo matemático desarrollado aquí, es posible calcular la cantidad de etilenglicol que sale del sistema de reacción, g_{1n} , g_{2n} , g_{3n} , y g_{4n} , para los diferentes valores de r_C seleccionados: 0.01, 0.1, 0.5, y 1.5 respectivamente. Los datos de etilenglicol calculados fueron comparados con los datos de etilenglicol experimentales como se muestra en la *Figura V.8*. En esta misma *Figura V.8*, se observa que un valor de r_C de 0.1 da el mejor ajuste de los datos experimentales. En la *Figura V.9*, se describe el comportamiento de las constantes cinéticas, k_3 y k_4 , en función del grado de polimerización para $r_C = 0.1$. En la *Figura V.9*; k_3 es la constante cinética de la reacción de pre-copolitransesterificación entre moléculas de TBHE y k_4 es la constante cinética de la reacción de pre-copolitransesterificación entre el TBHE y POEG.

Los valores de A_C y E_C de la reacción de pre-copolitransesterificación, los cuales fueron encontrados por regresión múltiple, se reportan en la *Tabla V.4* mostrada a continuación.

Tabla V.3. Reactivos y productos de la reacción de pre-copolitransesterificación

	Reactivos		Productos	
	POEG	TBHE	Oligómero	EG
Moles	0.45	3	-	0.992
Equivalentes	-	6	-	-
Gramos	450	762	1150.5	61.5

Tabla V.4. Valores de A_C y E_C de la reacción de pre-copolitransesterificación obtenidos por regresión múltiple

Deviation	r_C	A_C cm ³ /mol-min	E_C cal/mol
0.015	0.01	$3.95 \cdot 10^{12}$	26597
0.003	0.1	$2.22 \cdot 10^9$	19560
0.075	0.5	$9.02 \cdot 10^6$	14905
0.211	1.5	$3.72 \cdot 10^6$	14833

Se encontraron dos expresiones matemáticas para las constantes cinéticas k_C and k_H , las cuales se muestran a continuación. Estas expresiones predicen los valores de k_C y k_H a diferentes temperaturas para las reacciones de pre-homopolitransesterificación, *reacción 3*, y pre-copolitransesterificación, *reacciones 4 y 5*, involucradas en el proceso de producción del copoli (tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)).

$$\ln k_C = - \frac{9844}{T} + 21.52 \quad (3)$$

$$T [=] K$$

$$\ln k_H = - \frac{9755.4}{T} + 19.03 \quad (4)$$

Las constantes cinéticas k_C y k_H están representadas en la *Figura V.9* como una función del grado de polimerización número promedio. El comportamiento del grado de polimerización número promedio, \overline{GP}_n , el cual se determinó por medio de la *ecuación 32*, se muestra en la *Figura V.10*.

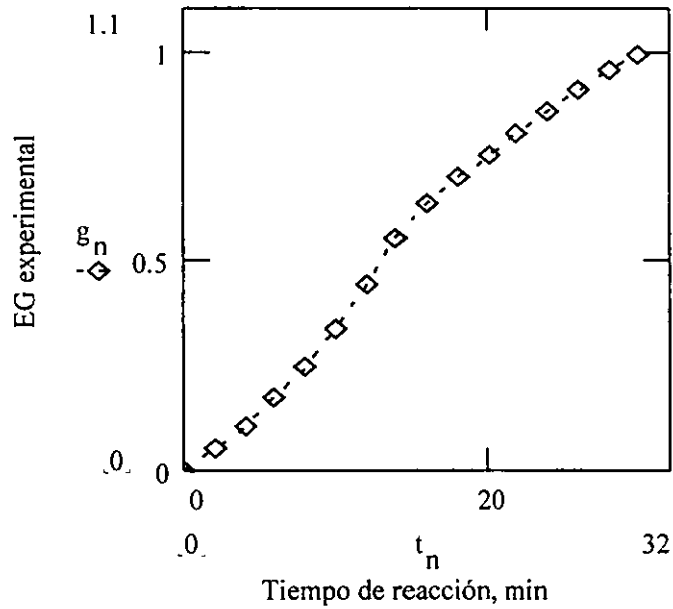


Figura V.7. EG que sale del reactor con respecto al tiempo de reacción

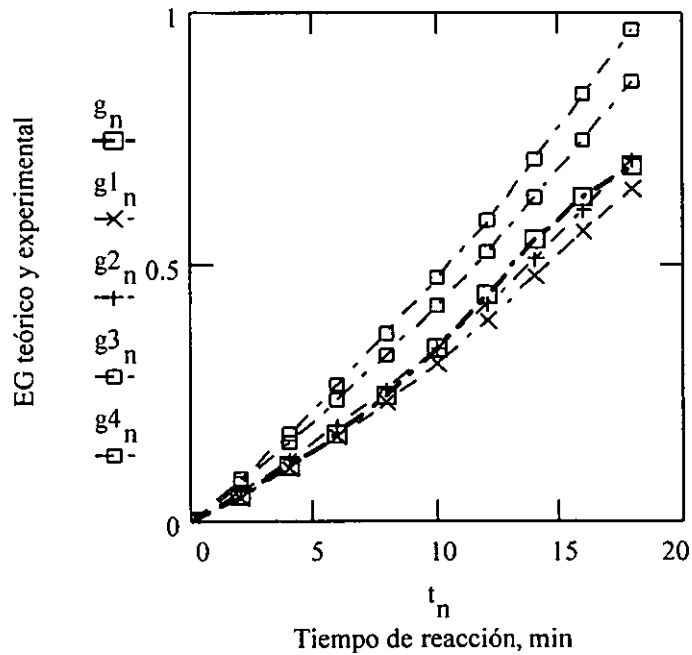


Figura V.8. EG calculado y experimental como una función del tiempo de reacción

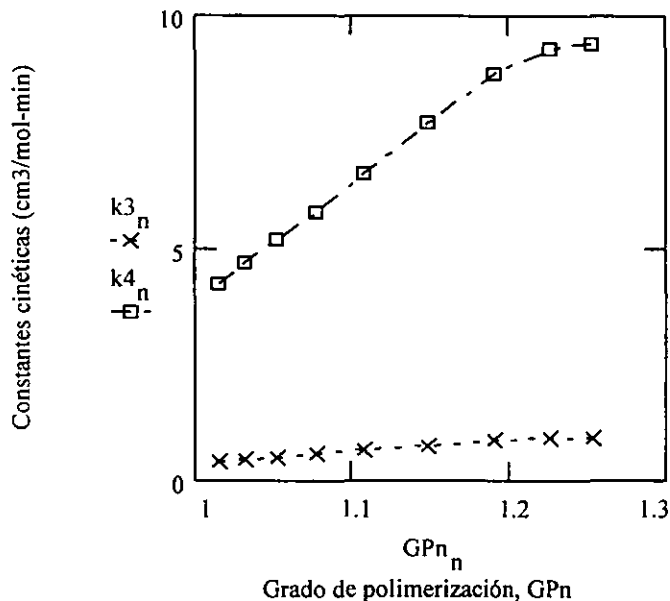


Figura V.9. Constantes cinéticas como una función del grado de polimerización

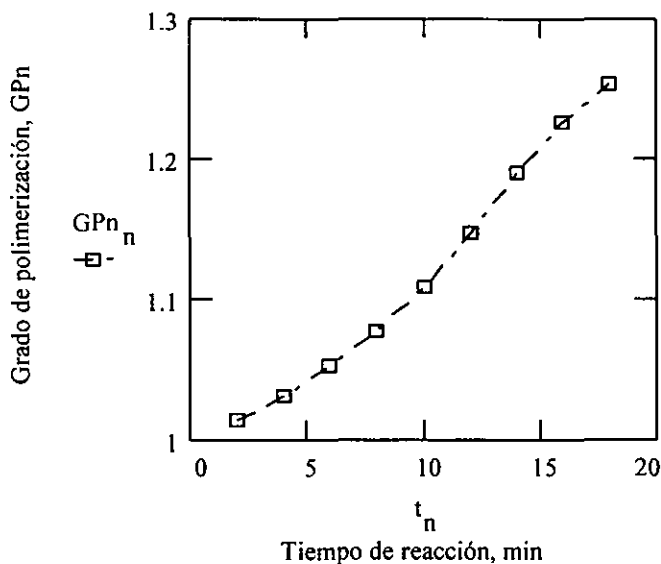


Figura V.10. Grado de polimerización, \overline{GP}_n , como una función del tiempo de reacción

5.1.2.3. Conclusiones.

Usando el modelo que se muestra en este trabajo, se determinaron los parámetros cinéticos de las reacciones de homopolitransesterificación y copolitransesterificación del

proceso de producción del copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)). El modelo computa la cantidad de etilenglicol producido. La relación de reactividad, r_C , fue determinada minimizando la variación entre las cantidades teóricas y experimentales de etilenglicol producido. La constante cinética, k_H , de la reacción de homopolitransesterificación, entre dos moléculas de TBHE, fue varias veces más pequeña que la constante cinética, k_C , de la reacción de copolitransesterificación, entre el TBHE y POEG. Los valores de los parámetros cinéticos de las reacciones de homopolitransesterificación, A_H y E_H , y copolitransesterificación, A_C y E_C , que mejor ajustan los datos experimentales de etilenglicol son: $A_H = 1.84 \cdot 10^8$ cm³/mol-min, $E_H = 19,384$ cal/mol, $A_C = 2.22 \cdot 10^9$ cm³/mol-min y $E_C = 19,560$ cal/mol.

Inicialmente se supuso un orden de reacción de 2, de orden 1 con respecto a P_n y orden 1 con respecto a P_m , el cual se confirmó al graficar los valores de la expresión integral con respecto al tiempo. Estos valores se ajustan adecuadamente a una recta que pasa por el origen, como se puede ver en la *Tabla B.1* del *apéndice "B"*. Con este modelo matemático es posible:

- Predecir la evolución de etilenglicol y el grado de polimerización número promedio, \overline{GP}_n ,
- Simular el reactor de copolitransesterificación resolviendo las *ecuaciones 5-7*.

5.2. Resultados de la simulación.

Para la simulación de los reactores de transesterificación, pre-copolitransesterificación y copolitransesterificación se usó un método de cálculo en Mathcad Plus 6.0, el cual se muestra en el *apéndice "E"*, y los parámetros cinéticos, A y E , que mejor ajustaron los datos experimentales de metanol y etilenglicol, los cuales se reportan en las *Tablas V.2b* y *V.4*.

5.2.1. Reactor de transesterificación.

La simulación del reactor de transesterificación se hizo usando los parámetros cinéticos reportados en la *Tabla V.2b* para $K = 0.0625$. Estos parámetros son válidos para la reacción de transesterificación entre el TDM y EG que se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones de proceso y operación: 0.32 g (100 ppm) de acetato de zinc, presión atmosférica (mantenida con N₂), un perfil lineal de temperaturas en el intervalo de 150 a 210°C, una velocidad de calentamiento de 24°C/h y una relación molar inicial de EG a TDM de 2 (con 5% de exceso de EG). Los resultados de la simulación se reportan a continuación en la *Tabla V.5* y en la *Figura V.11*.

Tabla V.5. Resultados de la simulación del reactor de transesterificación

t (Minutos)	MeOH (Moles)	EG (Moles)	TBHE (Equiv.)	Conversión-tiempo
0	0	10	0	
10	0.751	9.250	0.7477	
20	1.489	8.518	1.4743	
30	2.206	7.810	2.1723	
40	2.897	7.133	2.835	
50	3.557	6.492	3.457	
60	4.180	5.891	4.035	
70	4.765	5.333	4.567	
80	5.310	4.819	5.051	
90	5.814	4.348	5.487	
100	6.277	3.921	5.878	
110	6.702	3.536	6.224	
120	7.088	3.191	6.529	
130	7.439	2.882	6.795	
140	7.756	2.608	7.026	
150	8.042	2.365	7.225	
160	8.299	2.152	7.396	
170	8.529	1.964	7.541	

Figura V.11. Metanol (MeOH), etilenglicol (EG) y tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (TBHE) en función del tiempo de reacción

5.2.2. Reactor de pre-copolitransesterificación.

Para el reactor de pre-copolitransesterificación se usaron las siguientes condiciones de proceso y operación: 3 gramos (300 ppm) de trióxido de antimonio, presión atmosférica (mantenida con N_2), un perfil lineal de temperatura en el intervalo de 210 a 240°C, una velocidad de calentamiento de 90 °C/h y una relación molar inicial de monómeros TBHE a POEG de 5.67. Los resultados de la simulación se reportan a continuación en la *Tabla V.6* y en la *Figura V.12*.

(Minutos)	(Moles)	(Equiv.)	(Equiv.)
0	0	6	0.9
2	0.0566	5.943	0.8662
4	0.1188	5.881	0.8296
6	0.1865	5.813	0.7902
8	0.2590	5.740	0.7483
10	0.3386	5.661	0.7042
12	0.4232	5.576	0.658
14	0.5142	5.486	0.6093
16	0.6102	5.389	0.5596
18	0.7082	5.2917	0.5105

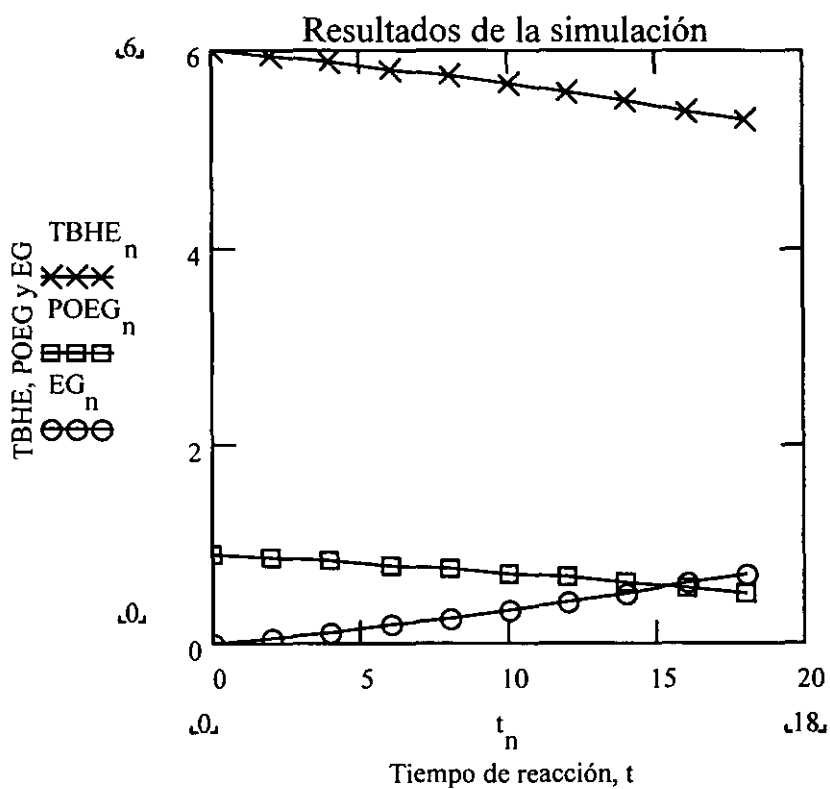


Figura V.12. Etilenglicol (EG), tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (TBHE) y polioxietilenglicol (POEG) en función del tiempo de reacción

5.2.3. Reactor de copolitransesterificación.

Los parámetros cinéticos usados para la simulación del reactor de copolitransesterificación fueron determinados en la etapa de la pre-copolitransesterificación. El perfil de temperaturas usado para la simulación, es el perfil óptimo que nos da el grado de polimerización deseado, $\overline{GPh},d = 11$. Los resultados de la simulación para este grado de polimerización se reportan en las Figuras V.61-V.64 y en el apéndice "F".

5.3. Resultados de la optimización.

Los resultados óptimos que aquí se presentan fueron obtenidos a través de un programa en Mathcad Plus 6.0, que usa el algoritmo matemático del problema de optimización mostrado en el capítulo IV de este trabajo. Las variables de proceso y operación que fueron optimizadas son: La concentración de subproductos, que aunque se forman en pequeñas cantidades afectan significativamente las propiedades finales del copoliéster, y el perfil de temperaturas que minimiza la formación de estos subproductos. Las cantidades iniciales usadas en el problema de optimización se muestran en la Tabla V.7 y los valores de las constantes cinéticas y de equilibrio, tanto de las reacciones principales como de las reacciones secundarias, se muestran en la Tabla V.8. Las constantes de equilibrio fueron consideradas dependientes de la temperatura para el caso de la reacción reversible (Ref. 25). Antes de proceder a minimizar la función objetivo se determinó el valor óptimo de α por medio del procedimiento matemático mostrado en la Figura IV.4 que se presenta en el capítulo IV. Los valores de la función objetivo, I , para diferentes valores arbitrarios de α se muestran en la siguiente Tabla V.9.

Tabla V.7. Cantidades iniciales usadas para el problema de optimización

Reactivos	Productos y subproductos	Multiplicadores de Lagrange
TDM ₀ = 5 moles	Ec ₀ = 0 Ev ₀ = 0	$\lambda_1(t_f) = 0$ $\lambda_5(t_f) = 0$
EG ₀ = 10 moles	A ₀ = 0 G ₀ = 0	$\lambda_2(t_f) = 0$
POEG ₀ = 1.5 moles	W ₀ = 0 Zn ₀ = 0	$\lambda_3(t_f) = 0$
TBHE ₀ = 10 equiv.	Zm ₀ = 0 Edt ₀ = 0	$\lambda_4(t_f) = 0$

Tabla V.8. Valores de los parámetros cinéticos de las reacciones principales (3-5) y secundarias (6-13), y, expresiones matemáticas de las constantes de equilibrio de las reacciones 3, 4, 8 y 9

Ecuación de Arrhenius, $k_i = A_i \cdot e^{-E_i/RT}$ (L/cm ³ -mol)		Constantes de equilibrio, K_i
$k_3 = 1.84 \cdot 10^5 \cdot e^{-19380/RT}$	$k_8 = 1.04 \cdot 10^6 \cdot e^{-17600/RT}$	$K_3 = K_9/K_8$
$k_4 = 2.22 \cdot 10^6 \cdot e^{-19560/RT}$	$k_9 = 1.04 \cdot 10^6 \cdot e^{-17600/RT}$	$K_8 = e^{(-19.21/R + 9122/R \cdot T)}$ b
$k_5 = 4.16 \cdot 10^9 \cdot e^{-29800/RT}$	$k_{10} = 7.56 \cdot 10^{10} \cdot e^{-40630/RT}$ a	$K_9 = e^{(-10.81/R + 5666/R \cdot T)}$ b
$k_6 = 4.16 \cdot 10^9 \cdot e^{-29800/RT}$	$k_{11} = 7.56 \cdot 10^{10} \cdot e^{-40630/RT}$ a	$K_4 = K_3$
$k_7 = 4.16 \cdot 10^9 \cdot e^{-29800/RT}$	$k_{12} = 1.84 \cdot 10^5 \cdot e^{-19380/RT}$	$R = 1.987 \text{ cal/mol-K}$
$k_5 = k_6 = k_7, \quad k_8 = k_9$	$y \quad k_{10} = k_{11}$	

^aTomada de las investigaciones de Heinz Zimmerman *et al.* (1980) (Ref. 27)

^bReportada por Santosh K. Gupta *et al.* (1987) (Ref. 25)

Tabla V.9. Valores de la función objetivo, I , para diferentes valores de α

Función objetivo, I	Factor de amortiguamiento, α
21.63	0
20.27	0.0703
20.29	0.1406
20.33	0.281
20.403	0.562

Los datos mostrados en la *Tabla V.9* fueron ajustados a un polinomio de cuarto orden, *ecuación 5* y *Figura V.13*. El valor de α que da un valor mínimo de I , para un grado de polimerización deseado de 3, fue igual a 0.1. Este fue el valor inicial que se usó en la búsqueda numérica para encontrar el perfil de temperatura que minimiza la función objetivo y sólo es válido hasta un grado de polimerización, \overline{GPN}_d , de 10 aproximadamente; ya que del 90% de conversión en adelante, el grado de polimerización es muy sensible a la temperatura (≈ 290 °C), por lo que se requieren incrementos de esta más pequeños. A partir de éste grado de polimerización, se usaron diferentes valores de α : 0.005, para una isoterma de 523 K y para valores de $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$; 0.0025 y 0.00125, para la misma isoterma pero, ahora, con valores de $C_1 = 100$ y $C_2 = 100$. Los últimos dos valores de α fueron usados a partir de la séptima a la doceava iteración y de la treceava iteración en adelante.

$$I_i = b_0 + b_1 \cdot \alpha_i + b_2 \cdot (\alpha_i)^2 + b_3 \cdot (\alpha_i)^3 + b_4 \cdot (\alpha_i)^4 \quad (5)$$

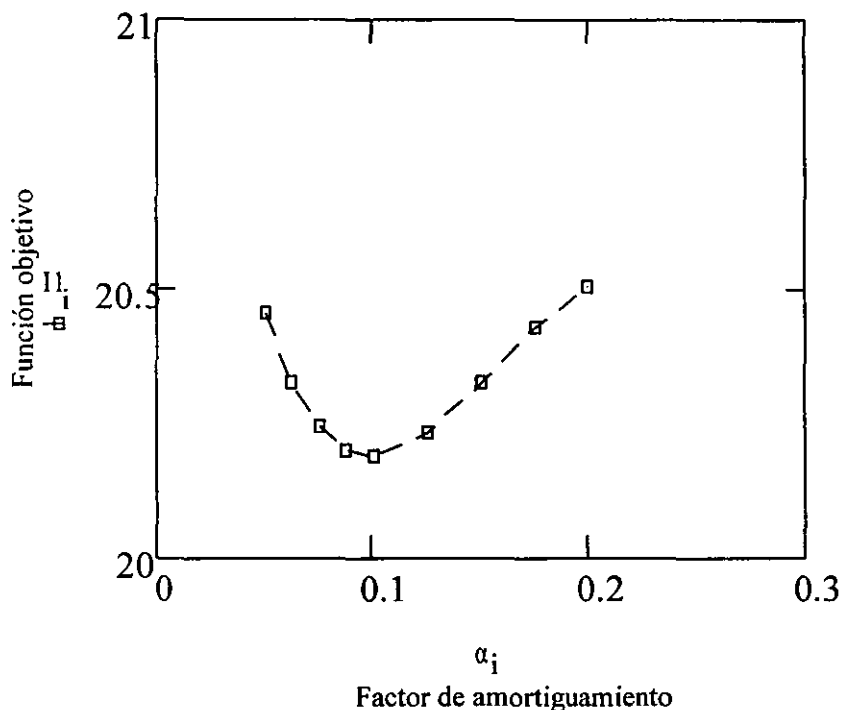


Figura V.13. Comportamiento de la función objetivo, I , con respecto al factor de amortiguamiento, α

5.3.1. Optimización del reactor de copolitransesterificación considerando la reversibilidad y la irreversibilidad de las reacciones principales, 3 y 4, y secundarias, 9 y 10.

La optimización del reactor se llevó a cabo por un lado considerando la reversibilidad y por el otro la irreversibilidad, de las reacciones principales, 3-5, y secundarias, 9 y 10. Las constantes de equilibrio, para las reacciones reversibles, fueron consideradas dependientes de la temperatura. La conversión máxima, X , y el grado de polimerización, $\overline{G}P_n$, para diferentes isothermas de reacción 513, 523 y 533K, se ilustran en la *Tabla V.10* y en las *Figuras V.14* y *V.15*, para la reacción irreversible, y en la *Tabla V.11* y en las *Figuras V.16* y *V.17*, para la reacción reversible.

Tabla V.10. Comportamiento de la conversión, X , y el grado de polimerización, \overline{GPn} , para un sistema abierto (reacción irreversible)

Isoterma supuesta inicial (sistema abierto)					
513K		523K		533K	
$X, \%$	$\overline{GPn}_{,c}$	$X, \%$	$\overline{GPn}_{,c}$	$X, \%$	$\overline{GPn}_{,c}$
0	1.0	0	1.0	0	1.0
28.8	1.40	36.61	1.577	43.27	1.763
43.43	1.77	51.78	2.074	58.26	2.396
52.44	2.10	60.407	2.526	66.53	2.987
58.65	2.42	66.165	2.955	71.92	3.561
63.30	2.723	70.366	3.375	75.77	4.127
66.90	3.02	73.603	3.788	78.7	4.689

Tabla V.11. Comportamiento de la conversión, X , y el grado de polimerización, $\overline{GPn}_{,c}$, para un sistema cerrado (reacción reversible)

Isoterma supuesta inicial (sistema cerrado)					
513K		523K		533K	
$X, \%$	$\overline{GPn}_{,c}$	$X, \%$	$\overline{GPn}_{,c}$	$X, \%$	$\overline{GPn}_{,c}^*$
0	1.0	0	1.0	0	1.0
28.77	1.404	31.8	1.466	27.3	1.376
40.74	1.687	44.88	1.814	42.64	1.743
46.90	1.884	51.12	2.046	50.86	2.035
50.64	2.026	54.53	2.200	55.15	2.23
53.14	2.134	56.60	2.304	57.41	2.35
54.90	2.217	57.92	2.376	58.62	2.417

*Grado de polimerización calculado.

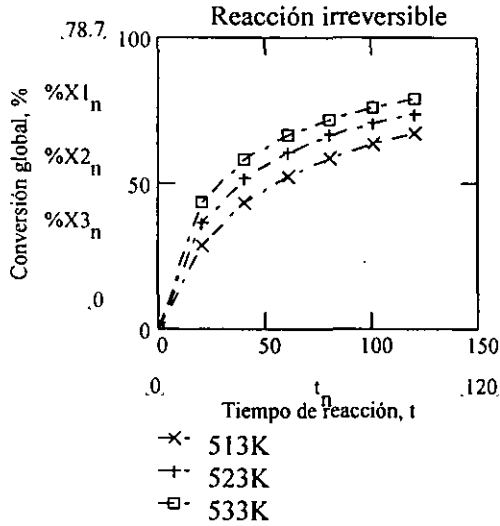


Figura V.14. Conversión global para la reacción irreversible con respecto al tiempo de reacción

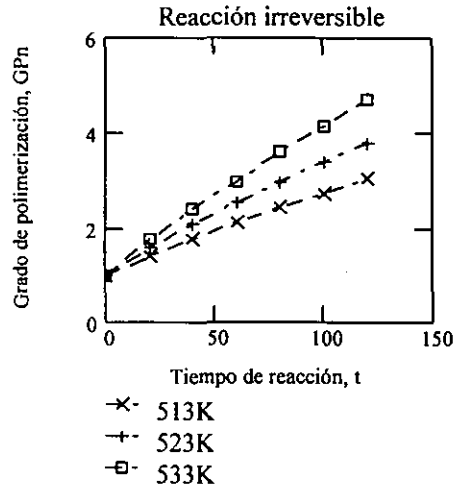


Figura V.15. Grado de polimerización para la reacción irreversible con respecto al tiempo de reacción

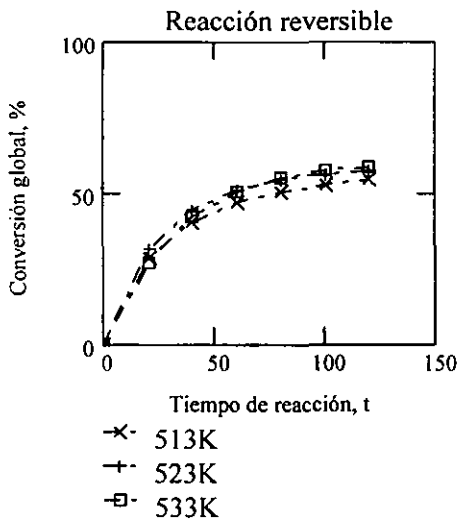


Figura V.16. Conversión global para la reacción reversible con respecto al tiempo de reacción

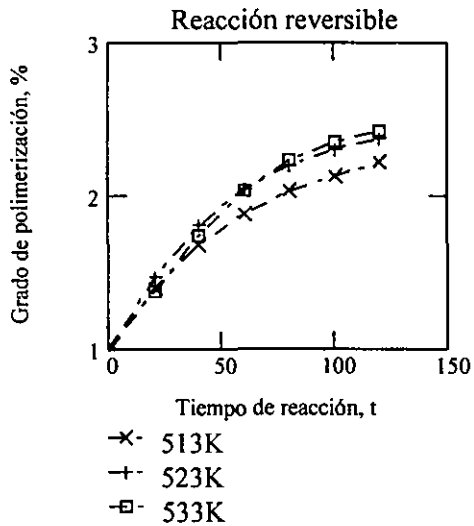


Figura V.17. Grado de polimerización para la reacción reversible con respecto al tiempo de reacción

En la *Figura V.14* se ve como la conversión global, para una reacción irreversible y para diferentes isoterms iniciales de reacción 513, 523 y 533K, aumenta significativamente a

diferencia de aquella para una reacción reversible que se muestra en la *Figura V.16*, en donde se observa como la conversión global tiende a permanecer constante arriba de los 80 minutos de reacción. Al igual que la conversión global, el comportamiento del grado de polimerización para la reacción irreversible difiere de manera significativa de aquel obtenido por la reacción reversible; mientras que para la reacción irreversible es lineal, para la reacción reversible va adquiriendo la forma de una curva cóncava hacia abajo, ver las *Figuras V.15 y V.17*.

Los perfiles de temperatura, para diferentes valores de C_1 y C_2 , los cuales fueron obtenidos a partir de las tres isothermas (513, 523 y 533K) supuestas inicialmente, son mostrados a continuación en las *Figuras V.18, V.19 y V.20*.

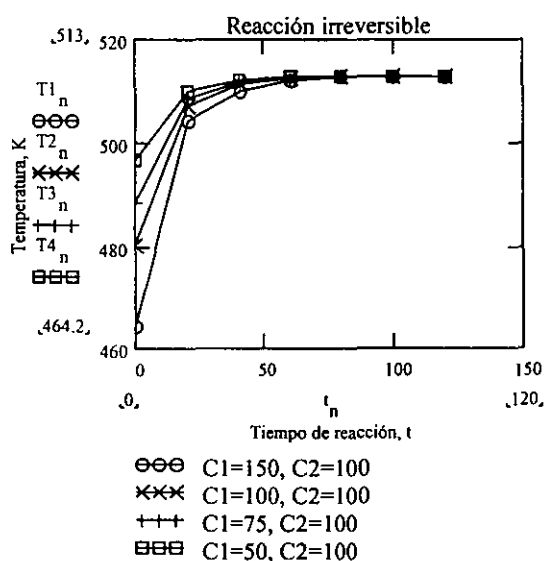


Figura V.18. Comportamiento de la temperatura, para una isoterma inicial de 513 K, con respecto al tiempo

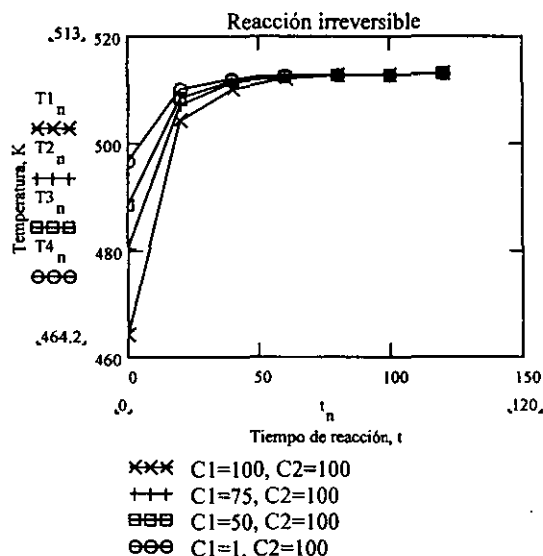


Figura V.19. Comportamiento de la temperatura, para una isoterma inicial de 523 K, con respecto al tiempo

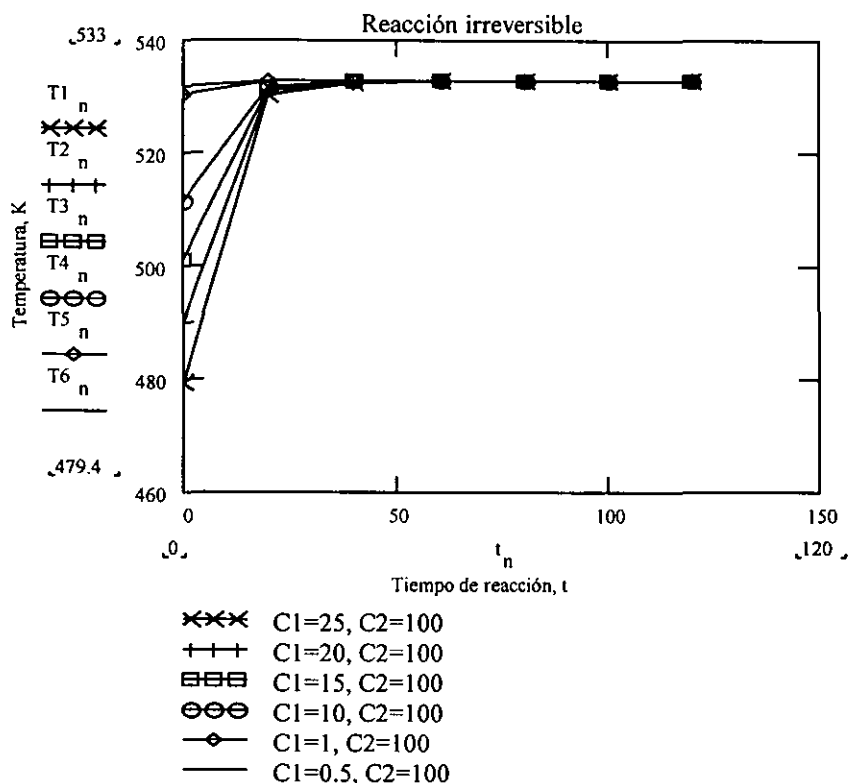


Figura V.20. Comportamiento de la temperatura, para una isoterma supuesta inicial de 533 K, con respecto al tiempo

5.3.2. Discusión de resultados.

Los resultados de la optimización del reactor de copolitransesterificación se obtuvieron de la siguiente forma: 1. Inicialmente, como grado de polimerización deseado se toma el máximo alcanzado por cada una de las isotermas supuestas y 2. Debido a que el segmento blando es el primero en consumirse, el problema de optimización se divide en dos partes. En la primera, los resultados obtenidos corresponden al valor mínimo de la función objetivo que nos da la mayor conversión del segmento blando, P_m , antes de que el valor de P_m sea negativo. El valor negativo de P_m nos indica que este segmento blando ya fue consumido totalmente. En la segunda, sólo se toma en cuenta la homopolitransesterificación entre grupos funcionales, -OH's/-COO-, del segmento duro, P_n , y los resultados corresponden al valor mínimo de la función objetivo que nos da el grado de polimerización que realmente se desea y que es mucho mayor que el obtenido en la primera parte.

5.3.2.1. Reacción irreversible, sistema abierto (1ª parte).

Para obtener un copoliéster de alto peso molecular es necesario evitar la reacción reversible, esto último es posible si los subproductos más ligeros, G, W y A, salen del sistema reactante inmediatamente después de que son formados. Por lo anterior, en el presente trabajo se considera que la rapidez de acumulación de estos subproductos es cero durante todo el tiempo de reacción; es decir, $dG/dt = 0$, $dW/dt = 0$ y $dA/dt = 0$.

5.3.2.1.1. Efecto de C_1 y C_2 , sobre la temperatura, T , y la función objetivo, I .

Varios valores de C_1 y C_2 , que caen en el intervalo de 0.5 a 100 y de 1 a 1000 respectivamente, fueron utilizados en el problema de optimización para encontrar los valores tanto de C_1 como de C_2 que minimizan la función objetivo, I , y la formación de subproductos, partiendo de un tiempo de reacción, t , definido y de un grado de polimerización deseado, \overline{GPn}, d . En las *Tablas V.12-V.25* y en las *Figuras V.21-V.52* se muestra el comportamiento de la función objetivo, I , la temperatura, T , y la formación de subproductos para los diferentes valores de C_1 y C_2 . A continuación se presentan los resultados obtenidos para las isothermas supuestas iniciales de 523K y 533K. La isoterma inicial de 513K no fue considerada en este estudio por la siguiente razón: El tiempo para obtener un copoliéster de alto peso molecular es más largo, por lo que la formación de subproductos es mayor. Para la isoterma supuesta inicial de 533K, los valores para C_1 usados caen en el intervalo de 25 a 0.5. Valores de C_1 mayores de 25 dan una temperatura inicial, del perfil de temperatura calculado en la segunda iteración, mayor de 540K con la cual el modelo matemático produce desbordamiento (overflow) (esto ocurre en la 1ª parte del problema de optimización).

5.3.2.1.1.1. Isotherma supuesta inicial de 523K y $C_1 = 100$, manteniendo $C_2 = 100$.

Con un perfil de temperatura isotérmico inicial de 523K y con $C_1 = 100$, se encontraron varios valores mínimos de I a diferentes tiempos de reacción que son: 1. El valor de $I = 5.64$, que se alcanza en un tiempo de 100 minutos y en la cuarta iteración, 2. El valor de $I = 50$, que se alcanza en un tiempo de 60 minutos y en la sexta iteración y 3. El valor de $I = 9.5$ que se alcanza en un tiempo de 60 minutos y en la séptima iteración. El valor de $I = 5.64$, nos da el grado de polimerización deseado, $\overline{GPn}, d = 3$, con un error de 0.1%. El valor de $I = 50$, nos

dice que el grado de polimerización deseado, $\overline{GPn}_{,d}$, se alcanza entre los 60 y 80 minutos de reacción. El valor de $I = 9.5$, nos da el grado de polimerización deseado en un tiempo de 60 minutos, con un error de 0.8%, en la séptima iteración. A partir de la octava iteración hay desbordamiento (overflow). Estos resultados se muestran en la Tabla V.12 y en las Figuras V.21 y V.22 respectivamente.

Tabla V.12. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 100$, con respecto a la temperatura

$\overline{GPn}_{,d} = 3$	$C_1=100$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 523K)								
Iteración	1		2		3		4		5
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K
0	467.1	0	468.1	0	469.8	0	473.1	0	480.4
20	517.3	2482	518.7	2474	520.8	2459.4	524.7	2429.7	531.6
40	521.8	2890	522	2890	522.3	2656	522.8	2389.3	523.5
60	522.7	2000	522.7	1911	522.8	1759.3	522.9	1496	523.2
80	522.9	822.3	523	757.7	523	652.1	523.1	478.7	523.2
100	523	59.2	523	41.93	523	20.1	523.1	5.64	523.1
120	523	338.4	523	392.3	523	493.3	523	707.3	523
$\overline{GPn}_{,d} = 3$	$C_1=100$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 523K)								
Iteración	5		6		7		8		
t, min.	I	T, K	I	T, K	I	T, K	Nota:		
0	0	504	0	521	0	550.8	En la octava iteración hay desbordamiento. A partir de aquí es necesario seleccionar un nuevo valor de α que produzca incrementos en la temperatura más pequeños.		
20	2350.2	545.6	1895.4	547.4	1413.8	548.9			
40	1860.3	524.6	413.75	524.6	248.8	524.7			
60	1008.2	523.5	50.0	523.5	9.51	523.6			
80	200.8	523.4	179.6	523.4	552.4	523.4			
100	82.7	523.2	1441.5	523.2	2534	523.2			
120	1282.8	523	4487.4	523	6602	523			

5.3.2.1.1.2. Isoterma supuesta inicial de 523K y $C_1 = 50$, manteniendo $C_2 = 100$.

Con una isoterma inicial de 523K y con $C_1 = 50$, se encontraron varios valores mínimos de la función objetivo a diferentes tiempos. Por ejemplo; el valor de $I = 6.12$ se alcanza en un tiempo de reacción de 100 minutos, el valor de $I = 44.5$ en un tiempo de

reacción de 80 minutos y, finalmente, el valor de $I = 48.2$ en un tiempo de reacción de 60 minutos. Si el tiempo de reacción definido fuera de 100 minutos, el perfil de temperatura que aparece en la primera iteración, de la *Tabla V.13*, es el que nos daría el grado de polimerización deseado, $\overline{GP}_{n,d} = 3$, con un error de 0.76%. Para $I = 44.5$, el grado de polimerización deseado se alcanza entre los 80 y 100 minutos de reacción. Para $I = 48.2$, el grado de polimerización se alcanza entre los 60 y 80 minutos de reacción. En la iteración 5 hay desbordamiento. En las *Figuras V.23* y *V.24* se ilustra el comportamiento de la temperatura y de la función objetivo respectivamente.

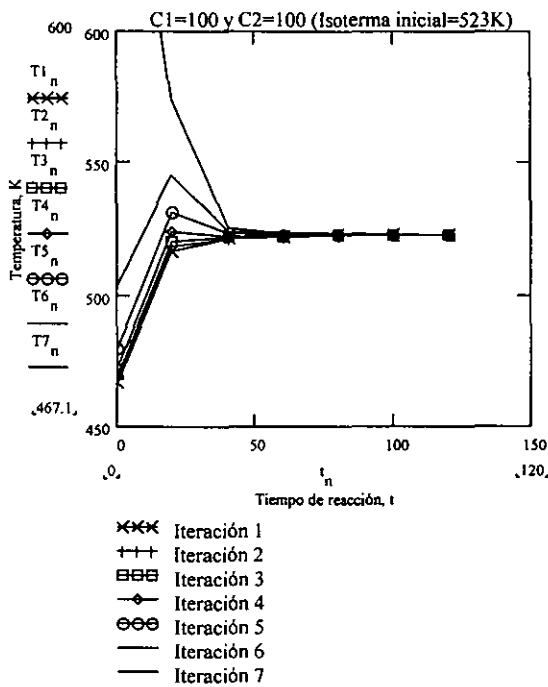


Figura V.21. Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 100$, con respecto al tiempo

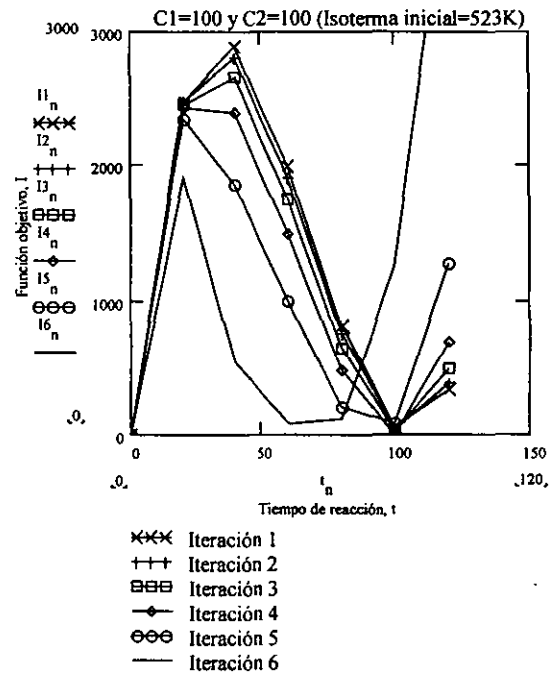
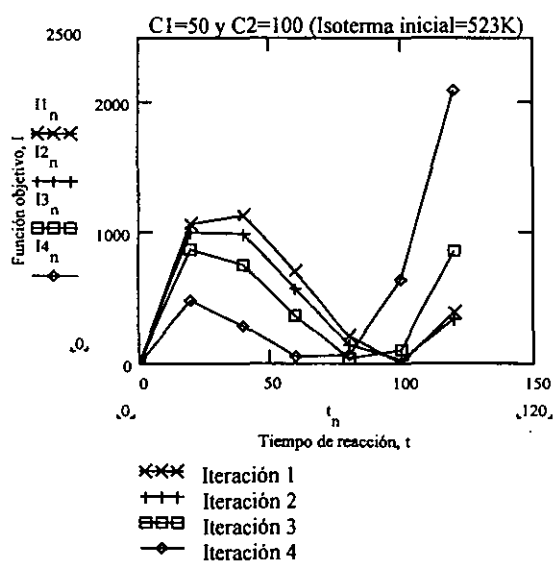
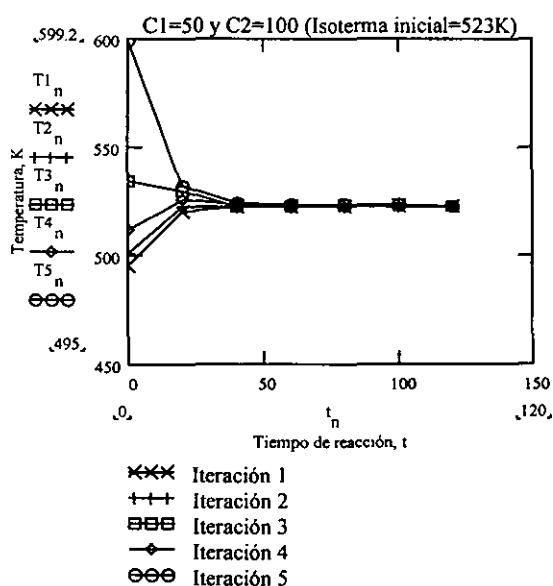


Figura V.22. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 100$, con respecto al tiempo

Tabla V.13. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 50$, con respecto a la temperatura

$\overline{G}P_n, d=3$		$C_1=50$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 523K)								
Iteración	1		2		3		4		5	
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	
0	495	0	501	0	511.7	0	534	0	599.2	
20	520.2	1061.5	522.5	999.7	525.6	867	529.3	485	532.4	
40	522.4	1130.6	522.8	991.6	523.2	756.1	522.8	281.3	524.4	
60	522.8	702	522.9	572.8	523	369	522.3	48.2	523.6	
80	522.9	214.8	523	139.8	523	44.5	523.2	63.6	523.3	
100	523	6.12	523	22.5	523	105.4	523.1	643	523.2	
120	523	388.6	523	334.2	523	865.5	523	2101	523	



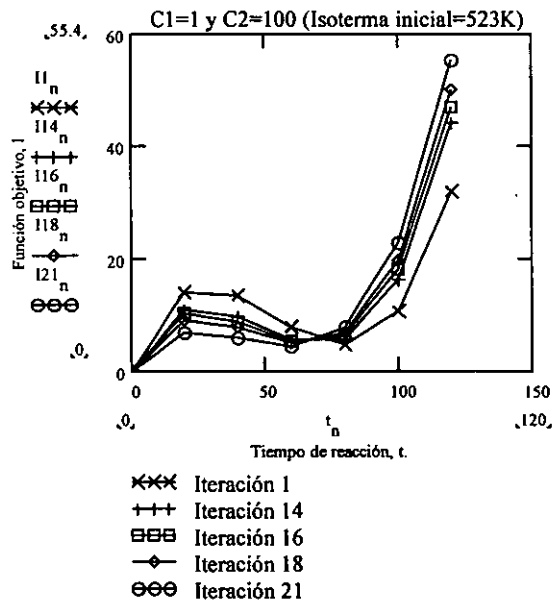
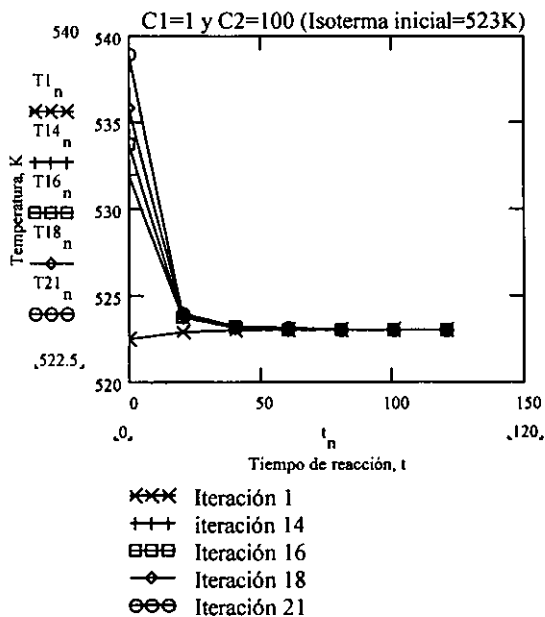
5.3.2.1.1.3. Isoterma supuesta inicial de 523K y $C_1 = 1$, manteniendo $C_2 = 100$.

Con una isoterma inicial de 523 K y con $C_1 = 1$, el valor de la función objetivo, I , es de 4.4, el cual se alcanza en un tiempo de reacción de 60 minutos, en la iteración 21. Este valor de I no es el valor mínimo que es posible alcanzar en un tiempo de reacción de 60 minutos,

por lo que en la segunda parte de este problema de optimización se continúa con la iteración 22 para alcanzar, ahora sí, el valor mínimo de I . El perfil de temperatura y la función objetivo para cada ciclo ó iteración se reportan en la *Tabla V.14* y en las *Figuras V.25* y *V.26* respectivamente.

Tabla V.14. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 1$, con respecto a la temperatura

$\overline{G}Pn, d=3$	$C_1=1$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 523K)									
Iteración	1		14		16		18		21	
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I
0	522.5	0	532	0	533.8	0	535.8	0	539	0
20	522.9	14.25	523.7	11	523.8	10.2	524	9.2	524	6.8
40	523	13.4	523.1	9.7	523.2	8.9	523.2	7.95	523.2	6
60	523	7.7	523	5.6	523	5.26	523.1	4.93	523.1	4.4
80	523	4.6	523	5.68	523	6.13	523	6.72	523	7.9
100	523	10.6	523	16.4	523	18	523	19.7	523	22.8
120	523	32	523	44.1	523	47	523	50	523	55.4



5.3.2.1.1.4. Isoterma supuesta inicial 523K y $C_2 = 1$, manteniendo $C_1 = 1$.

Con una isoterma supuesta inicial de 523K y con $C_1 = 1$, se encontraron varios valores mínimos de I ; 0.117, 0.199 y 0.046. El valor mínimo de la función objetivo, $I = 0.117$, para un grado de polimerización deseado, \overline{GPn}_d , de 3.5, se alcanza en un tiempo de reacción de 80 minutos, con un error de 0.05%. El valor mínimo de la función objetivo, $I = 0.199$, para un grado de polimerización deseado, \overline{GPn}_d , de 4, se alcanza en un tiempo de reacción de 120 minutos, en la octava iteración, con un error de 0.168%. El valor mínimo de la función objetivo, $I = 0.046$, para un grado de polimerización deseado, \overline{GPn}_d , de 11, se alcanza a los 60 minutos, en la tercera iteración. En la *Figura V.27* y en la *Tabla V.15*, podemos ver que para $C_2 = 1$ y $C_1 = 1$ se alcanza el menor valor de la función objetivo, I , comparado este último con los valores de I obtenidos con $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ y con $C_1 = 100$ y $C_2 = 100$, para una isoterma de 523K. Esto se debe a que con valores más pequeños de C_1 y C_2 , los incrementos en la temperatura son más pequeños y, por lo tanto, nos conducen a un valor menor de I y por consecuencia a un valor menor de subproductos. Sin embargo, el tiempo de computación es mucho más grande conforme los valores de C_1 y C_2 son reducidos.

Tabla V.15. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_2 = 1$ y $C_1 = 1$, con respecto a la temperatura, T

$\alpha = 0.1$	$C_1 = 1$ (Isoterma inicial= 523K)								
	3.5		3.5		4		4		4
\overline{GPn}_d	3.5		3.5		4		4		4
Iteración	1		16		17		1		8
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K
0	540	0	543.9	0	544.75	0	539.7	0	537
20	524	10.74	524	8.3	524	7.74	524	17.7	523.9
40	523	10.75	523	7.3	523	6.57	523	21.9	522.9
60	523	5.73	523	2.84	523	2.28	523	17.8	523
80	523	0.82	523	0.11	523	0.16	523	9.6	523
100	523	1.57	523	4.76	523	5.83	523	2.2	523
120	523	13.6	523	22.5	523	25.03	523	0.3	523

$\alpha = 0.1$	$C_1 = 1$ (Isoterma inicial= 523K)									
GPn ,d	4		4		11		11		11	
Iteración	8		9		1		3		4	
t, min.	I	T, K	I	T, K	I'	T, K	I'	T, K	I	
0	0	536.54	0	563.96	0	564.04	0	564.11	0	
20	19.5	523.9	19.8	524	2.5	524	1.47	524	0.66	
40	24.9	522.95	25.4	523	2.0	523	0.78	523	0.115	
60	21.2	522.98	21.8	523	0.57	523	0.046	523	0.426	
80	12.7	523	13.2	523	0.148	523	1.18	523	3.53	
100	4.03	523	4.37	523	2.68	523	6.15	523	11.38	
120	0.1996	523	0.1995	523	10.14	523	16.92	523	25.96	

Para estos valores se usó $\alpha = 0.01$.

5.3.2.1.1.5. Isoterma supuesta inicial de 523K y $C_2 = 1000$, manteniendo $C_1 = 1$.

Con $C_2 = 1000$, no es posible encontrar un valor mínimo de la función objetivo, I , en el tiempo fijado. Se observó que el valor de I aumenta conforme se incrementa el tiempo y que esta tendencia se mantiene. La explicación a este comportamiento es el siguiente: A altas temperaturas, el término de los subproductos domina sobre el término del grado de polimerización deseado, en la expresión de la función objetivo (ecuación 16, capítulo IV). Estos resultados se reportan en la *Tabla V.16* y la *Figura V.28*.

Tabla V.16. Comportamiento de la función objetivo, para $C_2 = 1000$ y $C_1 = 1$, con respecto al tiempo

$\alpha = 0.1$	$C_1=1$ y $C_2 = 1000$ (Isoterma inicial= 523K)							
GPn ,d	3.5		3.5		4		11	
Iteración	1		2		1		1	
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I
0	540	0	541	0	542.1	0	563.9	0
20	524	20.3	524.03	20.43	524.06	27.1	524	15.2
40	523	42.2	523.02	43	523.03	54	523	29
60	523	69.5	523.01	71	523.02	83.4	523	43.4
80	523	106	523	108.8	523.01	118.7	523	60.5
100	523	156	523	160.4	523	163.4	523	82.3
120	523	224	523	230.5	523	221.4	523	110.7

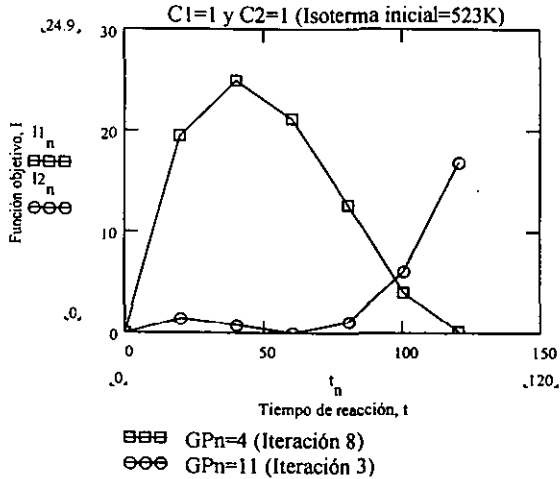


Figura V.27. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_2 = 1$, con respecto al tiempo

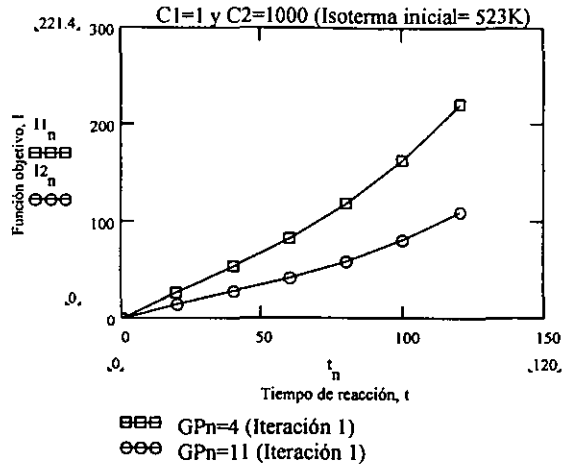


Figura V.28. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_2 = 1000$, con respecto al tiempo

5.3.2.1.1.6. Isoterma supuesta inicial de 533K y $C_1 = 25$, manteniendo $C_2 = 100$.

Con un perfil isotérmico de 533K y con $C_1 = 25$, el valor mínimo de la función objetivo, $I = 15.9$, se alcanza en la tercera iteración y en un tiempo de 120 minutos, como se puede ver la *Tabla V.17*. Este valor de I nos da el grado de polimerización deseado, $\overline{GPn},d = 4$, con un error de 0.97%. En la siguiente iteración 4, la temperatura inicial empieza a caer por debajo de 190 °C. En las *Figuras V.29* y *V.30* se ilustra el comportamiento de la temperatura y de la función objetivo para cada iteración.

Tabla V.17. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 25$, con respecto a la temperatura

$\overline{GPn},d=4$	$C_1=25$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 533K)							
Iteración	1		2		3		4	
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I
0	479.4	0	473.5	0	466.8	0	460.5	0
20	530.4	1038.5	526.4	1056.7	520.3	1073.2	511.6	1085.6
40	532.4	1221.8	532.2	1329.6	531.6	1474.3	530.6	1647.4
60	532.9	937.6	532.8	1050.1	532.7	1206.8	532.6	1405.7
80	533	491	532.9	581.8	532.9	712.3	532.9	882.6
100	533	115.4	533	163.3	533	240.7	533	351.3
120	533	35.7	533	19.94	533	15.9	533	35.05

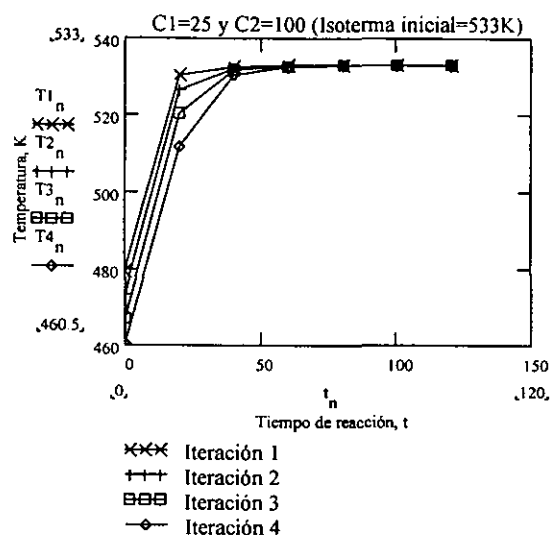


Figura V.29. Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 25$, con respecto al tiempo

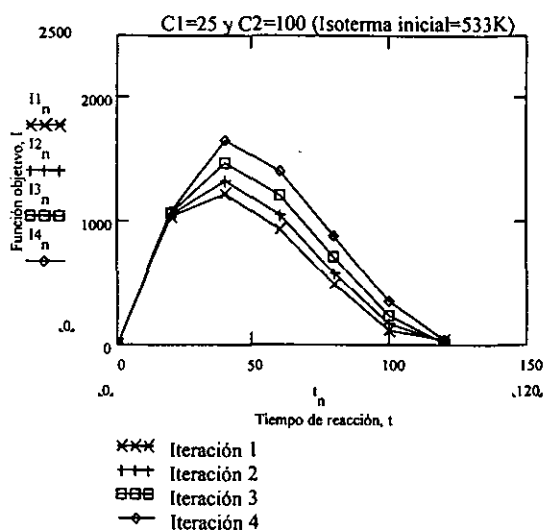


Figura V.30. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 25$, con respecto al tiempo

5.3.2.1.1.7. Isoterma supuesta inicial de 533 K y $C_1 = 20$, manteniendo $C_2 = 100$.

Para una isoterma inicial de 533 K y $C_1 = 20$, el valor mínimo de la función objetivo, $I = 15.3$, se obtiene en un tiempo de reacción de 120 minutos y en la cuarta iteración, como se puede ver en la *Tabla V.18*. En este tiempo de reacción, se alcanza el grado de polimerización deseado, $\overline{G}P_n, d = 4$, con un error de 0.38%. La temperatura inicial cae por debajo de 200 °C (es decir, por debajo del punto de fusión del copoliéster). En las *Figuras V.31* y *V.32* se muestra el comportamiento de la temperatura y la función objetivo para cada iteración.

Tabla V.18. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 20$, con respecto a la temperatura.

$\overline{GPn}_{,d=4}$		$C_1=20$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 533K)						
Iteración	1		2		3		4	
T, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I
0	490.1	0	486.1	0	481	0	475.1	0
20	531	795.7	529.2	810.3	526.5	826.3	522.5	841.7
40	532.6	923.8	532.5	971.7	532.2	1037	531.8	1121
60	532.9	696.5	532.9	745.7	532.8	814	532.8	904.2
80	533	351	533	389.5	533	444.6	533	519
100	533	73.5	533	92	533	120.6	533	162.8
120	533	44.4	533	32.8	533	21.73	533	15.3
$\overline{GPn}_{,d=4}$		$C_1=20$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 533K)						
Iteración	5							
T, min.	T, K	I						
0	469.1	0	<p>Nota: Para $C_1 = 20$ y $C_1 = 25$, la búsqueda del perfil de temperatura óptimo es por debajo de 533K. Para $C_1 = 20$, el valor mínimo de la función objetivo es igual a 15.3 y la temperatura inicial cae por arriba de los 200 °C. Para $C_1 = 25$, el valor mínimo de la función objetivo es igual a 15.9 y la temperatura inicial cae por debajo de los 200 °C.</p>					
20	517	854.4						
40	531.2	1222.4						
60	532.7	1017.1						
80	532.9	614.3						
100	533	221.8						
120	533	18.3						

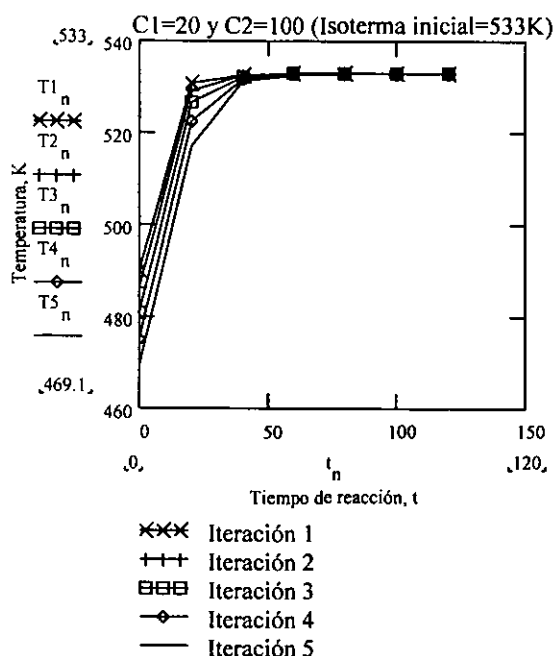


Figura V.31. Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 20$, con respecto al tiempo

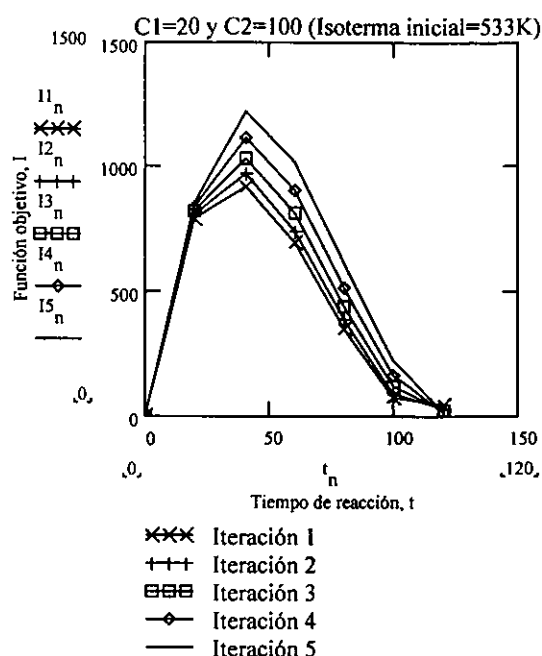


Figura V.32. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 20$, con respecto al tiempo

5.3.2.1.1.8. Isoterma supuesta inicial de 533K y $C_1 = 15$, manteniendo $C_2 = 100$.

Para la misma isoterma inicial de 533 K pero ahora con $C_1 = 15$, los valores mínimos de I son: 40.3, que se alcanza en un tiempo de reacción de 100 minutos y en la primera iteración, y 14.8, que se alcanza en un tiempo de reacción de 120 minutos y en la novena iteración, ver la *Tabla V.19*. Para el valor de $I = 40.3$, el grado de polimerización es menor al deseado, $\overline{GPN}_{d} = 4$, con una desviación de $\approx 7\%$. Para el valor de $I = 14.8$, el grado de polimerización es aproximadamente igual al deseado, con una desviación del 0.36%, el cual es posible alcanzar en un tiempo de reacción de 120 minutos. En la siguiente iteración 10 el valor de la función objetivo comienza a aumentar, este comportamiento es parecido al que se obtiene con $C_1 = 20$, y la temperatura inicial cae por abajo de 200 °C. En las *Figuras V.33* y *V.34* se muestra el comportamiento de la temperatura, T , y la función objetivo, I , para cada iteración.

Tabla V.19. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 15$, con respecto a la temperatura, T

$\overline{GPN}_d = 4$		$C_1=15$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 533K)						
Iteración	1		6		8		9	
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I
0	501	0	490.7	0	482	0	477.1	0
20	531.4	560	527.8	595.1	523.6	617.6	520.3	627.6
40	532.7	639.6	532.3	728.2	531.8	809.2	531.5	861.1
60	532.9	470.3	532.8	561.7	532.9	647.5	532.7	704
80	533	224.1	532.9	295.4	533	365	532.9	412
100	533	40.3	533	72.3	533	109.6	533	137.4
120	533	54.8	533	28	533	16.53	533	14.8
$\overline{GPN}_d = 4$		$C_1=15$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 533K)						
Iteración	10							
t, min.	T, K	I	Nota: El valor mínimo de la función objetivo, I , es igual a 14.8 y se alcanza en un total de 9 iteraciones. Con este valor de I , se obtiene el grado de polimerización deseado, \overline{GPN}_d con un error de 0.36%.					
0	472.3	0						
20	516	636.0						
40	531	919.6						
60	532.7	770.0						
80	532.9	468.1						
100	533	172.5						
120	533	17.70						

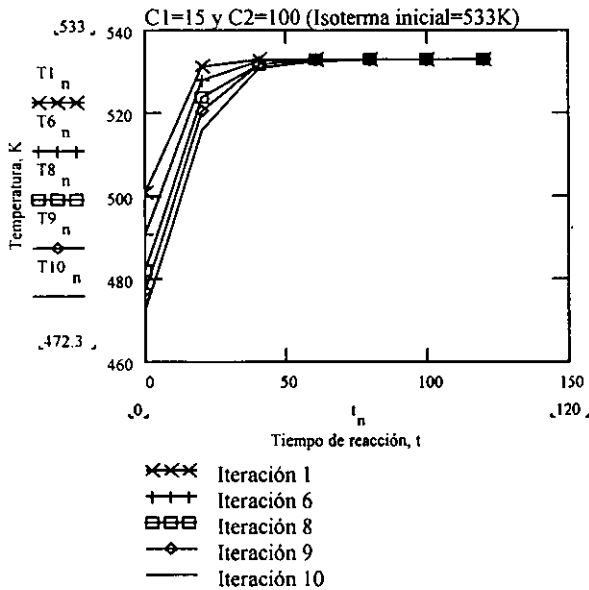


Figura V.33. Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 15$, con respecto al tiempo

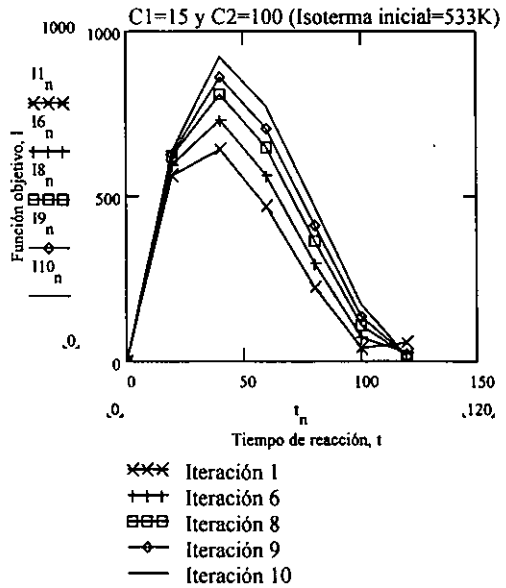


Figura V.34. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 15$, con respecto al tiempo

5.3.2.1.1.9. Isotherma supuesta inicial de 533K y $C_1 = 10$, manteniendo $C_2 = 100$.

Para una isoterma inicial de 533 K y para $C_1 = 10$, el valor mínimo de la función objetivo es de 13.5, el cual se obtiene en la tercera iteración y en un tiempo de reacción de 100 minutos, como se puede ver en la *Tabla V.20*. En este tiempo de reacción es posible alcanzar el grado de polimerización deseado, $\overline{GPn}_{,d} = 4$, con un error de 0.96%. A partir de la cuarta iteración, el valor de la función objetivo que se alcanza en un tiempo de 80 minutos pasa a ser el valor a minimizar. Con el perfil de temperatura obtenido en la quinta iteración, el cual se muestra en la *Tabla V.20*, el valor de P_m se vuelve negativo, esto quiere decir que con este perfil todo el segmento blando, P_m , se consume. A partir de aquí, se sigue la optimización (segunda parte) pero, ahora, sólo tomando en cuenta la reacción entre grupos funcionales del segmento duro, P_n , ya que todos los grupos funcionales del segmento blando, P_m , han reaccionado. En las *Figuras V.35* y *V.36* se muestra el comportamiento de la temperatura, T , y la función objetivo, I , con respecto al tiempo.

Tabla V.20. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 10$, con respecto a la temperatura, T

$\overline{GPn}_{,d} = 4$	$C_1=10$ y $C_2=100$ (Isotherma inicial= 533K)								
Iteración	1		2		3		4		5
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T^* , K
0	511.6	0	517	0	521.8	0	529	0	541
20	531.9	341.6	532.6	322.3	533	304	533.7	272.3	534.4
40	532.8	381.4	532.9	351.6	532.9	324.6	532.9	280.3	533
60	532.9	270.6	533	242.1	533	216.6	533	176	533
80	533	119.1	533	99.1	533	82	533	57	533
100	533	19.7	533	15.3	533	13.5	533	16	533
120	533	63.4	533	82.2	533	103	533	145	533

*Con este perfil de temperaturas, P_m se consume totalmente.

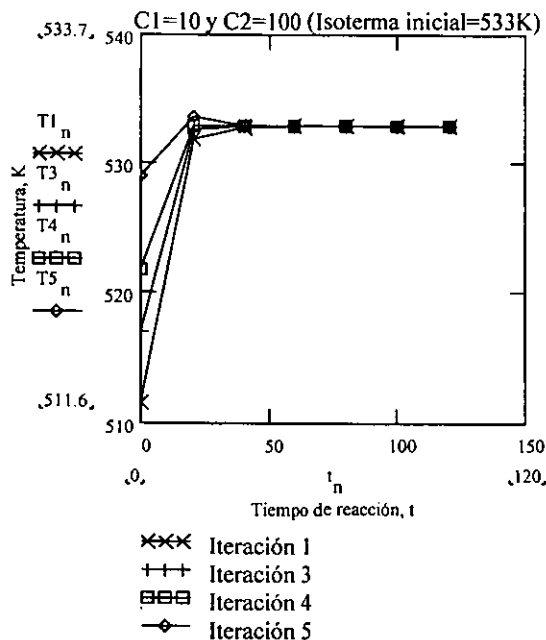


Figura V.35. Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 10$, con respecto al tiempo

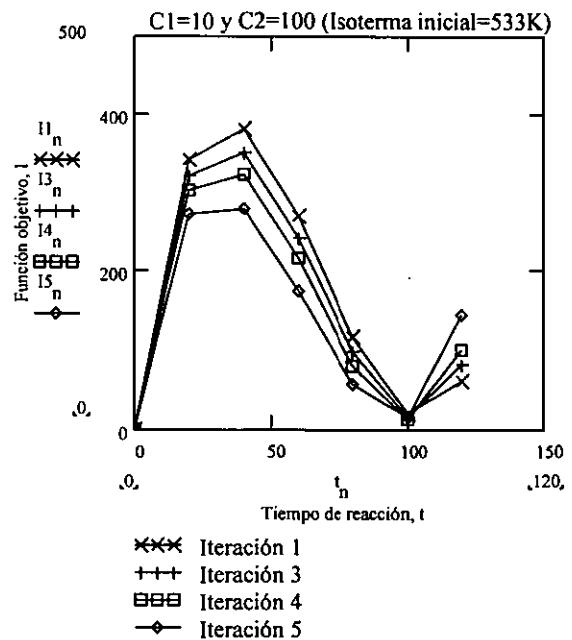


Figura V.36. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 10$, con respecto al tiempo

5.3.2.1.1.10. Isoterma supuesta inicial de 533K y $C_1 = 1$, manteniendo $C_2 = 100$.

Para una isoterma inicial de 533 K y para $C_1 = 1$, el valor menor de la función objetivo, $I = 12.09$, se alcanza en un tiempo de reacción de 80 minutos y en la tercera iteración. Este valor, como se puede ver en la *Tabla V.21*, no corresponde al valor mínimo de I , que puede ser alcanzado, sino al valor menor de I obtenido antes de que el valor de P_m sea negativo, indicándonos esto último que todo el segmento blando, P_m , se consume en la cuarta iteración. A partir de la cuarta iteración, P_m se hace cero desde los 20 minutos de reacción con el fin de alcanzar, ahora si, el valor mínimo de la función objetivo ó bien con el fin de alcanzar el grado de polimerización real deseado (\overline{GP}_n, d de 10 a 30), el cual es mucho mayor de 4 (valor máximo que es posible alcanzar a la temperatura a la cual se consume todo el segmento blando). En las *Figuras V.37* y *V.38* se muestra el comportamiento de la temperatura, T , y de la función objetivo, I , respectivamente.

Tabla V.21. Comportamiento de la función objetivo, para $C_1 = 1$, con respecto a la temperatura

Iteración	$C_1=1$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial=533K)							
	1		2		3		4	
t , min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T^* , K	I
0	530.3	0	532.8	0	535.3	0	538	0
20	532.9	26.1	533	24.5	533	22	533.1	18
40	533	28.3	533	26.6	533	24.5	533	21.3
60	533	20.4	533	19.3	533	18	533	16.2
80	533	12.7	533	12.4	533	12.1	533	11.7
100	533	14.7	533	15.53	533	16.5	533	17.4
120	533	36	533	38.3	533	40.7	533	42.8

*Con este perfil de temperaturas, P_m se consume totalmente.

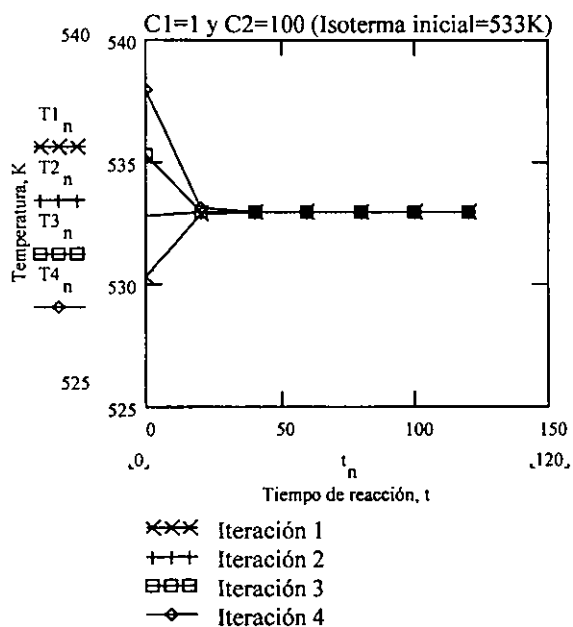


Figura V.37. Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 1$, con respecto al tiempo

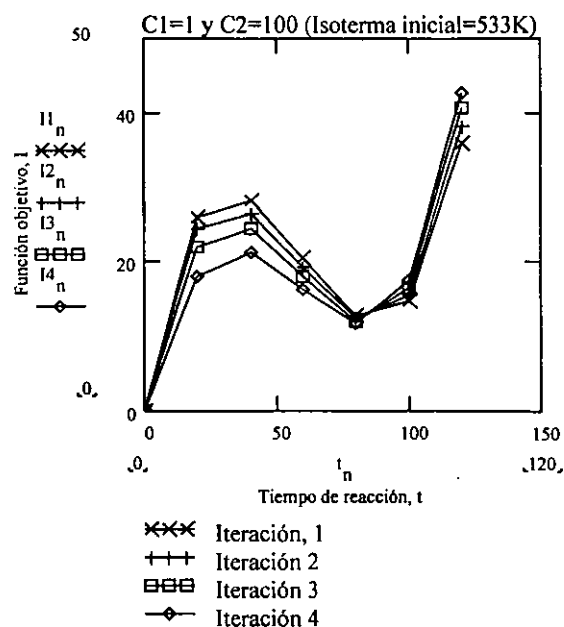


Figura V.38. Función objetivo, I , para $C_1 = 1$, con respecto al tiempo

5.3.2.1.1.11. Isoterma supuesta inicial de 533K y $C_1 = 0.5$, manteniendo $C_2 = 100$.

Para una isoterma inicial de 533 K y para $C_1 = 0.5$, se alcanza un valor mínimo de la función objetivo, $I = 10.8$, en un tiempo de reacción de 80 minutos y en la tercera iteración, como podemos ver en la Tabla V.22. En esta tercera iteración, el grado de polimerización deseado, $\overline{G}Pn, d = 4$, se alcanza entre los 80 y 100 minutos de reacción, un paso antes de

que el valor de I comienza a aumentar. En la quinta iteración, P_m se consume completamente desde los primeros 20 minutos y, a partir de aquí, la polimerización continúa a través de la reacción entre grupos funcionales del segmento duro, P_n . En las Figuras V.39 y V.40 se muestra el comportamiento de la temperatura, T , y la función objetivo, I , para cada iteración.

Tabla V.22. Comportamiento de la función objetivo, I , para $C_1 = 0.5$, con respecto a la temperatura, T

Iteración	$C_1=0.5$ y $C_2=100$ (Isoterma inicial= 533K)									
	1		2		3		4		5	
t, min.	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	I	T, K	
0	531.7	0	533.2	0	534.6	0	536	0	537.4	
20	532.9	12.8	533	12.3	533	11.6	533.1	10.8	533.1	
40	533	14.6	533	14.1	533	13.6	533	12.9	533	
60	533	12.3	533	12	533	11.7	533	11.3	533	
80	533	10.7	533	10.7	533	10.8	533	10.8	533	
100	533	15.2	533	15.3	533	15.7	533	16.1	533	
120	533	30.1	533	30.4	533	31.2	533	32	533	

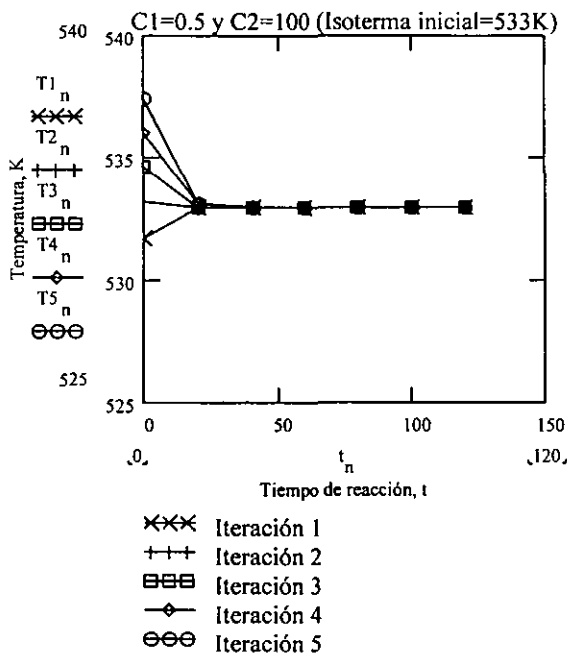


Figura V.39. Comportamiento de la temperatura, para $C_1 = 0.5$, contra el tiempo

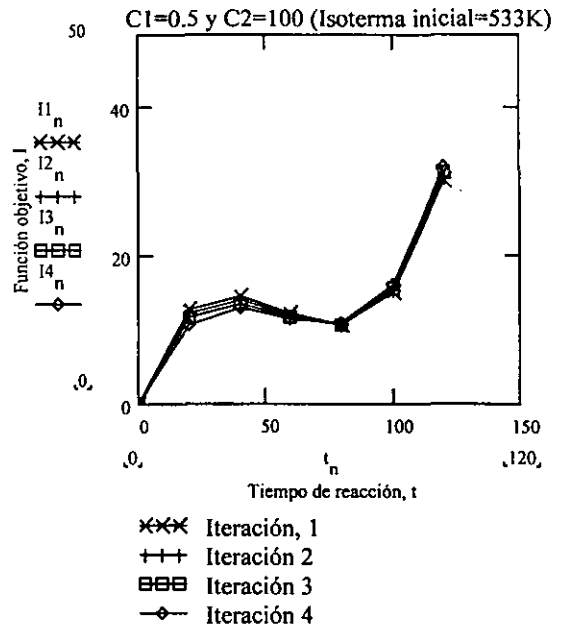


Figura V.40. Función objetivo, I , para $C_1 = 0.5$, contra el tiempo

5.3.2.1.2. Efecto de C_1 en la formación de subproductos.

La temperatura fue considerada como la variable más importante para el problema de optimización y tiene un efecto significativo en la conversión de los monómeros, P_n y P_m , y en la formación de subproductos, como se puede observar en la *Tabla V.23* y en las *Figuras V.41-V.50*. De 95 al 99% de conversión de monómeros ($P_n + P_m$), el grado de polimerización aumenta significativamente, con tan solo 4% más de conversión, de 20 a 100 respectivamente. Los valores de los diferentes subproductos formados, reportados en la *Tabla V.23*, corresponden a los valores mínimos de la función objetivo para las isotermas de 523 y 533K y para cada valor supuesto de C_1 . En la *Figura V.41* podemos ver que, con una isoterma de 523K y con valores de $C_1 = 50$ y $C_2 = 100$, se alcanza el valor mínimo de E_c (para un grado de polimerización deseado de 3, el cual se obtiene con un error de 0.76%) en un tiempo de reacción de 100 minutos.

Por otro lado, usando la misma isoterma pero ahora con $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$, el menor valor de I que se alcanza en la primera parte de la reacción de copolitransesterificación es de 4.41 (este no es el valor mínimo de I que es posible alcanzar sino el valor menor que se alcanza cuando todos los $-OH$'s del segmento blando, P_m , han sido consumidos), el cual se obtiene en la iteración 21 y en un tiempo de reacción de 60 minutos. En este tiempo de reacción la formación de E_c es mayor que usando $C_1 = 50$ (la temperatura inicial de reacción de 539K es mucho mayor que con $C_1 = 1$). El valor de $C_1 = 1$, es el que se toma tanto para la primera como para la segunda parte del problema de optimización, debido a que los incrementos de la temperatura de una iteración a otra son pequeños y nos conducen a un valor menor de la función objetivo y, por consecuencia, a una menor formación de subproductos.

Además, con $C_1 = 1$, se consume casi todo el segmento blando, P_m , (97.4%) a la temperatura inicial de 539K, iteración 21, como se observa en la *Figura V.47*. En la siguiente iteración 22, con una temperatura inicial de 540K, el valor de P_m es negativo, esto quiere decir que en este instante todo el segmento blando ha sido consumido y que a partir de aquí se sigue con la segunda parte del problema de optimización, haciendo $P_m = 0$ desde los primeros 20 minutos de reacción. Por otro lado, se observó que con una diferencia de

tan sólo 1K, de 539 a 540K, se consume el 2.6 % restante de segmento blando, P_m , para alcanzar el 100% de conversión de este monómero.

La formación de los grupos diéster de Z_n y Z_m nos da la cantidad total de unidades cristalinas y amorfas respectivamente, distribuidas todas ellas aleatoriamente en la cadena principal de la molécula polimérica. La formación de subproductos afecta de manera significativa las propiedades finales del copolímero y estos se ven favorecidos con un incremento en la temperatura del reactor. En la *Figura V.49* se observa que la producción de grupos diéster de Z_m permanece casi constante desde los 20 minutos de reacción, disminuyendo ligeramente por degradación. En contraste con Z_m , Z_n sigue aumentando como se puede ver en la *Figura V.48*.

5.3.2.1.3. Efecto de C_2 en la formación de subproductos.

El efecto de C_2 en la formación de subproductos, para los grados de polimerización deseados de 4 y 11, y para los valores mínimos de la función objetivo de 0.199 y 0.046, manteniendo el valor de $C_1 = 1$, se puede ver en la *Tablas V.24 y V.25* y en las *Figuras V.51 y V.52*.

Tabla V.23. Efecto de la temperatura, T , en la formación de subproductos para diferentes valores de C_1

$\overline{GPn}, d = 3$	$C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)					
Iteración	4	1	21	4	1	21
C_1	100	50	1.0	100	50	1.0
t, min.	Ec4	Ec1	Ec21	Ev4	Ev1	Ev21
0	0	0	0	0	0	0
20	$4.577 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	$8.85 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-8}$	$6.78 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-5}$
40	$6.76 \cdot 10^{-3}$	$6.22 \cdot 10^{-3}$	$9.56 \cdot 10^{-3}$	$2.01 \cdot 10^{-5}$	$1.707 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$
60	$8.756 \cdot 10^{-3}$	$8.33 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-3}$	$4.94 \cdot 10^{-5}$	$4.66 \cdot 10^{-5}$	$1.404 \cdot 10^{-4}$
80	$9.077 \cdot 10^{-3}$	$8.783 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$8.53 \cdot 10^{-5}$	$8.27 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$
100	$8.665 \cdot 10^{-3}$	$8.462 \cdot 10^{-3}$	$7.71 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
120	$7.98 \cdot 10^{-3}$	$7.843 \cdot 10^{-3}$	$6.97 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$
$C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)						
Iteración	4	1	21	4	1	21
C_1	100	50	1.0	100	50	1.0
t, min.	Edt4	Edt1	Edt21	W4	W1	W21
0	0	0	0	0	0	0
20	$4.06 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$1.97 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$
40	$7.754 \cdot 10^{-3}$	$7.215 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-2}$	$2.37 \cdot 10^{-3}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
60	$1.323 \cdot 10^{-2}$	$1.254 \cdot 10^{-2}$	$2.36 \cdot 10^{-2}$	$6.76 \cdot 10^{-3}$	$6.34 \cdot 10^{-3}$	$1.85 \cdot 10^{-2}$
80	$1.793 \cdot 10^{-2}$	$1.716 \cdot 10^{-2}$	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$1.89 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$
100	$2.204 \cdot 10^{-2}$	$2.121 \cdot 10^{-2}$	$3.08 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-2}$	$1.63 \cdot 10^{-2}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$
120	$2.566 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$
$C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)						
Iteración	4	1	21	4	1	21
C_1	100	50	1.0	100	50	1.0
t, min.	A4	A1	A21	G4	G1	G21
0	0	0	0	0	0	0
20	$7.16 \cdot 10^{-5}$	$2.79 \cdot 10^{-4}$	$2.53 \cdot 10^{-3}$	0.478	1.02	2.9
40	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$1.243 \cdot 10^{-3}$	$3.38 \cdot 10^{-3}$	2.278	2.354	3.36
60	$2.25 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$4.08 \cdot 10^{-3}$	3.037	3.073	3.68
80	$2.98 \cdot 10^{-3}$	$2.83 \cdot 10^{-3}$	$4.68 \cdot 10^{-3}$	3.5	3.512	3.92
100	$3.632 \cdot 10^{-3}$	$3.465 \cdot 10^{-3}$	$5.22 \cdot 10^{-3}$	3.798	3.812	4.106
120	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$4.024 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	4.023	4.033	4.255

$C_1 = 100$ (Isoterma inicial=523K)						
Iteración	4	1	21	4	1	21
C_1	100	50	1.0	100	50	1.0
t, min.	Zn4	Zn1	Zn21	Zm4	Zm1	Zm21
0	0	0	0	0	0	0
20	0.2087	0.462	1.45	0.135	0.278	0.7305
40	1.176	1.222	1.897	0.5536	0.5676	0.7413
60	1.716	1.742	2.216	0.6664	0.6708	0.7455
80	2.09	2.107	2.459	0.71	0.7113	0.7475
100	2.368	2.38	2.651	0.728	0.7292	0.7485
120	2.582	2.59	2.806	0.7376	0.738	0.7490

Tabla V.24. Efecto de la temperatura, T , en la formación de subproductos, para $C_2 = 1$ y para un grado de polimerización deseado de 4

$\overline{GPN}_{d=4}$	$C_1 = 1$ (Isoterma inicial=523K)					
	Ec	Ev	Edt	W	A	G
0	0	0	0	0	0	0
20	$1.384 \cdot 10^{-2}$	$6.27 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$	2.865
40	$1.78 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$1.86 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3.18 \cdot 10^{-3}$	3.33
60	$2.02 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$6.76 \cdot 10^{-3}$	$3.88 \cdot 10^{-3}$	3.66
80	$2.165 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.69 \cdot 10^{-2}$	$9.83 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	3.904
100	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$3.03 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-2}$	$5.03 \cdot 10^{-3}$	4.097
120	$2.27 \cdot 10^{-2}$	$2.53 \cdot 10^{-4}$	$3.35 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-2}$	$5.52 \cdot 10^{-3}$	4.253

Tabla V.25. Efecto de la temperatura, T , en la formación de subproductos, para $C_2 = 1$ y un grado de polimerización deseado de 11

$\overline{GPN}_{d=11}$	$C_1 = 1$ (Isoterma inicial=523K)					
	Ec	Ev	Edt	W	A	G
0	0	0	0	0	0	0
20	$1.122 \cdot 10^{-2}$	$6.05 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-2}$	$5.54 \cdot 10^{-3}$	5.815
40	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$6.56 \cdot 10^{-4}$	$2.24 \cdot 10^{-2}$	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$5.75 \cdot 10^{-3}$	5.835
60	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$7.02 \cdot 10^{-4}$	$2.37 \cdot 10^{-2}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$	$5.93 \cdot 10^{-3}$	5.853
80	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.14 \cdot 10^{-2}$	$6.12 \cdot 10^{-3}$	5.87
100	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$7.95 \cdot 10^{-4}$	$2.62 \cdot 10^{-2}$	$2.32 \cdot 10^{-2}$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	5.885
120	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$8.41 \cdot 10^{-4}$	$2.73 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	5.9

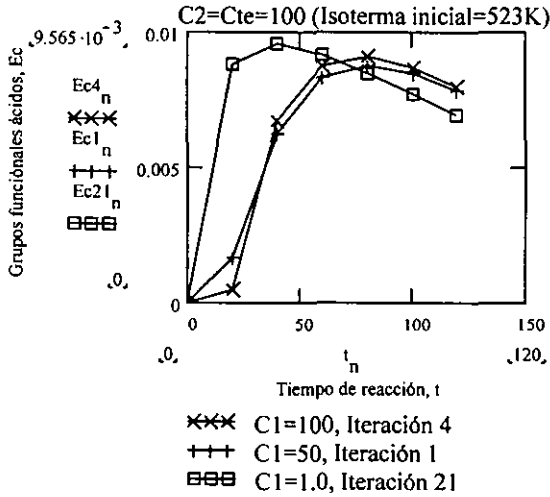


Figura V.41. Formación de grupos ácidos, Ec, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

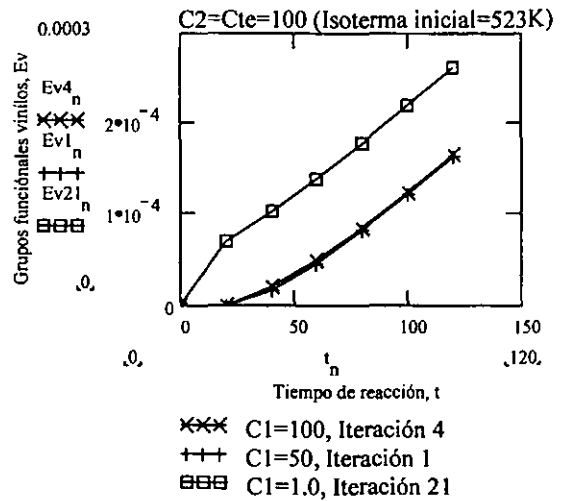


Figura V.42. Formación de grupos vinilos, Ev, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

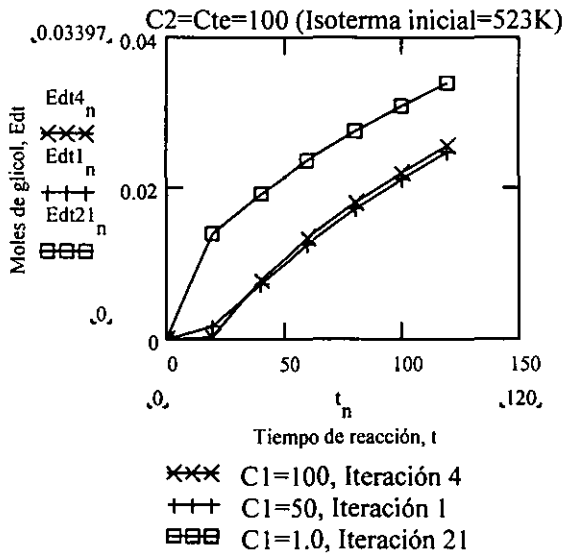


Figura V.43. Formación de glicol, Edt, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

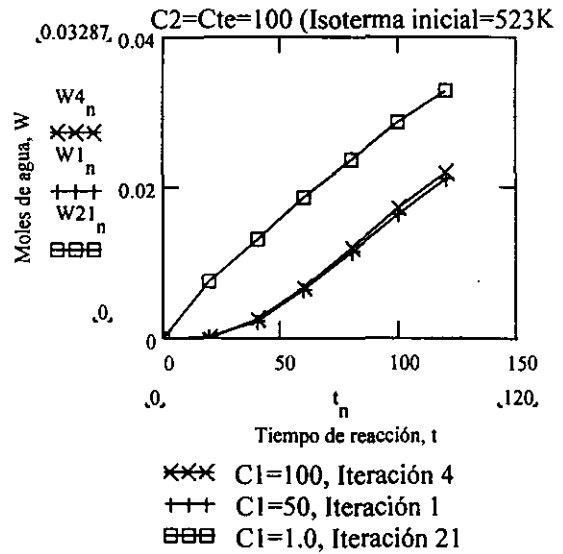


Figura V.44. Formación de agua, W, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

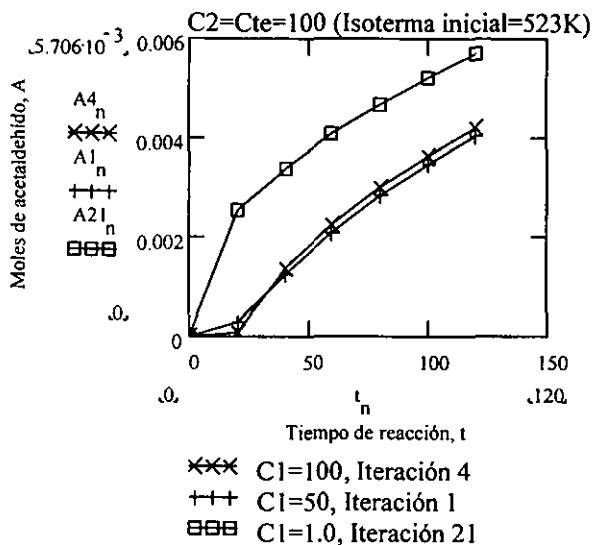


Figura V.45. Formación de acetaldehído, A, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

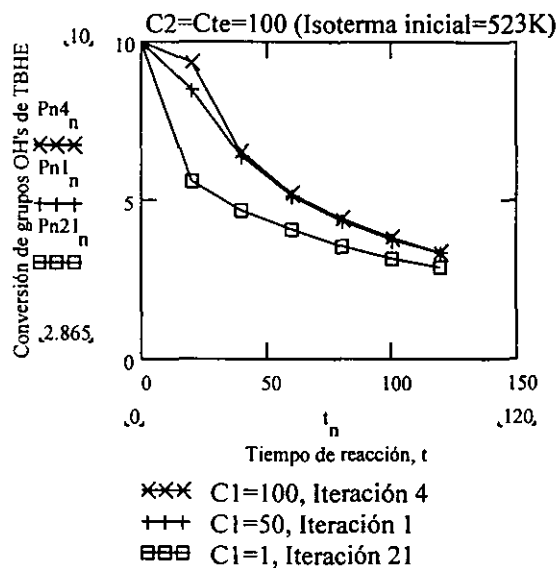


Figura V.46. Conversión de grupos funcionales, OH's, de TBHE, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

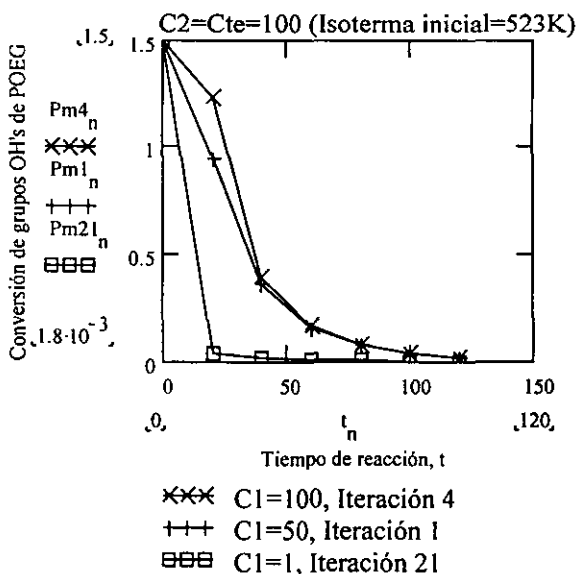


Figura V.47. Conversión de grupos funcionales, OH's, de POEG, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

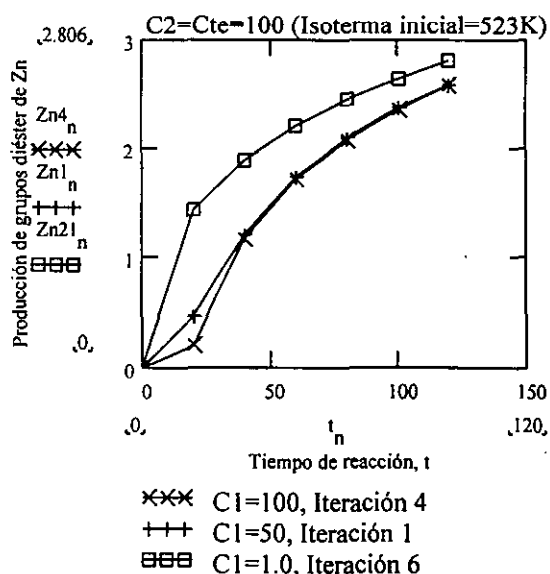


Figura V.48. Producción de grupos diéster, Z_n , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

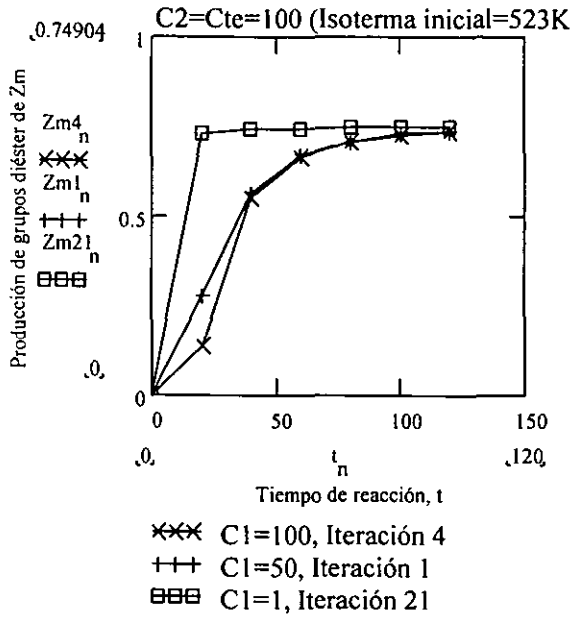


Figura V.49. Producción de grupos diéster, Z_m , para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

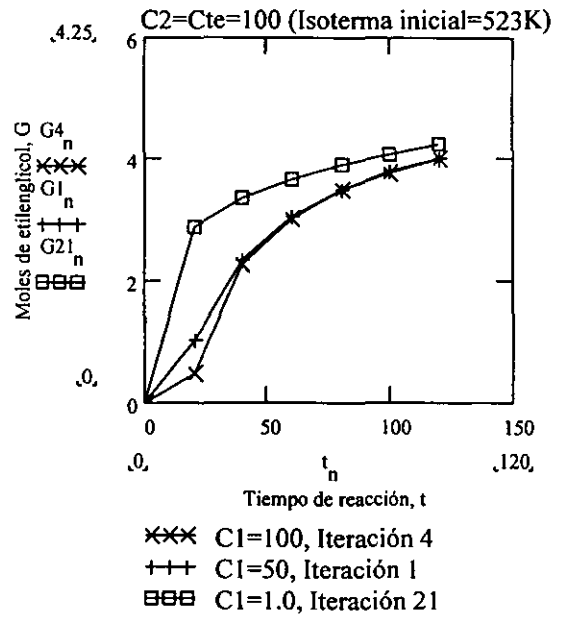


Figura V.50. Formación de etilenglicol, G, para diferentes valores de C_1 , con respecto al tiempo

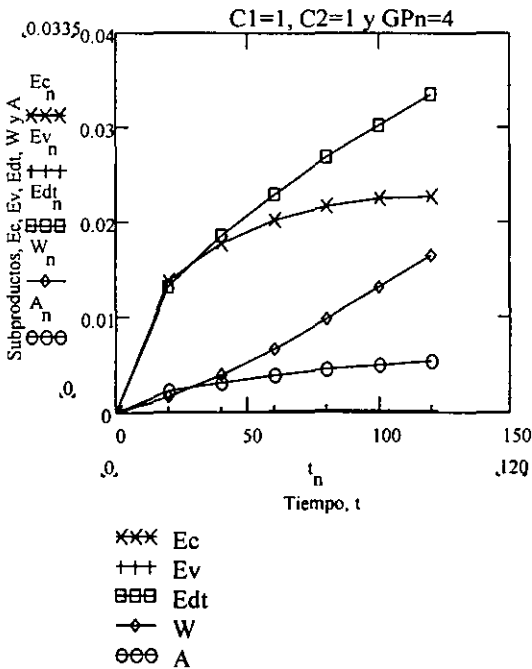


Figura V.51. Formación de subproductos, para $C_2 = 1$ y $\overline{GP}_n, d = 4$, con respecto al tiempo

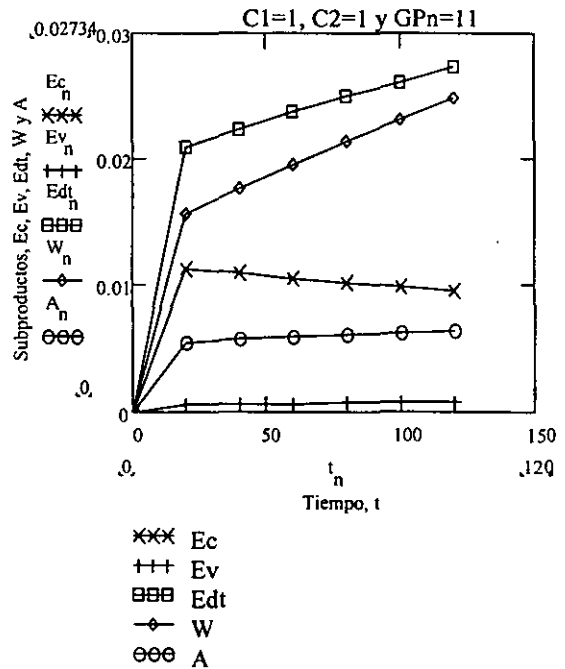


Figura V.52. Formación de subproductos, para $C_2 = 1$ y $\overline{GP}_n, d = 11$, con respecto al tiempo

$C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	38				39			
\overline{GPn}, d	5				5			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	558.85	0	0	1	560	0	0	1
20	524.24	5.5	75.4	4.07	524.24	2.79	78	4.53
40	523.36	6.8	77.8	4.5	523.36	4.5	79.87	4.97
60	523.15	8.3	79.7	4.92	523.15	9.44	81.4	5.4
80	523.1	14	81.3	5.34	523.1	21.7	82.8	5.8
100	523	28.2	82.6	5.75	523	45.5	84	6.23
120	523	54.87	83.8	6.2	523	85.1	85	6.64
$C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	40				42			
\overline{GPn}, d	6				6			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	560.2	0	0	1	561	0	0	1
20	524.25	8.16	78.4	4.63	524.25	4.07	80.65	5.17
40	523.36	10.3	80.25	5.06	523.37	5.13	82.16	5.6
60	523.16	10.16	81.77	5.5	523.16	6.88	83.4	6.03
80	523.1	11.2	83	5.9	523.1	12.8	84.5	6.45
100	523	17	84.2	6.32	523	26.43	85.44	6.87
120	523	30.8	85.17	6.74	523	51.3	86.3	7.29
$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	47				50			
\overline{GPn}, d	10				10			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	563.5	0	0	1	563.45	0	0	1
20	524.26	6.2	88.1	8.4	524.26	7	87.96	8.3
40	523.4	7.9	88.7	8.85	523.4	9.15	88.56	8.745
60	523.16	7.55	89.22	9.3	523.16	8.78	89.1	9.173
80	523.1	7.3	89.7	9.7	523.1	8.08	89.58	9.6
100	523.08	9.3	90.13	10.13	523	9.2	90.02	10.02
120	523	15.73	90.52	10.55	523	14.3	90.43	10.45

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	56				57			
\overline{GPn}, d	10				10			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	\overline{GPn}, c	
0	563.27	0	0	1	563.22	0	0	
20	524.26	10.2	87.3	7.9	524.26	10.97	7.8	
40	523.4	13.98	88	8.34	523.4	15.27	8.25	
60	523.16	13.97	88.6	8.77	523.16	15.45	8.67	
80	523.1	12.28	89.12	9.2	523.1	13.62	9.1	
100	523.08	11.05	89.6	9.62	523	11.94	9.52	
120	523	12.4	90.04	10.04	523	12.56	9.95	
$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	48				50			
\overline{GPn}, d	11				11			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	563.8	0	0	1	563.75	0	0	1
20	524.23	6.6	89.21	9.27	524.23	7.7	89.0	9.1
40	523.35	8.6	89.7	9.71	523.35	10.3	89.5	9.5
60	523.2	8.3	90.14	10.1	523.2	10	89.9	9.9
80	523.1	7.5	90.5	10.5	523.1	8.87	90.4	10.4
100	523.04	8.4	90.9	10.9	523	8.78	90.8	10.8
120	523	12.7	91.24	11.4	523	11.7	91.1	11.2
$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	52				53			
\overline{GPn}, d	11				11			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	563.67	0	0	1	563.62	0	0	1
20	524.23	9.364	88.74	8.884	524.23	10.46	88.57	8.7
40	523.35	12.9	89.27	9.326	523.35	14.66	89.12	9.2
60	523.2	12.8	89.75	9.755	523.2	14.91	89.6	9.6
80	523.1	11.3	90.18	10.18	523.1	13.15	90.04	10.0
100	523	10.1	90.57	10.6	523	11.36	90.45	10.4
120	523	11.23	90.94	11.03	523	11.5	90.82	10.9

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	49				50			
\overline{GPn}, d	16				16			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	564.74	0	0	1	564.734	0	0	1
20	524.23	6.07	92.84	13.97	524.23	6.32	92.82	13.93
40	523.36	8.3	93.06	14.42	523.36	8.69	93	14.37
60	523.2	8.27	93.26	14.85	523.2	8.7	93.24	14.8
80	523.1	7.32	93.45	15.27	523.1	7.7	93.43	15.22
100	523	6.8	93.6	15.7	523	6.9	93.6	15.65
120	523	8.05	93.8	16.12	523	7.9	93.8	16.07

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	51				52			
\overline{GPn}, d	16				16			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	564.727	0	0	1	564.72	0	0	1
20	524.23	6.6	92.79	13.87	524.23	6.9	92.76	13.8
40	523.36	9.15	93.01	14.31	523.36	9.62	92.98	14.26
60	523.2	9.21	93.22	14.74	523.2	9.75	93.2	14.69
80	523.1	8.13	93.4	15.17	523.1	8.61	93.38	15.11
100	523	7.27	93.58	15.6	523	7.58	93.56	15.54
120	523	7.98	93.76	16.02	523	8	93.74	15.96

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	53				54			
\overline{GPn}, d	21				21			
t, min.	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi, \%$	\overline{GPn}, c
0	565.25	0	0	1	565.27	0	0	1
20	524.23	1.87	94.98	19.95	524.23	1.28	95.07	20.3
40	523.36	2.45	95.09	20.38	523.36	1.85	95.17	20.73
60	523.2	2.83	95.2	20.8	523.2	2.77	95.3	21.16
80	523.1	4.03	95.29	21.23	523.1	5.07	95.36	21.58
100	523	7.05	95.38	21.65	523	9.74	95.45	22
120	523	12.92	95.5	22.07	523	17.8	95.54	22.42

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	54				55			
\overline{GPn}, d	31				31			
t, min.	T, K	I	$\chi. \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi. \%$	\overline{GPn}, c
0	565.6	0	0	1	565.53	0	0	1
20	524.23	2.615	96.58	29.3	524.23	14.9	96.2	26.3
40	523.36	3.67	96.63	29.7	523.36	25	96.26	26.74
60	523.2	3.87	96.68	30.1	523.2	31.1	96.32	27.15
80	523.1	3.84	96.72	30.52	523.1	33.83	96.37	27.56
100	523	4.23	96.77	30.93	523	33.85	96.43	27.98
120	523	5.71	96.81	31.34	523	31.8	96.48	28.4

*Factor de amortiguamiento

Tabla V.27. Efecto de la temperatura en la función objetivo, conversión y grado de polimerización, para $C_1 = 100$

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 100$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	7				8			
\overline{GPn}, d	3				4.5			
t, min.	T, K	I	$\chi. \%$	\overline{GPn}, c	T, K	I	$\chi. \%$	\overline{GPn}, c
0	521	0	0	1	550.8	0	0	1
20	547.4	1413.8	35.23	1.544	548.9	1401.6	63.3	2.72
40	524.6	248.8	61.12	2.57	524.7	636.7	72.7	3.66
60	523.6	9.5	66.9	3.02	523.6	239	75.55	4.09
80	523.4	552.4	71	3.45	523.4	21.2	77.8	4.50
100	523.2	2534	74.15	3.87	523.2	421.5	79.7	4.92
120	523	6602	76.65	4.28	523	1887.8	81.25	5.33

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 100$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	9				10			
$\overline{\text{GPn, d}}$	6				6			
t, min.	T, K	I	χ , %	$\overline{\text{GPn, c}}$	T, K	I	χ , %	$\overline{\text{GPn, c}}$
0	558.6	0	0	1	560.2	0	0	1
20	548.94	1351.8	74.9	3.98	548.94	590	78.6	4.67
40	524.73	741.3	79.8	4.95	524.73	91.25	82.3	5.64
60	523.6	384.6	81.4	5.4	523.6	18.15	83.57	6.08
80	523.4	64.33	82.8	5.81	523.43	363.2	84.64	6.51
100	523.2	115.3	83.9	6.23	523.2	1474.7	85.58	6.93
120	523	883.3	84.97	6.653	523	3695.7	86.4	7.35

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 100$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	11				12			
$\overline{\text{GPn, d}}$	11				11 ($\alpha^* = 0.0005$)			
t, min.	T, K	I	χ , %	$\overline{\text{GPn, c}}$	T, K	I	χ , %	$\overline{\text{GPn, c}}$
0	563.64	0	0	1	563.4	0	0	1
20	548.95	881.3	88.64	8.8	548.95	1428.8	87.8	8.2
40	524.73	529.1	89.8	9.8	524.73	1190	89.12	9.2
60	523.6	317	90.24	10.24	523.6	1014.3	89.63	9.64
80	523.43	85.32	90.63	10.67	523.4	637.4	90.07	10.07
100	523.2	21	91	11.1	523.2	241	90.47	10.5
120	523	318	91.3	11.5	523	21.8	90.8	10.9

$\alpha^* = 0.005$ $C_1 = 100$ y $C_2 = 100$ (Isoterma inicial=523K)								
Iteración	13				14			
$\overline{\text{GPn, d}}$	31				31 ($\alpha^* = 0.000025$)			
t, min.	T, K	I	χ , %	$\overline{\text{GPn, c}}$	T, K	I	χ , %	$\overline{\text{GPn, c}}$
0	565.6	0	0	1	565.56	0	0	1
20	549	304	96.53	28.83	549	863	96.34	27.34
40	524.7	182	96.65	29.8	524.7	918	96.47	28.33
60	523.6	115	96.7	30.2	523.6	974.6	96.52	28.76
80	523.4	36	96.74	30.65	523.4	868	96.57	29.17
100	523.2	5.84	96.78	31.06	523.2	653.6	96.62	29.58
120	523	89.8	96.82	31.46	523	398.4	96.66	30

5.3.3. Perfil óptimo de temperatura.

Los perfiles óptimos de temperatura que dan los grados de polimerización deseados 3 (66.67% de conversión), 11 (90.91% de conversión) y 31 (96.77% de conversión) se muestran en la *Tabla V.28* y en las *Figuras V.53-V.55*, tanto para $C_1 = 1$ como para $C_1 = 100$, manteniendo C_2 constante e igual a 100. Los valores de la función objetivo, I , para $C_1 = 1$ y $C_2 = 100$ y para los grados de polimerización deseados de 3, 11 y 31, son: 4.34, que se obtiene en un tiempo de 60 minutos, 8.4, que se obtiene en un tiempo de 100 minutos, y 4.23, que se obtiene en un tiempo de 100 minutos. Otro valor de I para el grado de polimerización de 11 es 11.23, que se obtiene en un tiempo de 120 minutos. Los valores de la función objetivo para $C_1 = 100$ y $C_2 = 100$, y para estos mismos grados de polimerización deseados, son: 9.5, que se obtiene en un tiempo de 60 minutos, 21, en un tiempo de 100 minutos y 5.84, que se obtiene en un tiempo de 100 minutos. El comportamiento de la formación de productos y subproductos, para estos perfiles de temperatura, se muestra en las *Figuras V.57-V.67*. Los valores de estos productos y subproductos, para el grado de polimerización deseado, \overline{GPN}_d , de 11, se reportan en el *apéndice F* de este trabajo. Por otro lado, para un grado de polimerización deseado de 11, el perfil de temperatura óptimo para $C_1 = 1$ y $C_2 = 1$ se ilustra en la *Figura V.56*, este nos proporciona el valor mínimo de la función objetivo, $I = 0.046$, en un tiempo de reacción de 60 minutos.

Tabla V.28. Perfiles de temperatura, para $C_1 = 1$ y $C_1 = 100$, manteniendo C_2 constante e igual a 100, y para $C_2 = 1$, manteniendo C_1 constante e igual a 1

Perfiles de temperatura óptimos para diferentes grados de polimerización						
$C_1=1$ $C_2=100$	$C_1=100$ $C_2=100$	$C_1=1$ $C_2=100$	$C_1=100$ $C_2=100$	$C_1=1$ $C_2=1$	$C_1=1$ $C_2=100$	$C_1=100$ $C_2=100$
$\overline{GPN}_d=3$	3	11	11	11	31	31
540	521	563.8	563.6	564.04	565.6	565.6
524	547.4	524.2	549.7	524.2	524.2	549
523.2	524.6	523.3	524.7	523	523.4	524.7
523.1	523.6	523.2	523.6	523	523.2	523.6
523	523.4	523.1	523.4	523	523.1	523.4
523	523.2	523	523.2	523	523	523.2
523	523	523	523	523	523	523

Como se puede ver en la *Tabla V.28* y en las *Figuras V.53, V.54 y V.55*, los perfiles de temperatura tanto para $C_1 = 1$ como para $C_1 = 100$ no cambian mucho y cuando el grado de polimerización deseado aumenta de 11 a 31, se observa en la temperatura inicial una pequeña diferencia de aproximadamente 2K. Para un grado de polimerización deseado, $\overline{GPn,d}$, de 11 y para $C_1 = 1$ se alcanza una temperatura de 524.2K en los primeros 20 minutos de reacción mientras que para $C_1 = 100$ se alcanza una temperatura de 549K en el mismo tiempo. De igual manera ocurre para $C_2 = 1$, con este valor de C_2 tenemos una temperatura inicial de 564.04K, con tan solo 0.24K de diferencia con respecto a la temperatura inicial para $C_1 = 1$ y 0.44K de diferencia con respecto a la temperatura inicial para $C_1 = 100$.

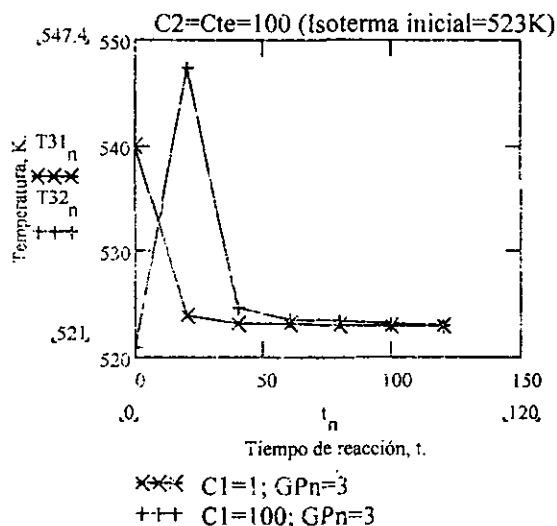


Figura V.53. Perfiles de temperatura, para un grado de polimerización, $\overline{GPn,d}$, de 3 y valores de C_1 de 1 y 100, con respecto al tiempo

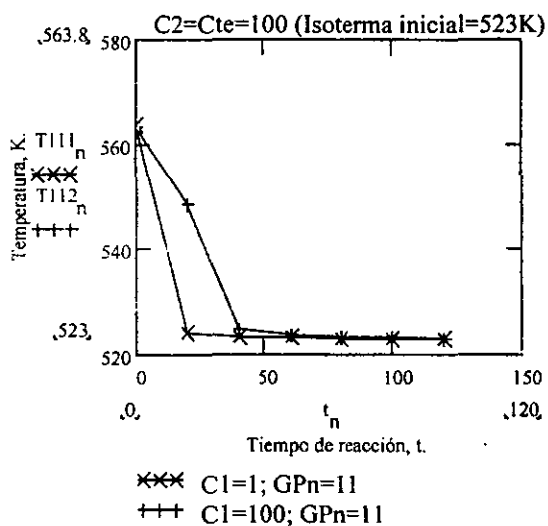


Figura V.54. Perfiles de temperatura, para un grado de polimerización, $\overline{GPn,d}$, de 11 y valores de C_1 de 1 y 100, con respecto al tiempo

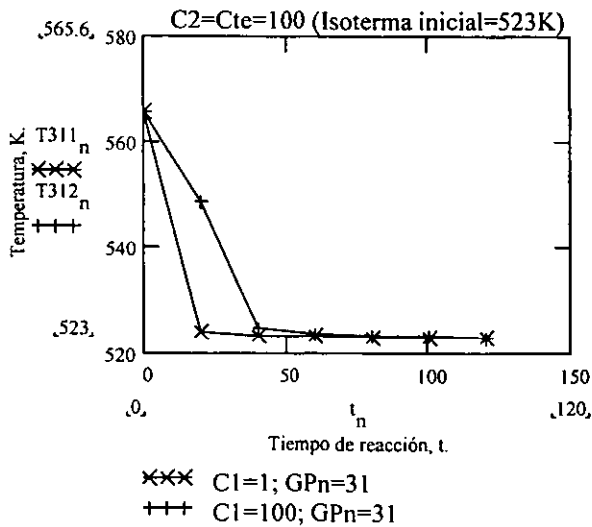


Figura V.55. Perfiles de temperatura, para un grado de polimerización, \overline{GPn}, d , de 31 y para valores de C_1 de 1 y 100, con respecto al tiempo

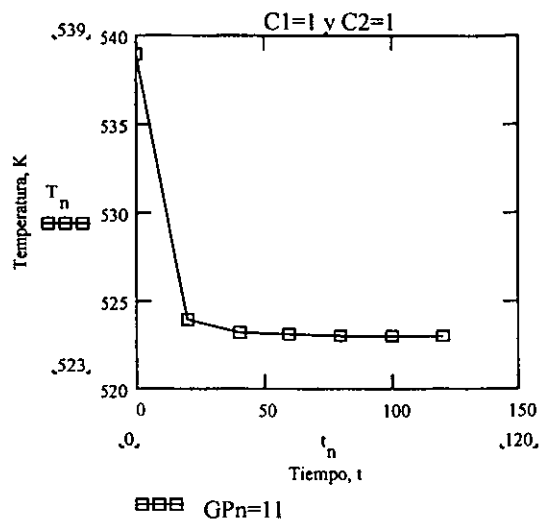


Figura V.56. Perfil de temperatura, para un grado de polimerización deseado, \overline{GPn}, d , de 11 y para valores de $C_1 = 1$ y $C_2 = 1$, con respecto al tiempo

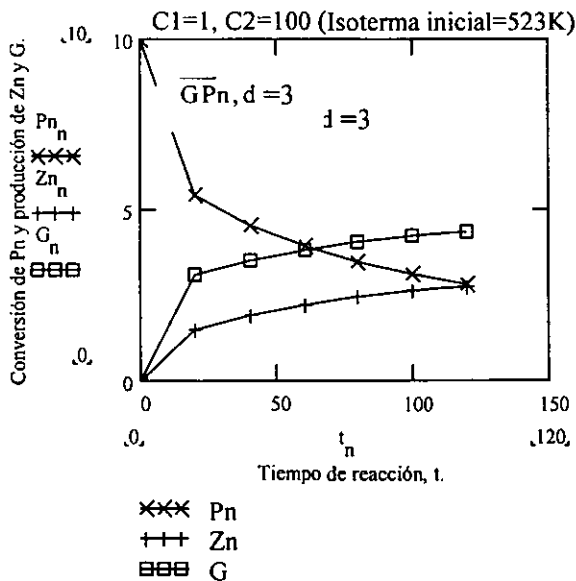


Figura V.57. Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Zn, y etilenglicol, G, para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn}, d = 3$

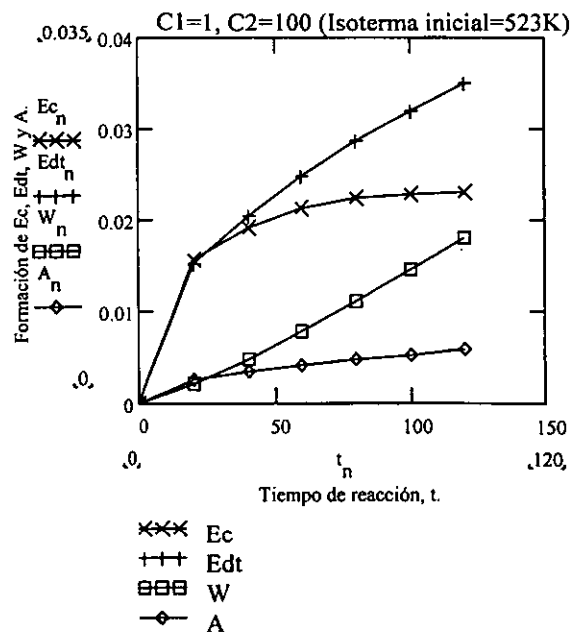


Figura V.58. Formación de subproductos; ácidos, Ec, glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn}, d = 3$

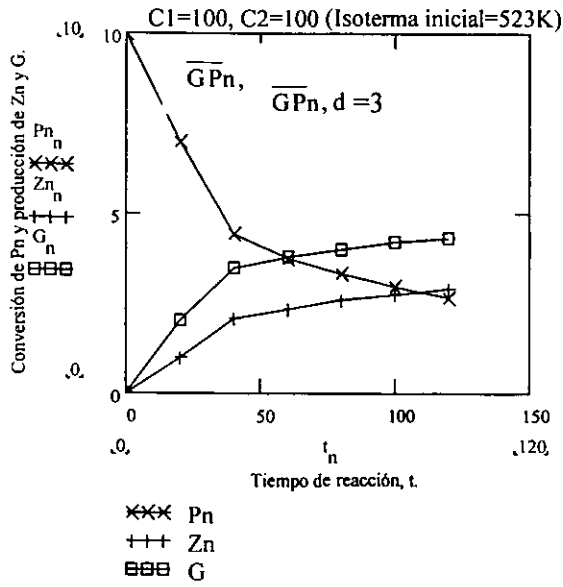


Figura V.59. Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Zn, y etilenglicol, G, para $C_1 = 100$ y $\overline{GPn}, d = 3$

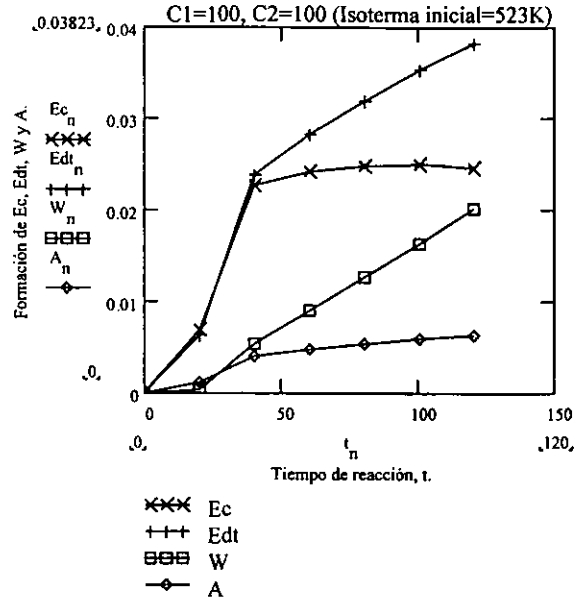


Figura V.60. Formación de subproductos; ácidos Ec, glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, par $C_1 = 100$ y $\overline{GPn}, d = 3$

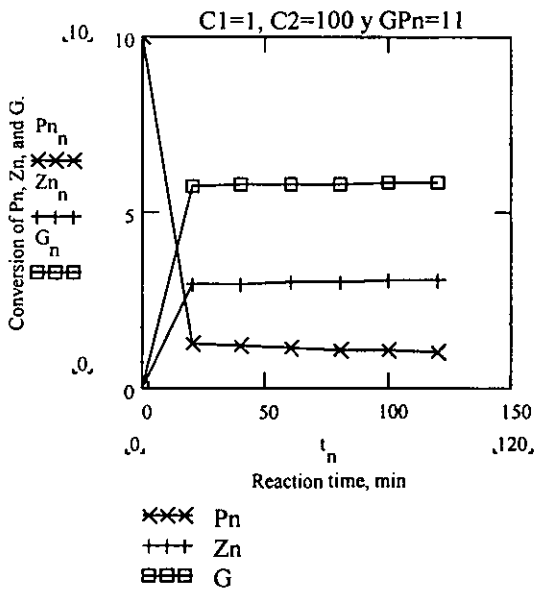


Figura V.61. Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Zn, y etilenglicol, G, para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn}, d = 11$

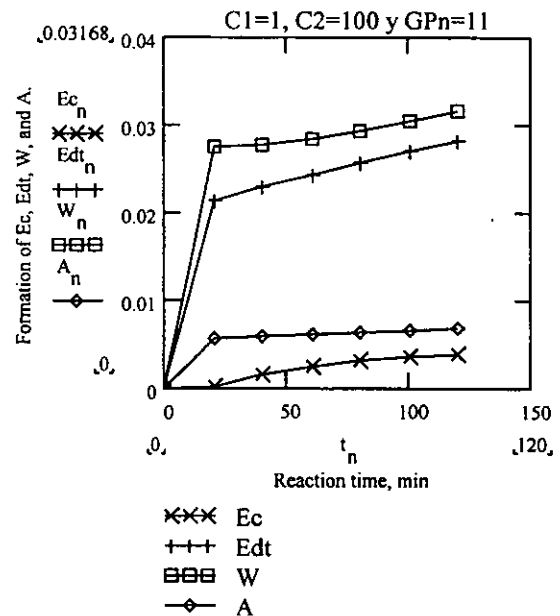


Figura V.62. Formación de subproductos; ácidos, Ec, glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn}, d = 11$

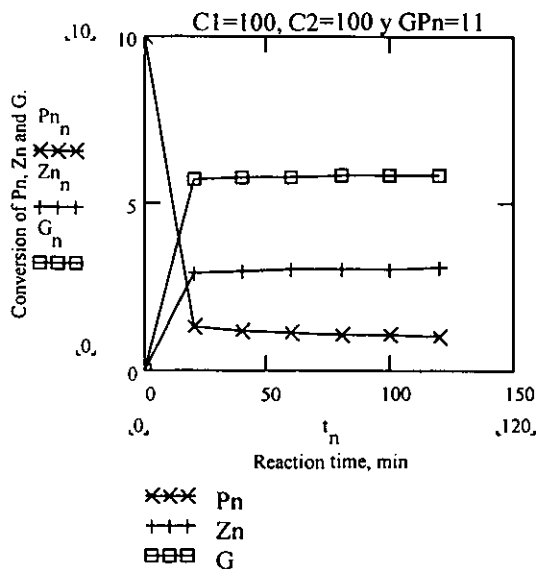


Figura V.63. Conversión de TBHE y producción de grupos diéster, Zn, y etilenglicol, G, para $C_1 = 100$ y $\overline{GPn}, d = 11$

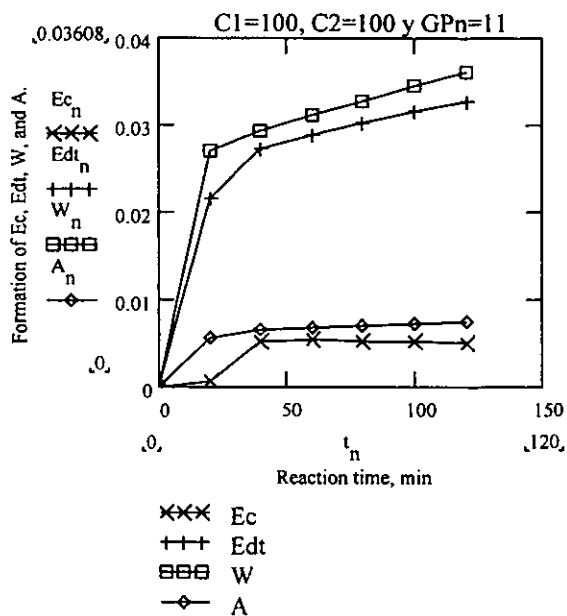


Figura V.64. Formación de subproductos; ácidos, Ec, glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 100$ y $\overline{GPn}, d = 11$

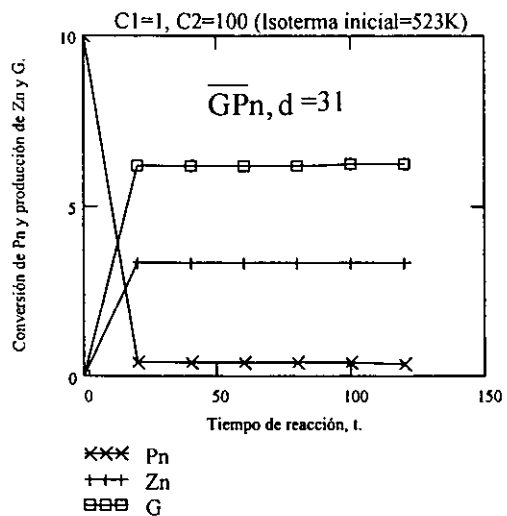


Figura V.65. Conversión de TBHE (P_n) y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, G, para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn}, d = 31$

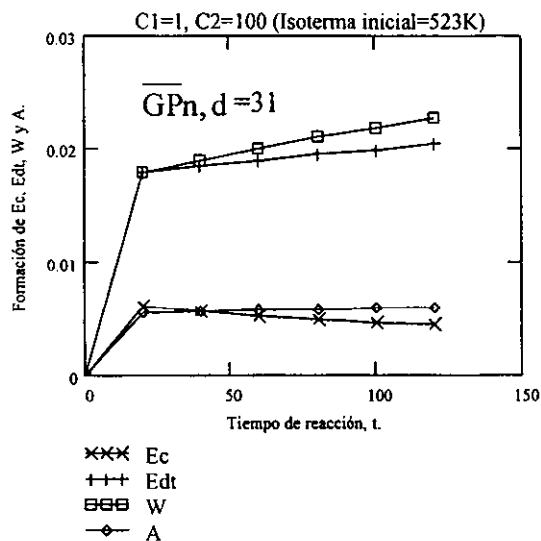


Figura V.66. Formación de subproductos; ácidos, Ec, glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 1$ y $\overline{GPn}, d = 31$

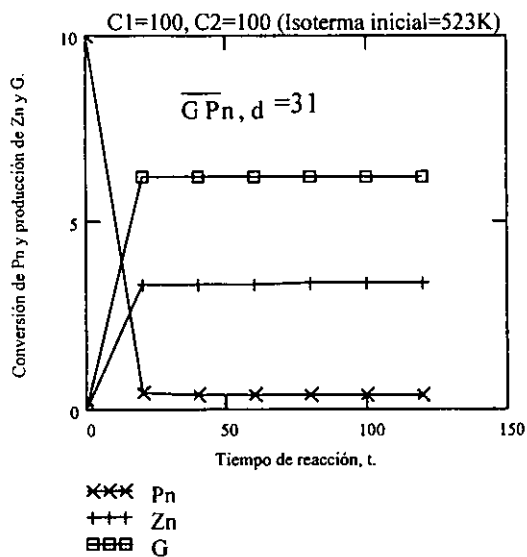


Figura V.67. Conversión de TBHE (P_n) y producción de grupos diéster, Z_n , y etilenglicol, G, para $C_1 = 100$ y $\overline{GPn}, d = 31$

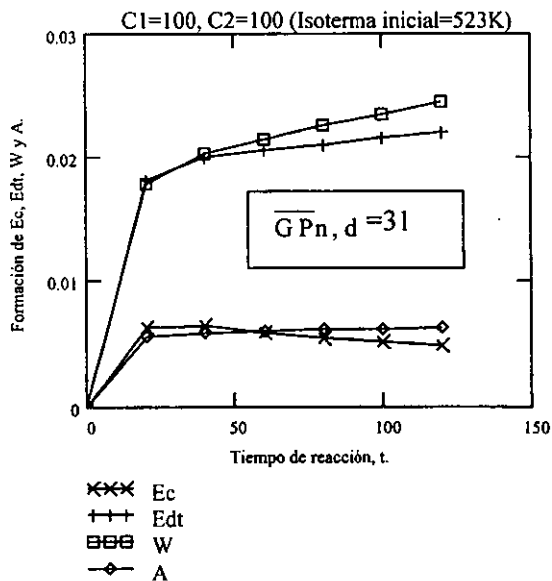


Figura V.68. Formación de subproductos; ácidos, Ec, glicol, Edt, agua, W, y acetaldehído, A, para $C_1 = 100$ y $\overline{GPn}, d = 31$

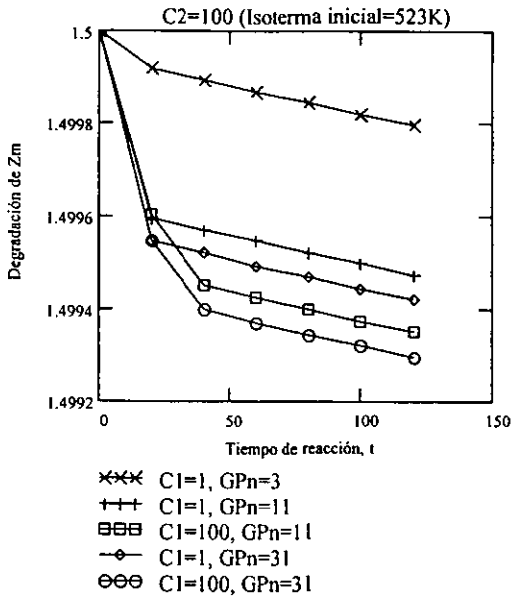


Figura V.69. Degradación de grupos diéster, Z_m , en función del tiempo

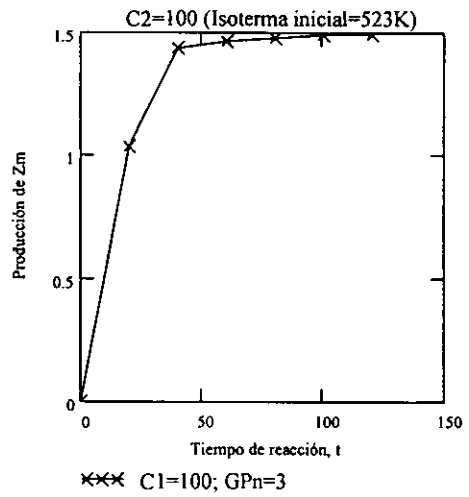


Figura V.70. Formación de grupos diéster, Z_m , en función del tiempo

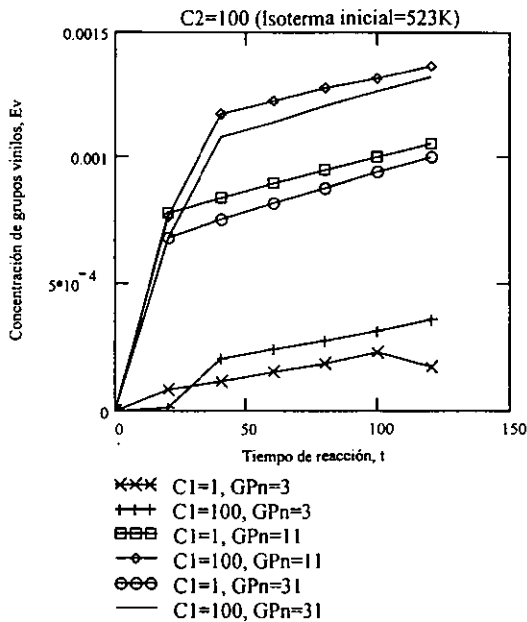


Figura V.71. Formación de grupos vinilos, E_v , como una función del tiempo

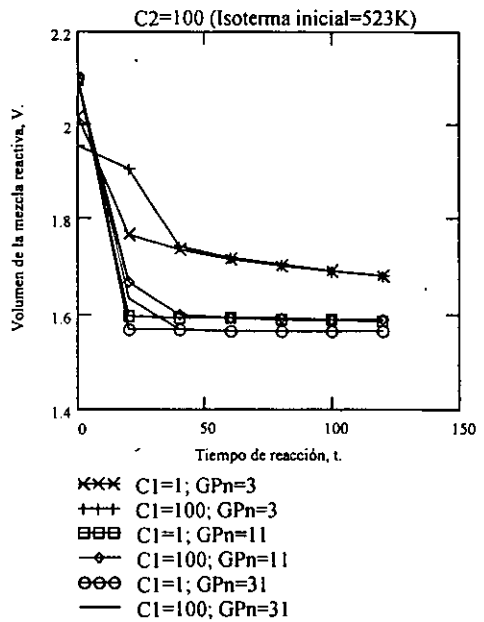


Figura V.72. Comportamiento del volumen de la mezcla reactiva, V , con respecto al tiempo de reacción

La reacción reversible no es favorable para la policondensación y limita la conversión de grupos funcionales ó bien el grado de polimerización, ya que durante la reacción se libera etilenglicol que debe salir del reactor. La extracción de casi todo el etilenglicol se logra con un vacío de 0.1 a 1 mm de Hg (como normalmente se hace en las plantas industriales de PTE). A pesar de lo anterior; se presenta en este trabajo, el comportamiento de productos y subproductos para un sistema cerrado (reacción reversible), ver las Figuras V.75 y V.76. El perfil de temperatura usado y el comportamiento de las constantes de equilibrio, como una función de la temperatura, se presentan en las Figuras V.73 y V.74.

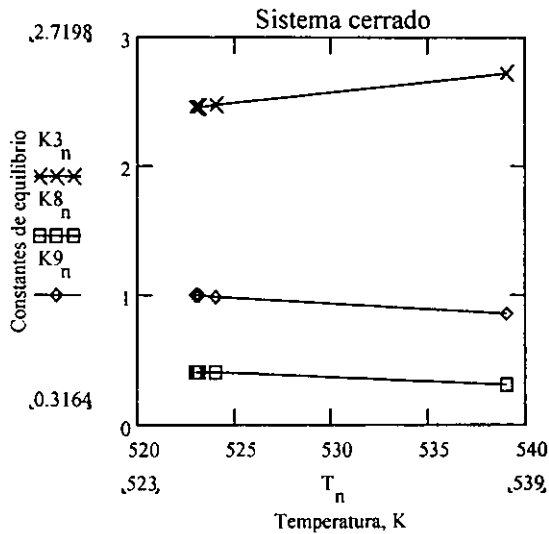


Figura V.73. Comportamiento de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura

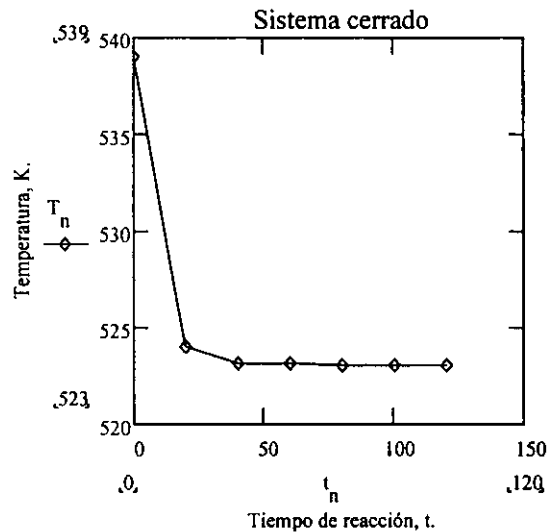


Figura V.74. Perfil de temperatura usado para la reacción reversible

En las Tablas 29, 30 y 31, se hace una comparación de los resultados óptimos obtenidos para un grado de polimerización deseado de 11, usando valores de C_1 de 1 y 100, manteniendo $C_2 = 100$, y usando un valor de $C_2 = 1$, manteniendo $C_1 = 1$. La parte sombreada corresponde a los valores obtenidos en un tiempo de reacción de 100 minutos para valores de C_1 de 1 y 100, y en un tiempo de reacción de 60 minutos para $C_2 = 1$. Los resultados obtenidos en este trabajo, para un grado de polimerización de 11 y para valores de C_1 y C_2 de 1 y 100 respectivamente, fueron comparados con los resultados obtenidos por

Ravindranath *et al.* (Ref. 36) para el proceso de producción del PTE, como se muestra en el Apéndice "G".

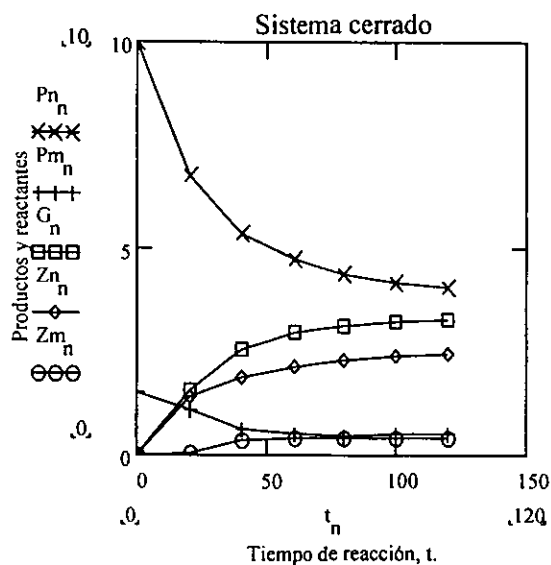


Figura V.75. Conversión de monómeros, P_n y P_m , y formación de productos en función del tiempo de reacción, para un sistema cerrado

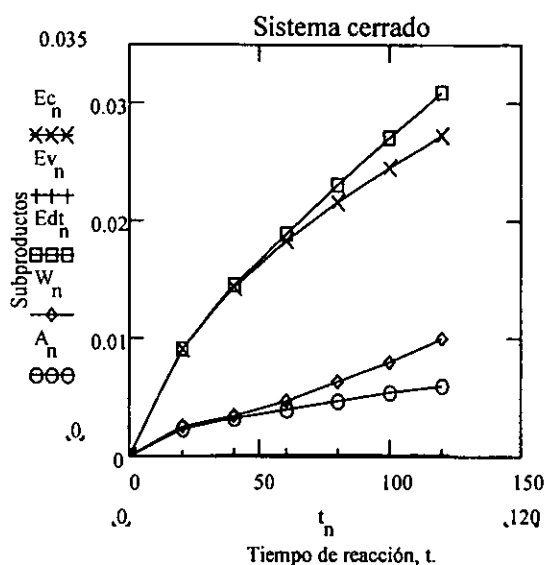


Figura V.76. Formación de subproductos en función del tiempo de reacción, para un sistema cerrado

Tabla V.29. Formación de subproductos para $\overline{GP}_n, d = 11, C_1 = 1, C_2 = 100$ y $t = 100$ min.

$[P_n^*]$	$[P_m^*]$	$[Ec^*]$	$[Ev^*]$	$[Edt^*]$	$[W^{***}]$	$[A^{***}]$	$[G^{***}]$	$[Z_n^{**}]$	$[Z_m^{**}]$
10	1.5	0	0	0	0	0	0	0	1.5
1.254	---	0.000146	0.000785	0.02126	0.02753	0.005736	5.745	2.952	1.49959
1.195	---	0.00148	0.000843	0.02286	0.02777	0.005981	5.772	2.981	1.49957
1.143	---	0.00253	0.000897	0.02430	0.02842	0.006206	5.795	3.006	1.49954
1.095	---	0.00323	0.000950	0.02568	0.02935	0.006422	5.817	3.030	1.49952
1.052	---	0.00368	0.001003	0.02700	0.03046	0.006630	5.836	3.051	1.49949
1.012	---	0.003954	0.001056	0.028270	0.03168	0.006831	5.853	3.070	1.49947

*Equivalentes de grupos terminales hidroxilos, OH's

**Grupos diéster, $R-COOCH_2CH_2OOC-R/R-CO(OCH_2CH_2)_mOOC-R$

***Moles

Tabla V.30. Formación de subproductos para $\overline{GP}_{n,d} = 11$, $C_1 = 100$, $C_2 = 100$ y $t = 100$ min.

[P _n]	[P _m]	[Ec]	[Ev]	[Edt]	[W]	[A]	[G]	[Z _n]	[Z _m]
10	1.5	0	0	0	0	0	0	0	1.5
1.337	---	0.00063	0.000772	0.02155	0.02701	0.00572	5.699	2.915	1.499602
1.1958	---	0.00531	0.00117	0.02727	0.02925	0.00667	5.759	2.983	1.499451
1.1421	---	0.00536	0.001223	0.02883	0.03104	0.00692	5.783	3.009	1.499424
1.0948	---	0.00529	0.00127	0.03024	0.03276	0.00715	5.804	3.033	1.499399
1.0516	---	0.00519	0.001319	0.03157	0.03445	0.00737	5.823	3.055	1.49937
1.0119	---	0.00506	0.001367	0.03284	0.03608	0.00757	5.839	3.075	1.499351

Tabla V.31. Formación de subproductos para $\overline{GP}_{n,d} = 11$, $C_2 = 1$, $C_1 = 1$ y $t = 60$ min.

[P _n]	[P _m]	[Ec]	[Ev]	[Edt]	[W]	[A]	[G]	[Z _n]	[Z _m]
10	1.5	0	0	0	0	0	0	0	1.5
1.15258	---	0.0001	0.0008	0.0209	0.02816	0.00575	5.801	2.998	1.499591
1.10234	---	0.00065	0.000859	0.02236	0.02811	0.00598	5.824	3.022	1.499566
1.05807	---	0.00181	0.000913	0.02368	0.02851	0.00618	5.844	3.044	1.499542
1.0174	---	0.00260	0.000967	0.024952	0.02922	0.00638	5.862	3.064	1.499518
0.97988	---	0.00313	0.001021	0.026176	0.03014	0.00658	5.879	3.082	1.499494
0.94513	---	0.00347	0.001075	0.027356	0.03120	0.00677	5.894	3.099	1.499470

5.3.4. Conclusiones finales

El modelo cinético de la reacción de transesterificación desarrollado en este trabajo predice el avance de la reacción y calcula su constante cinética, sin la necesidad de usar moléculas modelo, a partir de datos experimentales de una sola variable, los cuales pueden ser tomados a cualquier nivel, de laboratorio ó industrial respectivamente. Este modelo toma en cuenta un orden global de reacción de 2, de orden 1 con respecto al tereftalato de dimetilo, TDM, y de orden 1 con respecto al etilenglicol, EG. El orden de la reacción de transesterificación ya ha sido ampliamente estudiado por varios investigadores, por lo que no fue la finalidad de este trabajo determinarlo. Con relación a la reacción de pre-copoltransesterificación entre el tereftalato de etileno, TBHE, y el polioxietilenglicol, POEG, se ha demostrado que la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos. Con base a esto, se supone inicialmente un orden global de reacción de 2, de primer orden con respecto a TBHE y de primer orden con respecto a

POEG, ya que por cada grupo funcional hidroxilo, -OH, de TBHE que reacciona desaparece uno de POEG ó viceversa. Esta suposición ha sido confirmada mediante una regresión lineal de los datos experimentales usados, ver el *apéndice "B"*.

Las constantes cinéticas de las reacciones principales de copolitransesterificación fueron consideradas iguales a las de las reacciones de pre-copolitransesterificación, tomando de base el principio de la igual reactividad de Flory, quien demostró experimentalmente, usando moléculas modelo, que la reactividad de los grupos funcionales de monómeros, dímeros y oligómeros es la misma. Las constantes cinéticas de las reacciones secundarias del proceso de producción del copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)) fueron tomadas de la literatura especializada. Estas corresponden a las constantes cinéticas de las reacciones secundarias que ocurren en el proceso de producción del poli (tereftalato de etileno) (PTE) excepto la reacción de degradación del diéster de polioxietilenglicol (Z_m), cuyo mecanismo es considerado igual al de la reacción de degradación del diéster de etileno (Z_n) (Ref. 27).

Constantes cinéticas	Observación
$k_3 = 1.84 \cdot 10^5 \cdot e^{-19380/RT}$	Constante cinética calculada
$k_4 = 2.22 \cdot 10^6 \cdot e^{-19560/RT}$	Constante cinética calculada
$k_5 = 4.16 \cdot 10^9 \cdot e^{-29800/RT}$ $k_6 = 4.16 \cdot 10^9 \cdot e^{-29800/RT}$ $k_7 = 4.16 \cdot 10^9 \cdot e^{-29800/RT}$ $k_8 = 1.04 \cdot 10^6 \cdot e^{-17600/RT}$ $k_9 = 1.04 \cdot 10^6 \cdot e^{-17600/RT}$ $k_{10} = 7.56 \cdot 10^{10} \cdot e^{-40630/RT}$ $k_{11} = 7.56 \cdot 10^{10} \cdot e^{-40630/RT}$ $k_{12} = 1.84 \cdot 10^5 \cdot e^{-19380/RT}$	Constantes cinéticas de las reacciones secundarias tomadas de la literatura
$k_5 = k_6 = k_7, \quad k_8 = k_9 \quad \text{y} \quad k_{10} = k_{11}$	El mecanismo de reacción es similar

El modelo matemático para la optimización del reactor de copolitransesterificación ha sido usado tanto para un sistema abierto como para un sistema cerrado. El modelo fue desarrollado bajo las siguientes consideraciones: 1. La reacción de copolitransesterificación es irreversible, 2. Los subproductos más ligeros, G, W y A, salen, totalmente, del sistema reactante inmediatamente después de que se forman, 3. En el proceso de producción del COPEPOE ocurren, además de las reacciones secundarias del proceso del PTE, dos

reacciones secundarias más que son: La reacción de degradación del diéster Z_m , *reacción 12*, y la reacción de Z_m con etilenglicol, G, *reacción 5*. Los valores de los parámetros cinéticos de estas dos reacciones se consideran iguales a los valores de las reacciones de degradación del diéster Z_n , *reacción 11*, y la reacción de Z_n con etilenglicol, G, *reacción 3*. La consideración anterior supone que el mecanismo de reacción, tanto de la degradación de Z_n y Z_m como de la reacción de Z_n y Z_m con EG, es el mismo, 4. Se usó una isoterma supuesta inicial dentro del intervalo de 220 y 260 °C. Este intervalo se establece con base a dos características fundamentales de polímeros termoplásticos, el *punto de fusión* del COPTPEOE, para el COPTTPOTM comercial oscila entre 190 y 210 °C, *límite inferior*, y la temperatura a la cual comienza a ser significativa la *formación de subproductos*, *límite superior*, que es de 250 °C para el proceso de producción del COPTTPOTM, 5. Se fijan tanto el grado de polimerización número promedio deseado, $\overline{G}P_{n,d} = 11$, como el tiempo de reacción, $t = 2$ horas, 6. El volumen de la mezcla reactante es variable, aumenta con la temperatura y disminuye con el desprendimiento de etilenglicol, G. Debido a esto, la variación de la concentración de catalizador es insignificante y no se incluye en el modelo cinético y 7. Los valores de las constantes cinéticas de las reacciones secundarias fueron tomados de la literatura. Se supusieron inicialmente tres perfiles de temperatura isotérmicos de 513K, 523K y 533K. Por debajo de 513K es difícil obtener un copoliéster de alto peso molecular ó de propiedades comerciales. Por arriba de 533K hay desbordamiento (overflow) y, además, a esta temperatura aumenta la formación de subproductos. Por lo tanto, para la optimización del reactor de copoliéster se recomienda usar inicialmente un perfil de temperatura isotérmico de 523K.

Se usaron valores de C_1 en el intervalo de 0.5 a 100, manteniendo C_2 constante e igual a 100, y valores de C_2 en el intervalo de 1 a 1000, manteniendo C_1 constante e igual a 1. Se compararon los resultados obtenidos tanto para los valores de C_1 igual a 1 y 100, manteniendo $C_2 = 100$, como para los valores de $C_2 = 1$ y $C_1 = 1$. Se encontró que el valor de $C_1 = 1$ da el menor valor de la función objetivo y como consecuencia la menor formación de subproductos en un tiempo de 60 minutos, aunque se requiere mucho más tiempo de computación que usando $C_2 = 100$. Cuando el grado de polimerización deseado es mayor de 10, el valor de $\alpha = 0.1$ deja de ser importante, por lo que se procede a seleccionar un valor de α más pequeño. Para $C_1 = 1$ y $\overline{G}P_{n,d} = 11$, se seleccionó el valor de

0.005 a partir de la iteración 48; para $C_1 = 100$ y $\overline{GP}_{n,d} = 11$, se seleccionaron los valores de 0.005 y 0.0005, y para $C_2 = 1$ y $\overline{GP}_{n,d} = 11$ se seleccionó el valor de 0.01. El problema de optimización se hizo en dos partes: 1. En la primera, se conoce con que perfil de temperatura se logra consumir todo el segmento blando, P_m , y cual es el grado de polimerización máximo alcanzado cuando esto sucede y 2. En la segunda, el segmento blando, P_m , ya no interviene en la copolitransesterificación y sólo se considera, para el problema de optimización, la reacción de homopolitransesterificación entre grupos funcionales de P_n . Además, en esta segunda parte se alcanza el grado de polimerización deseado, $\overline{GP}_{n,d}$, que para este problema de optimización fue de 11. La temperatura a la cual se consume todo el segmento blando, P_m , es de 540K, para una isoterma inicial de 523K y $C_1 = 1$, y 538K, para una isoterma inicial de 533K y $C_1 = 1$.

Se encontró que los perfiles óptimos de temperatura tanto para un grado de polimerización de 11 como para un grado de polimerización de 31, son semejantes con una diferencia de aproximadamente 2 grados Kelvin como se ilustra en las *Figuras V.54 y V.55*. Basados en esta observación y tomando en cuenta una conversión máxima de 90%, como sucede en la práctica industrial (Ref. 37) para el proceso de producción del PTE, nosotros concluimos que con un grado de polimerización de 11 es posible diseñar el reactor de copolitransesterificación para la segunda etapa del proceso de producción del copoli (tereftalato de etileno-polioxietileno) (es decir para una etapa de reacción antes de la final). En la *Tabla V.26* se observa que para $C_1 = 1$, el grado de polimerización, $\overline{GP}_{n,d}$, se alcanza en un tiempo de reacción de 100 minutos, en la iteración 48, con un error de 0.09%, siendo el valor de función objetivo igual a 8.4. En la misma Tabla pero en la iteración 52 el grado de polimerización se alcanza en un tiempo de 120 minutos con un error de 0.27%, siendo el valor de la función objetivo igual a 11.23. De aquí concluimos que el perfil óptimo de temperatura es el que aparece en la *Tabla V.26* y en la iteración 48, para un grado de polimerización deseado de 11 y para $C_2 = 100$, y el que aparece en la *Tabla V.28*, para el mismo grado de polimerización y $C_2 = 1$. La formación de subproductos es menor cuando usamos un valor de $C_1 = 1$ que cuando usamos un valor de $C_1 = 100$, como se puede ver en las *Tablas V.29 y V.30*, y es menor cuando usamos un valor de $C_2 = 1$ que cuando usamos un valor de $C_2 = 100$, como se puede ver en la *Tabla V.31*.

C_1	C_2	$\overline{GP}_{n,d}$	t (min.)	I
1.0	1.0	11	60	0.046
1.0	1.0	11	80	0.148
1.0	100	11	80	7.5
1.0	100	11	100	8.4
1.0	100	11	120	11.23
100	100	11	100	21
100	100	11	120	21.8

Si la formación de subproductos para $C_1 = 100$ cae en los límites permisibles de calidad, para una adecuada aplicación del copoliéster final, se recomienda usar el perfil de temperatura que aparece en la *Tabla V.27* y en la iteración 11, para un grado de polimerización de 11, por la siguiente razón: Cada iteración tarda aproximadamente 7 minutos en una computadora Pentium de 200 MH. Por lo tanto, el costo de computación es mayor para $C_1 = 1$ que para $C_1 = 100$. Mientras que para $C_1 = 1$ el tiempo total es de 5.6 horas para $C_1 = 100$ es de 1.3 horas.

Por otro lado, observamos que es pérdida de tiempo emplear un sistema cerrado (reacción reversible) para la producción del copoli (tereftalato de etileno-polioxi-etileno), ya que si no logramos extraer el etilenglicol de la masa reactiva simplemente nunca podremos obtener un copoliéster de alto peso molecular.

TRABAJO FUTURO

Como trabajo futuro se tiene en mente usar el reactor mostrado en la *Figura 1* para la producción del copoliéster elastomérico copoli (tereftalato de etileno-polioxietileno) a nivel planta piloto, con el fin de ver el efecto que tiene el vacío en la formación de subproductos y en la viscosidad intrínseca. Este reactor piloto está provisto de: 1. Un sistema de calentamiento eléctrico, 2. Un controlador digital de temperatura de 0 a 300 °C, 3. Una columna de destilación empacada (B2), 4. Un serpentín en el domo de la columna para mantener un reflujo, 5. Un condensador (C2), 6. Un tanque receptor de condensados (D2), 7. Una trampa de vapores del subproducto, etilenglicol, que se desprende de la reacción, 8. Un sistema de vacío para remover el etilenglicol y 9. Un registrador de vacío en mm de Hg.

También se tiene en mente, diseñar el reactor para la producción del copoli (tereftalato de etileno-polioxietileno), a nivel industrial, en base a los resultados obtenidos de la optimización, suponiendo que se desea un grado de polimerización de 11 (91.4% de conversión). Para el diseño del reactor se usará la *ecuación 1* (Ref. 43) de balance de energía que se muestra a continuación.

$$Q = \Delta H_R \cdot (r \cdot V) + m_t \cdot C_p \cdot dT/dt \quad (1)$$

Donde: $Q = UA\Delta T$ (calor transferido de los alrededores), $dT/dt =$ perfil de temperatura, $\Delta H_R =$ calor de reacción, $r =$ rapidez de la reacción, $V =$ volumen de la mezcla reactiva (volumen variable), $m_t =$ masa total y $C_p =$ capacidad calorífica de cada componente.

Para la producción de un copoliéster de alto peso molecular es importante diseñar un reactor especial para la etapa final de la policondensación, para esto se debe tomar en cuenta la resistencia de transferencia de masa, que a partir de un grado de polimerización de 30 aproximadamente pasa a ser la etapa controlante de la reacción de policondensación, K. Ravindranath *et al.* (Ref. 36). Por lo tanto, en esta parte se debe reducir la resistencia de transferencia de masa, tanto como sea posible, usando reactores especiales de película

delgada. Para el diseño de este reactor se utilizará la segunda ley de Fick, la cual expresa que el movimiento del material volátil, etilenglicol (G), a través de la mezcla viscosa puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$\partial[G]/\partial t = \mathfrak{D}_G \cdot \nabla^2 [G] + \mathfrak{R}_G \quad (2)$$

Donde [G] es el material volátil que es removido de la mezcla reactiva, \mathfrak{D}_G es el coeficiente de difusividad, ∇^2 es la segunda derivada con respecto al espesor de la capa líquida al cuadrado y \mathfrak{R}_G es la rapidez de la reacción para la formación de G.

La velocidad media de remoción de G en todo el tiempo, puede ser determinada mediante la *ecuación 3* mostrada a continuación.

$$\bar{N}_{G,Y} |_{Y_0} = \frac{1}{t_f} \cdot \int_{t_0}^t \mathfrak{D}_G \cdot \left. \frac{\partial [G]}{\partial Y} \right|_{Y=Y_0} dt = \frac{1}{t_f} \cdot \int_{Y=0}^{Y_0} \{ ([G] + [P])_{t=0} - ([G] + [P])_{t_f} \} dY \quad (3)$$

Donde: "Y" es el espesor del capa líquida y $[P_n]$ es la concentración de moléculas poliméricas.

Hay dos formas geométricas de reactores especiales para la etapa final de policondensación: 1. En una, la masa reactiva es una película delgada, de espesor $Y = Y_0$, aplicada sobre una pared impermeable. En $t = 0$, la masa reactiva entera tiene concentraciones uniformes (usualmente cercanas al equilibrio termodinámico con respecto a la presión de la fase gaseosa) $[P_1]_0$, $[P_n]_0$, $[G]_0$, etc. En $t \geq 0$, la concentración del subproducto volátil, G, es inferior en la fase gas usualmente por aplicación de vacío, ver las *Figuras 2 y 3*. En la *Figura 2*, se muestra un generador de área interfacial, en el cual se genera una película delgada por medio de discos rotatorios sumergidos parcialmente en la masa de reacción. En la *Figura 3*, se muestra un reactor cilíndrico en el que mediante paletas o aletas de contacto se aplica una película delgada sobre las paredes de aproximadamente 1mm, 2. En una segunda forma geométrica, es necesario burbujear un gas inerte a través de la masa reactiva para remover el componente volátil, G. De esta forma se alcanza un copolímero de alto peso molecular (Ref. 25, 44, 45).

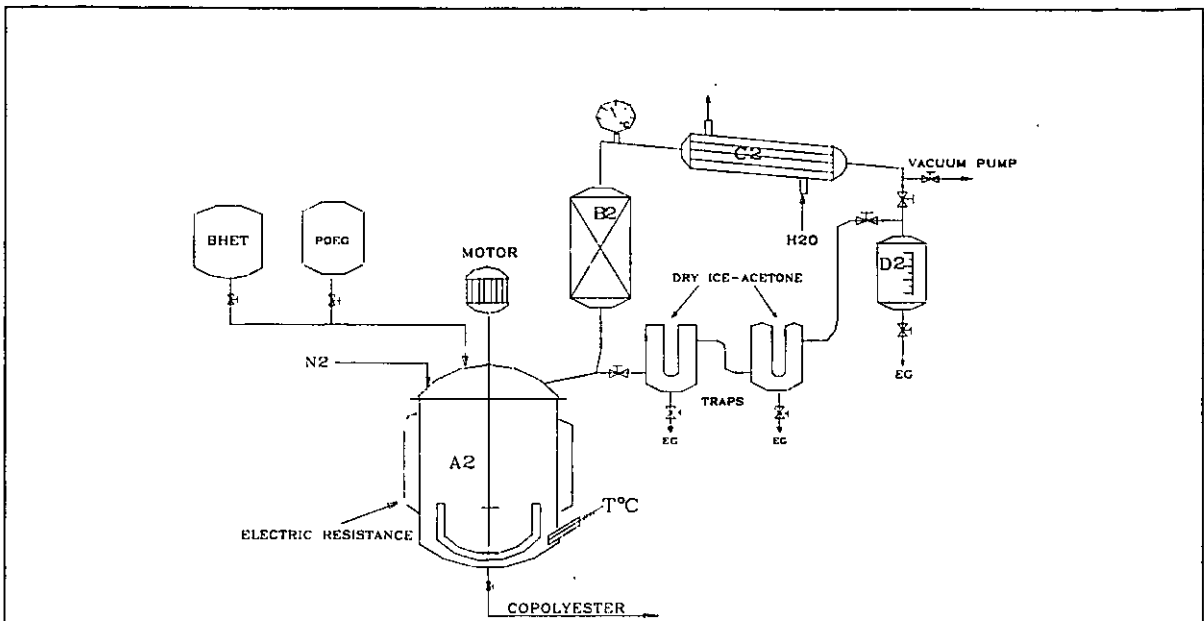


Figura A. Reactor de copolitransesterificación de acero inoxidable

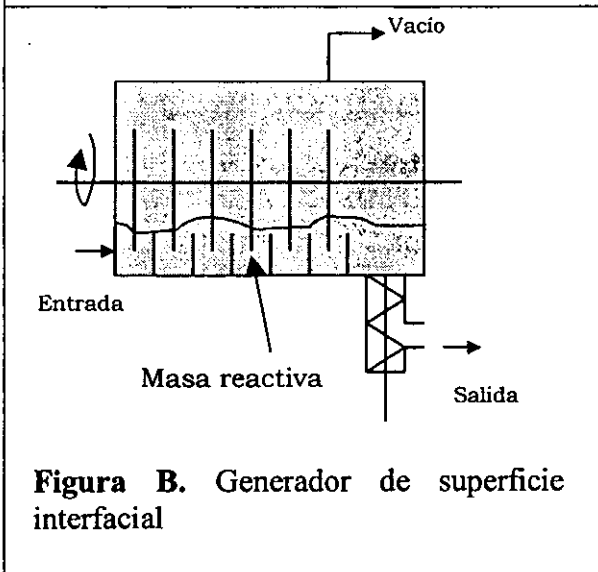


Figura B. Generador de superficie interfacial

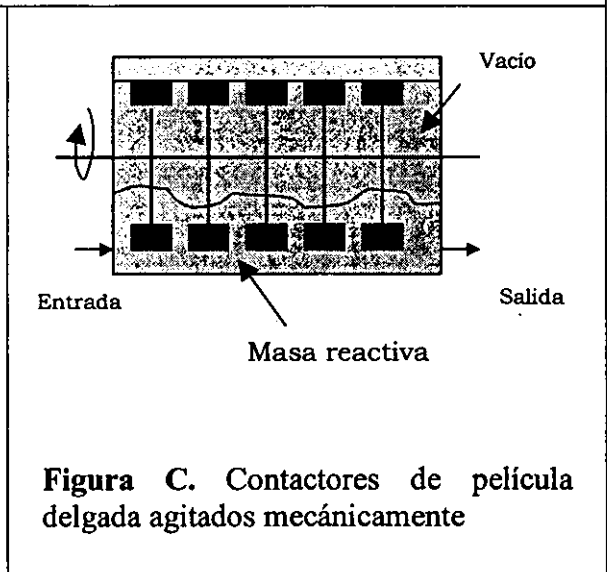


Figura C. Contactores de película delgada agitados mecánicamente

APÉNDICE A

**DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES PARA DETERMINAR LOS
PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE
TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE EL TDM Y EG**

ESQUEMA DE REACCIÓN

Reacción de intercambio de éster entre el TDM y EG



Reacción de transesterificación entre el TDM y TBHE



MODELO CINÉTICO

$$d(g)/dt = -2k_1(E_m)(g)/V \quad (3)$$

$$d(P_n)/dt = 2k_1(E_m)(g)/V - k_2(E_m)(P_n)/V \quad (4)$$

$$d(m)/dt = 2k_1(E_m)(g)/V + k_2(E_m)(P_n)/V \quad (5)$$

El volumen aumenta cuando aumenta la temperatura y disminuye cuando se libera metanol de las *reacciones 1 y 2*. Debido a esta variación en el volumen, se define una expresión general de esta variable en función de los volúmenes molares del TDM, EG, y metanol.

$$V = (V_{TDM})(TDM_0) + (V_{EG})(g_0) - (V_m)(m) \quad (6)$$

Los volúmenes molares son expresados en función de la temperatura por medio de las siguientes ecuaciones (Ref. 25):

$$V_{TDM} = 191.5(1 + 0.0014(T - 413)) \quad (7)$$

$$V_{EG} = 60.6(1 + 0.0014(T - 413)) \quad V_i = \text{cm}^3/\text{mol} \text{ y } T = K \quad (8)$$

$$V_m = 43.5(1 + 0.0014(T - 413)) \quad (9)$$

Aplicando un balance de materia en las reacciones 1 y 2 (Ref. 24), obtenemos las expresiones matemáticas para E_m , P_n y Z_n en función del etilenglicol, g , y del metanol, m .

Balance de masa en la reacción 1 de intercambio de éster

$$-dE_{m1}/dt = -dg/dt = dP_{n1}/dt = dm_1/dt \quad (1.1)$$

$$E_{m0} - E_{m1} = g_0 - g = P_{n1} = m_1 \quad (1.2)$$

Balance de masa en la reacción 2 de transesterificación

$$-dE_m/dt = -dP_n/dt = dE_mP/dt = dm/dt \quad (2.1)$$

$$E_{m1} - E_m = P_{n1} - P_n = Z_n = m - m_1 \quad (2.2)$$

Las expresiones matemáticas obtenidas del balance de masa, para E_m , P_n y Z_n , son:

$$E_m = E_{m0} - m \quad (10)$$

$$P_n = 2(g_0 - g) - m \quad (11)$$

$$Z_n = m + g - g_0 \quad (12)$$

Al dividir la ecuación 4 entre la ecuación 3 se obtiene la ecuación diferencial 13:

$$\frac{dP_n}{dg} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot [E_m] \cdot [g] - k_2 \cdot [E_m] \cdot [P_n]}{-2 \cdot k_1 \cdot [E_m] \cdot [g]}$$

$$\frac{dP_n}{dg} = \left[\frac{k_2}{2 \cdot k_1} \right] \cdot \left[\frac{P_n}{g} \right] - 1 \quad \text{Sí, } K = k_2/2k_1$$

$$dP_n/dg = [K/g] \cdot (P_n) - 1 \Rightarrow dP_n/dg - [K/g] \cdot (P_n) = -1 \quad (13)$$

La solución de la ecuación diferencial 13 es:

$$P_n = C \cdot e^{-\int (-K/g) \cdot dg} + e^{-\int (-K/g) \cdot dg} \cdot \int (-1) \cdot e^{\int (-K/g) \cdot dg} \cdot dg$$

$$P_n = C \cdot g^K + (1/1 - K) \cdot \left[g_0^{1-K} \cdot g^K - g \right]$$

Para $t_0 = 0$; $g = g_0$, $P_n = P_{n0} = 0$ y $C = 0$

$$P_n = [1/1-K] \cdot [g_0^{1-K} g^K - g] \quad (14)$$

Sustituyendo la variable P_n de la ecuación 14 por la expresión de la variable P_n de la ecuación 11 se obtiene una función $F(K,g)$, con la cual se calculan los moles de etilenglicol, g , que no han reaccionado cuando “m” moles de metanol han sido producidos.

$$F(K,g) = [1/1-K] \cdot [g_0^{1-K} g^K - g] - 2(g_0 - g) + m = 0 \quad (15)$$

El modelo cinético para la producción de metanol está dado por la ecuación 5 de la siguiente forma:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot (E_m) \cdot [g + \kappa \cdot (P_n)]}{V} \quad (16)$$

Haciendo $f(m,\kappa) = \frac{V}{(E_m) \cdot [g + \kappa \cdot (P_n)]}$ y sustituyendo las variables E_m y P_n por las expresiones de E_m y P_n de las ecuaciones 10 y 11, la función $f(m,K)$ queda de la siguiente forma:

$$f(m, \kappa) = \frac{V}{(E_{m0} - m) \cdot [g + \kappa \cdot (2 \cdot g_0 - 2 \cdot g - m)]} \quad (17)$$

La integral de la ecuación 16 es la siguiente:

$$H(m, K) = \frac{1}{2} \cdot \int_0^m f(m, \kappa) \cdot dm = k_1 \cdot t \quad (18)$$

Despejando k_1 de la ecuación 18 obtenemos la siguiente relación:

$$k_1 = \frac{H(m, \kappa)}{t} \quad (19)$$

k_2 puede ser determinada, multiplicando K por k_1 :

$$k_2 = (K) \cdot (k_1) \quad (20)$$

Usando la *ecuación 19* se obtiene una serie de valores de k_1 para cada valor de K . Con este perfil de valores de k_1 y con el perfil de temperatura lineal o no lineal aplicado, se evalúan los parámetros de la ecuación de Arrhenius, A y E , por medio de un análisis lineal o no lineal y través de las siguientes ecuaciones:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (21)$$

$$H(m, \kappa) = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot t \quad (22)$$

APÉNDICE B

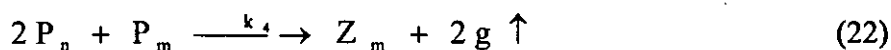
ORDEN DE REACCIÓN Y DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES PARA DETERMINAR LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN ENTRE EL TBHE Y POEG (Ref. 24)

ESQUEMA DE REACCIÓN

Reacciones de pre-copolitransesterificación



$$k_3 = k_H \text{ y } k_4 = k_C$$



MODELO CINÉTICO

$$d(P_n)/dt = -k_3(P_n)^2/V - k_4(P_n)(P_m)/V \quad (23)$$

$$d(P_m)/dt = -k_4(P_n)(P_m)/V \quad (24)$$

$$d(g)/dt = k_3(P_n)^2/V + k_4(P_n)(P_m)/V \quad (25)$$

ORDEN DE REACCIÓN

$$Y_i := \text{slope}(vx, vy) \cdot t_i + \text{intercept}(vx, vy)$$

$$m := \text{slope}(vx, vy)$$

$$b := \text{intercept}(vx, vy)$$

Los valores de la expresión integral, de la ecuación 24, con respecto al tiempo, se ajustan adecuadamente a una recta que pasa por el origen de una pendiente de aproximadamente 2, como se puede ver en la *Figura B.1.* Este comportamiento confirma que el orden global de la reacción es de 2, como se supuso inicialmente, de orden 1 para cada una de las variables P_n y P_m respectivamente.

Reacción de pre-copolitransesterificación

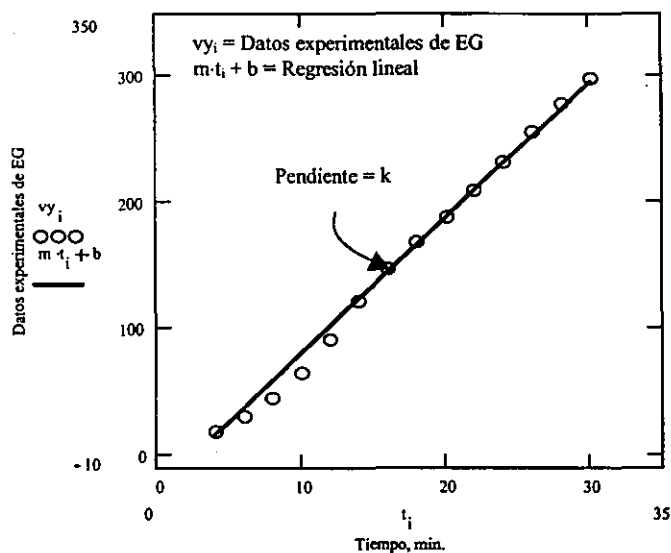


Figura B.1. Comportamiento de los valores de la integral con respecto al tiempo

El volumen de la mezcla de reacción, V , aumenta cuando aumenta la temperatura, T , y disminuye conforme se remueve etilenglicol, g , del sistema de reacción. La expresión del volumen, V , en función de T y g , se muestra a continuación:

$$V = (V_{DMT}) (\eta_{TDM0}) + (V_{EG}) (g_0) - (V_{m,f}) (m_f) + (V_{POEG}) (Pg_0) - (V_{EG}) (g) \quad (26)$$

$$V_{POEG} = 989.2[1+0.0014(T-483)] \quad V_{POEG} [=] \text{ cm}^3/\text{mol y } T [=] \text{ K} \quad (27)$$

Donde: η_{TDM0} son los moles iniciales de TDM; g son los moles de etilenglicol que son removidos de las reacciones, 21 y 22, de precopolitransesterificación entre el TBHE y POEG; m_f son los moles finales de metanol removidos durante la reacción de transesterificación entre el TDM y EG; y V_{TDM} , V_{EG} y V_{mf} son los volúmenes molares de TDM, EG y metanol total removido de la transesterificación respectivamente.

El grado de polimerización promedio en número \overline{GP}_n del prepolímero puede ser determinado por medio de las siguientes técnicas: 1. Cromatografía de Permeación de Gel (CPG), 2. Determinación de grupos funcionales iniciales $[P_{n0}]$ y finales $[P_n]$ y 3. Medición de la cantidad de etilenglicol, g , que se remueve del sistema de reacción.

La ecuación de Carothers es usada para determinar el grado de polimerización promedio en número \overline{GP}_n .

$$\overline{GP}_n = \frac{1}{1 - p} \quad (28)$$

El grado de conversión de grupos funcionales, p , puede ser determinado por medio de las siguientes relaciones:

$$p = \frac{[(P_{n_0}) + (P_{m_0})] - [(P_n) + (P_m)]}{[(P_{n_0}) + (P_{m_0})]} \quad (29)$$

o bien

$$p = \frac{2 \cdot g}{P_{n_0} + P_{m_0}} \quad (30)$$

Sustituyendo p de la *ecuación 28* por la expresión de p de la *ecuación 29* se obtiene la siguiente expresión de \overline{GP}_n en función de grupos funcionales iniciales y finales.

$$\overline{GP}_n = \frac{[(Pn_0) + (Pm_0)]}{[(Pn) + (Pm)]}, \quad (31)$$

Sustituyendo la *ecuación 30* en la *ecuación 28* se obtiene la expresión de \overline{GP}_n en función de los moles de etilenglicol, g , que son removidos durante la reacción de precopoltransesterificación.

$$\overline{GP}_n = \frac{Pn_0 + Pm_0}{Pn_0 + Pm_0 - 2 \cdot g} \quad (32)$$

Sustituyendo la *ecuación 30* en la *ecuación 29*, se obtiene la siguiente expresión de P_n :

$$P_n = Pn_0 + Pm_0 - 2 \cdot g - Pm \quad (33)$$

Dividiendo la *ecuación 22* entre la *ecuación 23* se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d[Pn]}{d[Pm]} = \frac{-k_H \cdot [Pn]^2 - k_C \cdot [Pn] \cdot [Pm]}{-k_C \cdot [Pn] \cdot [Pm]} \quad (34)$$

$$\frac{d[Pn]}{d[Pm]} - [k_H/k_C] \cdot \frac{[Pn]}{[Pm]} = 1 \quad (35)$$

k_H y k_C son las constantes k_3 y k_4 de las *reacciones 21* y *22* de este apéndice. Si hacemos $r_C = k_3/k_4$, la *ecuación 35* queda de la siguiente forma:

$$\frac{d[Pn]}{d[Pm]} - r_C \cdot \frac{[Pn]}{[Pm]} = 1 \quad (36)$$

Resolviendo la *ecuación 36* se obtiene una expresión para P_n en función de r_c y P_m .

$$P_n = C \cdot e^{-\int (-r_c/P_m) \cdot dP_m} + e^{-\int (-r_c/P_m) \cdot dP_m} \cdot \int (1) \cdot e^{\int (-r_c/P_m) \cdot dP_m} \cdot dP_m$$

$$P_n = C \cdot [P_m]^{r_c} + [P_m]^{r_c} \cdot \left[\frac{[P_m]^{1-r_c}}{1-r_c} - \frac{[P_{m,0}]^{1-r_c}}{1-r_c} \right] \quad (37)$$

En $t = 0$; $P_m = P_{m,0}$, $P_n = P_{n,0}$ y $C = P_{n,0}/P_{m,0}^{r_c}$

Substituyendo el valor de C en la *ecuación 37* se obtiene una nueva expresión para P_n .

$$P_n = \left[\frac{P_{n,0}}{P_{m,0}^{r_c}} \right] \cdot P_m^{r_c} - \left[\frac{1}{1-r_c} \right] \cdot \left[(P_{m,0})^{r_c} \cdot P_m^{r_c} - P_m \right] \quad (38)$$

Substituyendo la variable P_n de la *ecuación 38* por la expresión de la variable P_n de la *ecuación 32* se obtiene una función $f(g, r_c)$, con la cual se calculan los moles de polioxietilenglicol, P_m , que no han reaccionado cuando “ g ” moles de etilenglicol han sido producidos.

$$f(P_g, r_c) = \left[\frac{P_{n,0}}{P_{m,0}^{r_c}} \right] \cdot P_m^{r_c} - \left[\frac{1}{1-r_c} \right] \cdot \left[(P_{m,0})^{r_c} \cdot P_m^{r_c} - P_m \right] - (P_{n,0} + P_{m,0} - 2 \cdot g - P_m) \quad (39)$$

Las *ecuaciones 23* y *24* toman la siguiente forma:

$$I(P_m, g) = \int_{P_{m,0}}^{P_m} \frac{V}{[(P_n) \cdot (P_m)]} \cdot dP_m = -k_4 \cdot t \quad (40)$$

$$I(P_n, r_c) = \int_{P_{n,0}}^{P_n} \frac{V}{\left[(P_n) \cdot \left\{ (P_m) + \frac{1}{r_c} \cdot (P_m) \right\} \right]} \cdot dP_n = -k_3 \cdot t \quad (41)$$

Las constantes cinéticas k_3 y k_4 pueden ser determinadas por medio de las siguientes relaciones:

$$k_4 = \frac{I(Pm, r c)}{t}, \quad (42)$$

$$k_3 = \frac{I(Pn, r c)}{t}. \quad (43)$$

Los parámetros de la ecuación de Arrhenius A y E se determinan, por regresión lineal o múltiple, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$k_4 = Ae^{-\frac{E}{R \cdot T}} \quad (44)$$

$$I(Pn, r c) = Ae^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot t \quad (45)$$

APÉNDICE C

DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES USADAS EN EL PROBLEMA DE OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR DE COPOLI (TEREFTALATO DE ETILENO-POLIOXIETILENO)

Hay tres teorías para el análisis de un sistema dinámico: a). Cálculo de variaciones (Euler, 1744), b). Programación dinámica (Bellman, 1957) y c). Teoría del control óptimo (Pontryagin, 1962). Muchos de los métodos de cálculo de variaciones fueron desarrollados hace más de 200 años por Euler (1701-1783), Lagrange (1736-1813), y otros. Estos han sido utilizados para la optimización de funcionales. El cálculo de variaciones determina las condiciones necesarias pero no las suficientes para alcanzar el valor óptimo de una integral, es decir las condiciones que minimizan ó maximizan la función objetivo definida (Ref. 39-41, 46-48).

1. Función objetivo.

Una función objetivo general que permite el tratamiento de una amplia clase de problemas prácticos es la siguiente:

$$I[u(t)] = G[x(t_f)] + \int f(x,u)dt \quad (1)$$

El término fuera de la integral $G[x(t_f)]$ puede ser la desviación cuadrada de la composición final deseada. El término integral $\int f(x,u)dt$ puede ser usada para describir la suma de términos cuadrados, la desviación de la conversión máxima deseada y la desviación de los subproductos formados como una función del tiempo. El óptimo de la función objetivo, I , se alcanza cuando el valor de esta es estacionario, es decir cuando dI es igual a cero, o cuando se alcanza un valor máximo o mínimo, y cuando se cumplen las condiciones necesarias usadas, las cuales se deducen más adelante.

2. Principio máximo de Pontryagin.

Un método general de optimización de procesos es la teoría matemática desarrollada por Pontryagin. Él toma en cuenta restricciones y la posibilidad de que el óptimo esté situado en la frontera de la región permitida de los parámetros. Sí el proceso está definido por n parámetros, el estado del proceso está definido por un punto en un espacio n -

dimensional. El curso del proceso está especificado por la ecuación diferencial $dx_i/dt = f(x,u)$ y por el vector control u . Donde el vector control u corresponde a la clase de controles admisibles que satisfacen algunas ecuaciones definidas. Entre todos los controles admisibles se debe encontrar aquel que asegure un valor máximo o mínimo del criterio de optimización y satisfaga las condiciones frontera. De acuerdo al principio máximo, el vector control podría ser seleccionado a fin de que el Hamiltonian, H , alcance su valor máximo o mínimo en algún tiempo $\tau_0 \leq \tau \leq \tau_f$.

$$H = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot g_i(\bar{x}, \bar{u})$$

3. Teoría de Hamiltonian.

Principio de Hamilton. La mayoría de las aplicaciones de los cálculos de variaciones han sido geométricas por naturaleza, en la mecánica clásica, sin embargo se han explorado aplicaciones a problemas de ingeniería. Con base a la doctrina de la dinámica clásica, se asocia al sistema descrito una serie de cantidades o variables dinámicas, cada una de las cuales es un valor bien definido en cada instante de tiempo y definen el estado del sistema dinámico en ese instante de tiempo. La dinámica clásica, consiste de una lista de variables dinámicas y de ecuaciones de movimiento que predicen la evolución del sistema en el tiempo.

Un método para obtener las ecuaciones de movimiento es el principio variacional. Este método está basado sobre la idea de que el sistema podría desarrollarse a lo largo de la ruta de menor resistencia. El principio de Hamilton establece que la evolución en el tiempo de un sistema mecánico toma lugar de tal manera que la integral de la diferencia entre la energía cinética y potencial es estacionaria. Este principio considera un sistema descrito por coordenadas y_1, \dots, y_n con Lagrangiano dado $L(t, y_1, \dots, y_n, dy_1, \dots, dy_n)$. Entonces el movimiento del sistema de t_0 a t_1 es tal que la funcional $J(y_1, \dots, y_n) = \int L(t, y_1, \dots, y_n, dy_1, \dots, dy_n) dt$ es estacionaria para las funciones $y_1(t), \dots, y_n(t)$ las cuales describen la evolución en el tiempo actual del sistema.

4. Condiciones necesarias para la optimización.

Considerar el sistema con n variables de estado $x_i(t)$, m variables de control $u_j(t)$, $j = 1, 2, \dots, m$ y con comportamiento dinámico descrito por las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$dx_i/dt = f(x, u); \quad x(0) = x_0 \quad (2)$$

Las condiciones necesarias se obtienen aplicando un análisis variacional en las ecuaciones 1 y 2 para obtener las siguientes expresiones:

$$d[\delta x]/dt = (\partial f/\partial x) * \delta x + (\partial f/\partial u) * \delta u \quad (3)$$

$$\delta I = I[u^1(t) + \delta u(t)] - I[u^1(t)] = (\partial G/\partial x) * \delta x(t_f) + \int [(\partial F/\partial x) * \delta x + (\partial F/\partial u) * \delta u] dt + [F(t_f) + (\partial G/\partial x) * f(t_f)] * \delta t_f \quad (4)$$

Las derivadas parciales de las ecuaciones 3 y 4 son evaluadas a lo largo de la trayectoria $u(t)$ y $x(t)$.

Ahora nosotros adjuntamos a la función objetivo 1, las ecuaciones linearizadas 3 y 4 usando las variables adjuntas (multiplicadores de Lagrange dependientes del tiempo), $\lambda(t)$. Si requerimos que la ecuación 3 se satisfaga siempre, entonces

$$\int [\lambda^T(t) * \{d[\delta x(t)]/dt - (\partial f/\partial x) * \delta x - (\partial f/\partial u) * \delta u\}] dt = 0 \quad (5)$$

De la ecuación (4) se obtiene:

$$\delta I = (\partial G/\partial x) * \delta x(t_f) + [F(t_f) + (\partial G/\partial x) * f(t_f)] * \delta t_f + \int [\{\partial F/\partial x + \lambda^T * \partial f/\partial x\} * \delta x + \{\partial F/\partial u + \lambda^T * \partial f/\partial u\} * \delta u] * dt - \int \lambda^T(t) * [d\delta x(t)/dt] * dt \quad (6)$$

Integrando por partes el último término de la ecuación 6 y aplicando la restricción de que en t_f , $\delta x = 0$, nosotros obtenemos la ecuación 7.

$$\int \lambda^T(t) * [d\delta x(t)/dt] * dt = \lambda^T(t) * \delta x(t) - \int_{t_0}^{t_f} \delta x * d\lambda^T(t)/dt * dt$$

$$\delta I = [F(t_f) + (\partial G/\partial \mathbf{x})^* f(t_f)]^* \delta t_f + \lambda^T(0)^* \delta \mathbf{x}_0 + [\partial G/\partial \mathbf{x} - \lambda^T(t_f)]^* \delta \mathbf{x}(t_f) + \int_{t_0}^{t_f} \{ \partial H/\partial \mathbf{x} + d\lambda^T/dt \}^* \delta \mathbf{x} + \partial H/\partial \mathbf{u}^* \delta \mathbf{u} \}^* dt \quad (7)$$

Donde: H (algunas veces llamada Hamiltonian) es definida por:

$$H = F(\mathbf{x}, \mathbf{u}) + \lambda^T f(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \quad (8)$$

La *ecuación 7* representa la influencia de las variaciones $\delta \mathbf{u}(t)$ sobre δI , ambas directamente y a través de $\delta \mathbf{x}(t)$. Con el fin de expresar la influencia directa de $\delta \mathbf{u}(t)$, definimos funciones arbitrarias $\lambda(t)$ tal que satisfagan la siguiente relación:

$$d\lambda^T/dt = -\partial H/\partial \mathbf{x}$$

El término residual que está fuera de la integral en la *ecuación 1* dependerá de las condiciones frontera del sistema. Primero, se considera el caso cuando t_f está especificada ($\delta t_f = 0$), \mathbf{x}_0 está fijada, y $\mathbf{x}(t_f)$ no está especificada. En este caso las variaciones $\delta \mathbf{x}_0 = 0$, y $\delta \mathbf{x}(t_f)$ son completamente arbitrarias. Sin embargo, la condición $\lambda(t_f) = \partial G/\partial \mathbf{x}$.

Sí solamente algunos de los componentes de $\mathbf{x}(t_f)$ no son especificados, entonces $\delta \mathbf{x}(t_f) = 0$ para aquellas que si son especificados y la ecuación mostrada arriba se ocupa de aquellas no especificadas. Similarmente, sí algunos componentes de \mathbf{x}_0 no fueron especificados, entonces se debe hacer $\lambda(0) = 0$ para estos componentes. Sí todas las $\mathbf{x}(t_f)$ no son especificadas, entonces la *ecuación 10* permanece y $H(t_f) = F(t_f) + \partial G/\partial \mathbf{x}^* f(t_f)$ desaparece cuando t_f es seleccionada.

En resumen, a continuación nosotros mostramos las condiciones necesarias que se usaron para la optimización del reactor de copolitransesterificación.

$$a). d\lambda^T/dt = -\partial H/\partial \mathbf{x} \quad (9)$$

$$b). dH/dT = 0 \quad (10)$$

$$c). \mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0 \quad (11)$$

$$d). \lambda(t_f) = \partial G/\partial \mathbf{x} \quad (12)$$

APÉNDICE D

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLIÉSTERES Y COPOLIÉSTERES

1. Determinación de grupos funcionales hidroxilos y carboxilos.

1.1. Grupos hidroxilos (Ref. 49).

El número de grupos terminales hidroxilos pueden ser determinados por medio de un análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de soluciones en nitrobenceno caliente ($\approx 150^{\circ}\text{C}$), usando el método de Heidemann.

1.2. Grupos carboxilos (Ref. 49, 50).

Técnica

Pesar exactamente 4 gramos de copoliéster en un matraz de 250 mL de solución de fenol-cloroformo en una proporción de 1:1 en volumen. Poner la solución a reflujo durante 1 hora manteniendola en agitación, con un termoagitador a una velocidad de 200 RPM, y a una temperatura de 100 a 125°C . Dejar enfriar y agregar 0.5 mL de indicador, azul de bromofenol. Titular cuidadosamente con KOH alcohólica bencílica 0.1N hasta la coloración azul. Correr una muestra en blanco de la misma forma (se repite la corrida en blanco sólo cuando se cambie la solución de KOH ó el solvente).

$$\text{No. de } -\text{COOH} = (V_{\text{muestra}} - V_{\text{blanco}}) * (N) * 1000 / \text{Gramos de muestra}$$

2. Determinación de dietilenglicol (Ref. 51).

Los métodos más comunes para la determinación de DEG consisten en la descomposición de PTE por hidrólisis alcalina, con solución alcohólica, hidrazinólisis ó descomposición con etanol amina, seguida de un análisis cromatográfico o titulación.

2.1. Hidrazinólisis.

Técnica

La muestra de copoliéster se deja reflujo con hidrazina durante aproximadamente 15 minutos seguida de un análisis cromatográfico (material de la

columna, Porapak Q; columna de acero inoxidable; temperatura de la columna, 215°C; gas portador N₂; detector de ionización de flama). Un análisis similar, pero con Carbowax/KOH sobre Chromosorb-W como material de la columna y con una temperatura de la columna de 100°C, permite la determinación de dioxano que durante el calentamiento se produce en cantidades que no exceden el 10% de la cantidad de DEG que se forma. Como el DEG es el precursor del dioxano, la cantidad de dioxano medido se deberá adicionar a la cantidad de DEG. Para calcular la cantidad total de DEG formado se usa la siguiente ecuación de velocidad: $d(\text{DEG} + \text{DIOXANO})/dt = k*(\text{OH})*(\text{ESTER})$.

3. Determinación de la viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca juega un papel importante en química macromolecular. En 1926 Staudinger mostró su utilidad en la caracterización de polímeros. El aumento de la viscosidad de un polímero depende de su peso molecular, de su estructura lineal o ramificada y de sus interacciones con el disolvente. La viscosidad intrínseca es una magnitud en dL/gr que corresponde a la perturbación debida a una partícula aislada. La presencia de las partículas de polímero perturba el flujo del disolvente puro y constituyen fronteras sólidas a lo largo de las cuales el disolvente tiene que moverse. Con el propósito de evaluar la perturbación ocasionada por las partículas de polímero, independientemente del medio dispersante, se definen las siguientes relaciones:

$$\text{Viscosidad relativa } \eta_r = \eta/\eta_0$$

$$\text{Viscosidad específica } \eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$$

En soluciones muy diluidas, las partículas están muy alejadas y la perturbación total puede ser la suma de contribuciones de cada partícula. El cálculo se reduce a la perturbación debida a una sola partícula colocada dentro de un líquido continuo. En soluciones muy concentradas, la aditividad de las perturbaciones no es válida ya que la presencia de una macromolécula tiene influencia sobre su vecina.

En la práctica, las medidas de viscosidad se realizan con soluciones relativamente concentradas, del orden de 1gr/100mL, y es necesario trabajar a diferentes concentraciones

y extrapolar los resultados a concentración nula. Para estas medidas de viscosidad se utilizan las siguientes relaciones:

$$\text{Viscosidad reducida } \eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/C = (\eta - \eta_0)/(\eta_0 \cdot C)$$

$$\text{Viscosidad intrínseca } [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/(\eta_0 \cdot C)$$

La viscosidad intrínseca puede ser determinada teóricamente por medio de la ecuación de Billmeyer que se muestra enseguida o graficando la viscosidad reducida o la viscosidad inherente contra la concentración.

$$[\eta] = \frac{3 \cdot \ln \eta_r + (\eta_r - 1)}{4 \cdot C}$$

Técnica

Las pruebas de viscosidad se llevan a cabo en un viscosímetro Ubbelohde sumergido en un baño a temperatura constante perfectamente controlada. El tiempo de escurrimiento del solvente y de la solución de polímero se mide con un cronómetro que tiene divisiones de 0.1 segundos. El viscosímetro se coloca en forma vertical y las variaciones de temperatura del baño permitidas son del orden de 0.05°C.

Se pesa 1 gramo de muestra copoliéster en un matraz aforado de 100 mL, se agregan aproximadamente 50 mL del solvente, se somete a agitación hasta disolución completa, se afora a la marca con disolvente y de esta solución se preparan disoluciones. La solución se filtra antes de aforar con el propósito de eliminar cualquier material extraño que no se haya disuelto. Se pasan las soluciones al viscosímetro para leer el tiempo de escurrimiento en segundos de cada una de ellas, empezando con el solvente puro, se hacen varias corridas con solvente puro para asegurar que el viscosímetro está limpio y la temperatura está muy bien controlada. Posteriormente se toman los tiempos de las disoluciones en orden creciente de concentración.

4. Purificación del copoliéster y cuantificación del polioxietilenglicol (POEG).

Se toma una muestra de copoliéster y se disuelve en m-cresol a reflujo a una temperatura de 90 a 100 °C aproximadamente. A la solución formada se le agrega etanol/agua a temperatura ambiente con agitación vigorosa. Se deja reposar la mezcla hasta que se forman dos fases etanol/agua + polioxietilenglicol que no reaccionó y copoliéster + m-cresol. La solución etanol/agua + polioxietilenglicol se analiza por cromatografía de gases para cuantificar la cantidad de polioxietilenglicol que no reaccionó y la solución copoliéster + m-cresol se analiza por cromatografía de permeación en gel para determinar el peso molecular número promedio del copoliéster. La cuantificación del POEG que no reaccionó nos permite determinar el número de grupos diéster de polioxietilenglicol en la cadena polimérica.

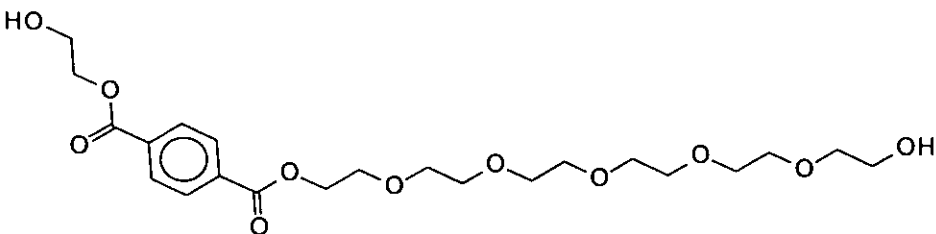
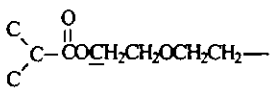
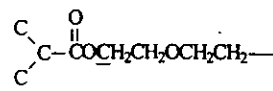
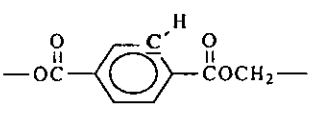
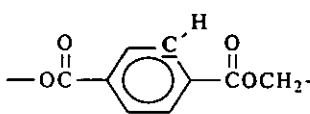
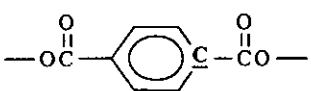
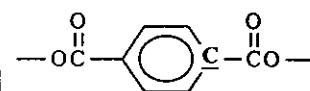
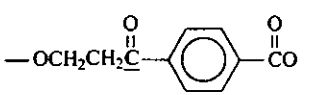
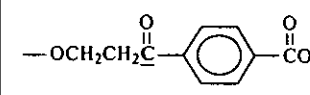
APÉNDICE E

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN), RMN-¹³C, Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (CDB) DEL COPOLI (TEREFTALATO DE (ETILENO-POLIOXIETILENO)) DE ESTRUCTURA ALEATORIA PTE-POEG

En la parte experimental de este trabajo se realizaron varias corridas, las necesarias para alcanzar las mejores condiciones de operación del equipo disponible para llevar a cabo la reacción de copolitransesterificación. Al copoliéster copoli (tereftalato de (etileno-polioxietileno)), COPTPEOE, obtenido se le hicieron los siguientes análisis: a). Resonancia Magnética Nuclear (RMN) por el método del Carbono 13 (C-13), para predecir su estructura química, b). Calorimetría diferencial de barrido (CDB), para identificar sus temperaturas de transición vítrea y de fusión y c). Viscosidad intrínseca $[\eta]$ como una medida de sus características comerciales. El polioxietilenglicol, POEG, y el tereftalato de polioxietileno, TPOEG, tienen corrimientos químicos de carbonos en 61.39 y 72.72 ppm, como podemos ver en las *Tablas E.1* y *E.2*. En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), mostrado en la *Figura E.1*, de la muestra de copoliéster analizada podemos ver que no aparecen los corrimientos químicos de carbonos en 61.39 y en 72.72 ppm, lo cual indica que esta muestra de copoliéster está libre de POEG y TPOEG. Esto corrobora la tesis de que el POEG se consume mucho antes que el TBHE y demuestra que el diéster de polioxietileno se forma.

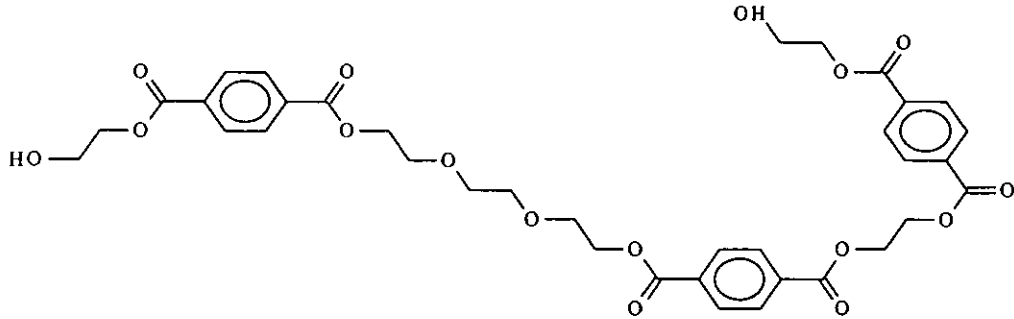
RESONANCIA MAGNÉTICA, RMN- ¹³ C "Estructura POEG"			<i>Tabla E.1</i>
Cambio Químico de Carbonos (¹³ C) (referencia)	Estructura (referencia)	Cambio Químico de Carbonos (¹³ C) (muestra)	Probable estructura (muestra)
61.39±0.05	HO — CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	—	—
72.72±0.06	HO — CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	—	—
70.60±0.03	—OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O—	70.478	—OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O—

Los resultados mostrados en la *Tabla E.3* predicen la estructura del copoli (tereftalato de (etileno-polioxi-etileno)), COPEPOE.

RESONANCIA MAGNÉTICA, RMN- ¹³ C "Estructura TBHE-POEG"			<i>Tabla E.2</i>
			
Cambio químico de carbonos (¹³ C) (referencia)	Estructura (referencia)	cambio químico de carbonos (¹³ C) (muestra)	Probable estructura (muestra)
61.39±0.05	HO-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	—	—
72.72±0.06	HO-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH	—	—
70.60±0.03	—OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O—	70.478	—OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O—
68.85±0.14	—COCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	69.008	—COCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —
64.68±0.11		64.477	
129.56±0.03		129.564–129.658	
134.37±0.24		133.387–134.082	
165.4±0.00		165.369–165.569	

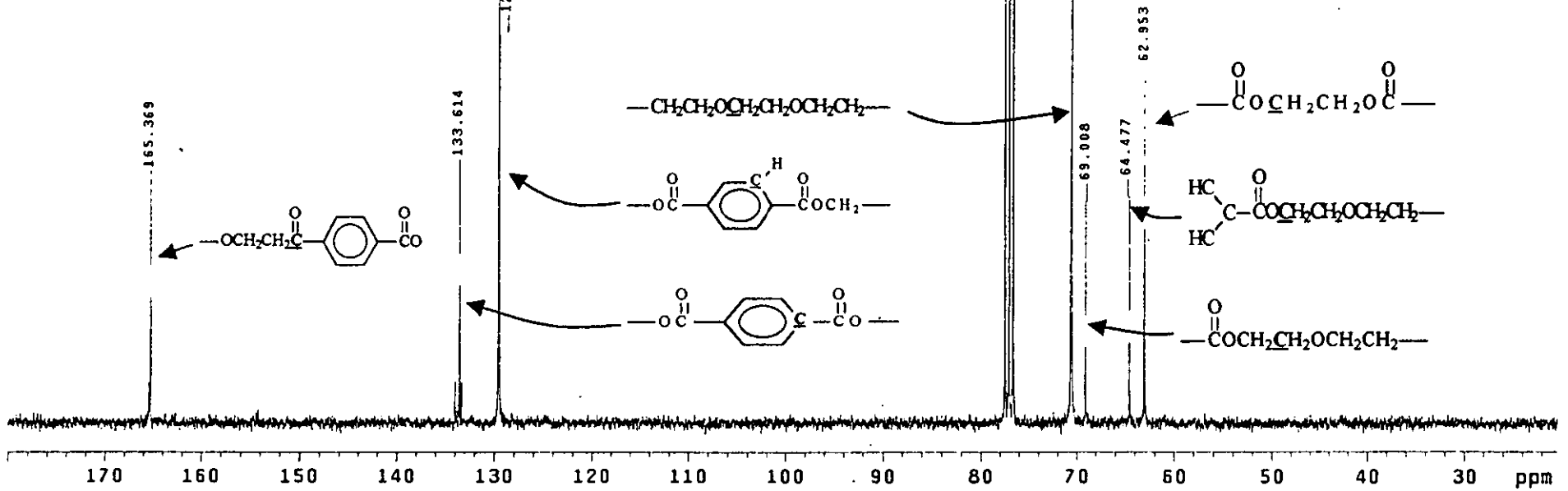
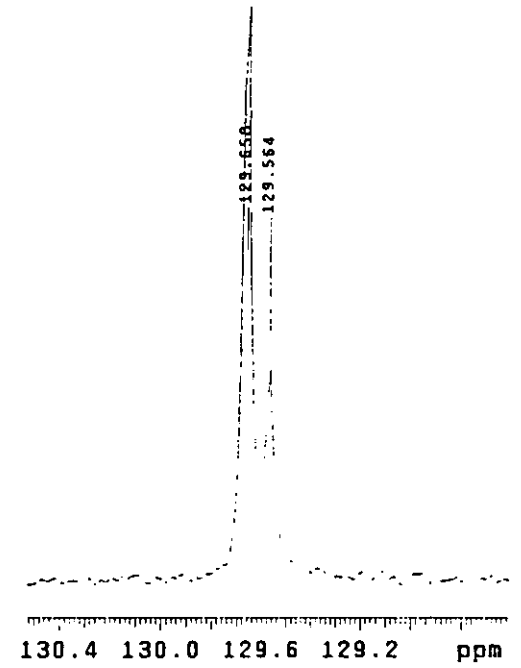
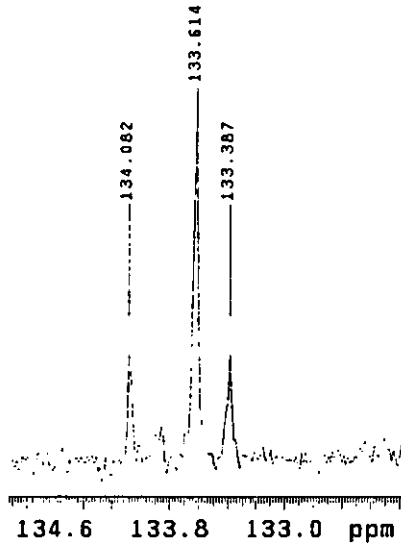
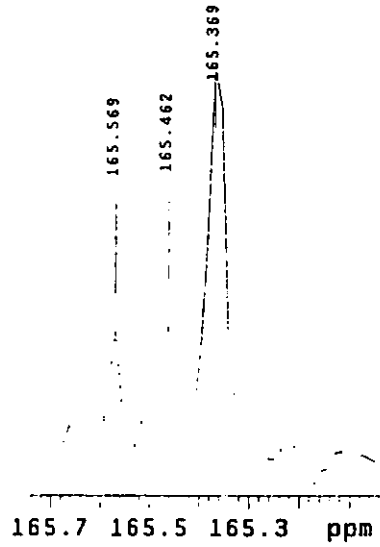
RESONANCIA MAGNÉTICA, RMN-¹³C
"Estructura PTE-POEG"

Tabla E.3



Cambio Químico de Carbonos (¹³ C) (referencia)	Estructura (referencia)	Cambio Químico de Carbonos (¹³ C) (muestra)	Probable estructura (muestra)
62.75±0.04		62.953	
64.68±0.11		64.477	
68.85±0.14		69.008	
70.6±0.03		70.478	
129.56±0.03		129.564-129.658	
134.37±0.24		133.387-134.082	
165.4±0.00		165.369-165.569	

USAI
 18 Marzo 1998
 Dr. Javier Cruz / M. en C. Cornelio de la Cruz
 COPEI / CDC13
 C13 75.4 MHz
 ref CDCl3 77 ppm
 300-2
 oym



APÉNDICE F

PROGRAMA POR COMPUTADORA EN PAQUETE MATHCAD PLUS 6.0 DE MATHSOFT INC.

1. CINÉTICA DE LA TRANSESTERIFICACIÓN ENTRE EL TDM Y EG.

1.1. Datos experimentales

Metanol (m), temperatura (T), tiempo (t) y carga inicial (RM).

1.2. Cálculo del volumen de la mezcla reactiva.

$$V_n = [191.5 + 0.2681 \cdot (T_n - 423)] \cdot TDM_0 + [60.6 + 0.08484 \cdot (T_n - 423)] \cdot EG_0 - [43.5 + 0.06090 \cdot (T_n - 423)] \cdot m_n$$

1.3. Cálculo de la cantidad de etilenglicol "g" que no ha reaccionado para cada punto experimental.

$$\begin{bmatrix} g1_n \\ g2_n \\ g3_n \\ g4_n \\ g5_n \\ g6_n \\ g7_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{root} \left[\left[\frac{1}{(1 - K1)} \cdot \left[(EG_0)^{1 - K1} \cdot g^{K1} - g \right] - 2 \cdot (EG_0 - g) + m_n \right], g \right] \\ \text{root} \left[\left[\frac{1}{(1 - K2)} \cdot \left[(EG_0)^{1 - K2} \cdot g^{K2} - g \right] - 2 \cdot (EG_0 - g) + m_n \right], g \right] \\ \text{root} \left[\left[\frac{1}{(1 - K3)} \cdot \left[(EG_0)^{1 - K3} \cdot g^{K3} - g \right] - 2 \cdot (EG_0 - g) + m_n \right], g \right] \\ \text{root} \left[\left[\frac{1}{(1 - K4)} \cdot \left[(EG_0)^{1 - K4} \cdot g^{K4} - g \right] - 2 \cdot (EG_0 - g) + m_n \right], g \right] \\ \text{root} \left[\left[\frac{1}{(1 - K5)} \cdot \left[(EG_0)^{1 - K5} \cdot g^{K5} - g \right] - 2 \cdot (EG_0 - g) + m_n \right], g \right] \\ \text{root} \left[\left[\frac{1}{(1 - K6)} \cdot \left[(EG_0)^{1 - K6} \cdot g^{K6} - g \right] - 2 \cdot (EG_0 - g) + m_n \right], g \right] \\ \text{root} \left[\left[\frac{1}{(1 - K7)} \cdot \left[(EG_0)^{1 - K7} \cdot g^{K7} - g \right] - 2 \cdot (EG_0 - g) + m_n \right], g \right] \end{bmatrix}$$

1.4. Solución numérica de la integral y cálculo de la constante cinética k₁.

$$H(m, K) = \frac{1}{2} \int_0^m \frac{1}{G1_n} dm = k_1 \cdot dt$$

$$\begin{bmatrix} H1_{i-1} \\ H2_{i-1} \\ H3_{i-1} \\ H4_{i-1} \\ H5_{i-1} \\ H6_{i-1} \\ H7_{i-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H1_{i-2} + \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f1_{i-1} + f1_i) \\ H2_{i-2} + \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f2_{i-1} + f2_i) \\ H3_{i-2} + \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f3_{i-1} + f3_i) \\ H4_{i-2} + \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f4_{i-1} + f4_i) \\ H5_{i-2} + \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f5_{i-1} + f5_i) \\ H6_{i-2} + \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f6_{i-1} + f6_i) \\ H7_{i-2} + \frac{m_i - m_{i-1}}{2} \cdot (f7_{i-1} + f7_i) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k1_i \\ k2_i \\ k3_i \\ k4_i \\ k5_i \\ k6_i \\ k7_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{H1_{i-1}}{t_i} \\ \frac{H2_{i-1}}{t_i} \\ \frac{H3_{i-1}}{t_i} \\ \frac{H4_{i-1}}{t_i} \\ \frac{H5_{i-1}}{t_i} \\ \frac{H6_{i-1}}{t_i} \\ \frac{H7_{i-1}}{t_i} \end{bmatrix}$$

1.5. Obtención de los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius por regresión múltiple.

$$x1_i = \frac{1}{T_i} \quad x2_i = \ln(t_i) \quad Y_i = \ln[(H3)_i]$$

$$\begin{bmatrix} c & \sum_i x1_i & \sum_i x2_i \\ \sum_i x1_i & \sum_i (x1_i)^2 & \sum_i x1_i \cdot x2_i \\ \sum_i x2_i & \sum_i x2_i \cdot x1_i & \sum_i (x2_i)^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_i Y_i \\ \sum_i x1_i \cdot Y_i \\ \sum_i x2_i \cdot Y_i \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c & \sum_i x1_i & \sum_i x2_i \\ \sum_i x1_i & \sum_i (x1_i)^2 & \sum_i x1_i \cdot x2_i \\ \sum_i x2_i & \sum_i x2_i \cdot x1_i & \sum_i (x2_i)^2 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_i Y_i \\ \sum_i x1_i \cdot Y_i \\ \sum_i x2_i \cdot Y_i \end{bmatrix}$$

1.6. Solución numérica de las ecuaciones diferenciales que gobiernan el proceso de transesterificación.

$$f1(y1, y2, y4) := \frac{A1 \cdot \exp\left(-\frac{E1}{1.987 \cdot y4}\right) \cdot (Em_0 - y1) \cdot [y2 + K \cdot [2 \cdot (EG_0 - y2) - y1]]}{V1(y1, y4)} \quad dm/dt$$

$$f2(y1, y2, y4) = \frac{-A1 \cdot \exp\left(-\frac{E1}{1.987 \cdot y4}\right) \cdot (Em_0 - y1) \cdot y2}{V1(y1, y4)} \quad dg/dt$$

$$f3(y1, y2, y4) = \frac{A1 \cdot \exp\left(-\frac{E1}{1.987 \cdot y4}\right) \cdot (Em_0 - y1) \cdot [y2 - K \cdot [2 \cdot (EG_0 - y2) - y1]]}{V1(y1, y4)} \quad dEg/dt$$

$$f4(y4) = 0.3 \quad dT/dt$$

2. CÁLCULO DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS DE LA REACCIÓN DE PRE-COPOLITRANSESTERIFICACIÓN ENTRE EL TBHE Y POEG

2.1. Datos experimentales

Etilenglicol (g), temperatura (T), tiempo (t) y carga inicial (RM).

2.2. Encontrar POEG (Pg) que no ha reaccionado para cada punto experimental.

$$\begin{bmatrix} \text{Pog1}_n \\ \text{Pog2}_n \\ \text{Pog3}_n \\ \text{Pog4}_n \\ \text{Pog5}_n \\ \text{Pog6}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{root} \left[\left(\frac{Pg}{Pg1} \right)^{K11} \cdot Pn_0 - \left(\frac{1}{1 - K11} \right) \cdot [(Pg1)^{1-K11} \cdot (Pg)^{K11} - Pg] - (Pn_0 + Pg1 - 2 \cdot g_n - Pg), Pg \right] \\ \text{root} \left[\left(\frac{Pg}{Pg1} \right)^{K12} \cdot Pn_0 - \left(\frac{1}{1 - K12} \right) \cdot [(Pg1)^{1-K12} \cdot (Pg)^{K12} - Pg] - (Pn_0 + Pg1 - 2 \cdot g_n - Pg), Pg \right] \\ \text{root} \left[\left(\frac{Pg}{Pg1} \right)^{K13} \cdot Pn_0 - \left(\frac{1}{1 - K13} \right) \cdot [(Pg1)^{1-K13} \cdot (Pg)^{K13} - Pg] - (Pn_0 + Pg1 - 2 \cdot g_n - Pg), Pg \right] \\ \text{root} \left[\left(\frac{Pg}{Pg1} \right)^{K14} \cdot Pn_0 - \left(\frac{1}{1 - K14} \right) \cdot [(Pg1)^{1-K14} \cdot (Pg)^{K14} - Pg] - (Pn_0 + Pg1 - 2 \cdot g_n - Pg), Pg \right] \\ \text{root} \left[\left(\frac{Pg}{Pg1} \right)^{K15} \cdot Pn_0 - \left(\frac{1}{1 - K15} \right) \cdot [(Pg1)^{1-K15} \cdot (Pg)^{K15} - Pg] - (Pn_0 + Pg1 - 2 \cdot g_n - Pg), Pg \right] \\ \text{root} \left[\left(\frac{Pg}{Pg1} \right)^{K16} \cdot Pn_0 - \left(\frac{1}{1 - K16} \right) \cdot [(Pg1)^{1-K16} \cdot (Pg)^{K16} - Pg] - (Pn_0 + Pg1 - 2 \cdot g_n - Pg), Pg \right] \end{bmatrix}$$

2.3. Cálculo de "P_n" como una función de "g" y "Pg" que no ha reaccionado, para cada punto experimental.

$$\begin{bmatrix} Pn1_n \\ Pn2_n \\ Pn3_n \\ Pn4_n \\ Pn5_n \\ Pn6_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Pn_0 + Pgl - 2 \cdot g_n & Pog1_n \\ Pn_0 + Pgl - 2 \cdot g_n & Pog2_n \\ Pn_0 + Pgl - 2 \cdot g_n & Pog3_n \\ Pn_0 + Pgl - 2 \cdot g_n & Pog4_n \\ Pn_0 + Pgl - 2 \cdot g_n & Pog5_n \\ Pn_0 + Pgl - 2 \cdot g_n & Pog6_n \end{bmatrix}$$

2.4. Solución numérica de la integral y cálculo de la constante cinética k₄.

$$G(g, Kl) = \int_{Pg_0}^{Pg} \frac{V}{(Pn) \cdot (Pg)} dg = k_4 \cdot dt$$

$$\begin{bmatrix} G1_{i-1} \\ G2_{i-1} \\ G3_{i-1} \\ G4_{i-1} \\ G5_{i-1} \\ G6_{i-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G1_{i-2} + \frac{Pog1_i - Pog1_{i-1}}{2} \cdot (F1_{i-1} + F1_i) \\ G2_{i-2} + \frac{Pog2_i - Pog2_{i-1}}{2} \cdot (F2_{i-1} + F2_i) \\ G3_{i-2} + \frac{Pog3_i - Pog3_{i-1}}{2} \cdot (F3_{i-1} + F3_i) \\ G4_{i-2} + \frac{Pog4_i - Pog4_{i-1}}{2} \cdot (F4_{i-1} + F4_i) \\ G5_{i-2} + \frac{Pog5_i - Pog5_{i-1}}{2} \cdot (F5_{i-1} + F5_i) \\ G6_{i-2} + \frac{Pog6_i - Pog6_{i-1}}{2} \cdot (F6_{i-1} + F6_i) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k41_i \\ k42_i \\ k43_i \\ k44_i \\ k45_i \\ k46_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{(-G1)_{i-1}}{t_i} \\ \frac{(-G2)_{i-1}}{t_i} \\ \frac{(-G3)_{i-1}}{t_i} \\ \frac{(-G4)_{i-1}}{t_i} \\ \frac{(-G5)_{i-1}}{t_i} \\ \frac{(-G6)_{i-1}}{t_i} \end{bmatrix}$$

2.5. Obtención de los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius, por regresión múltiple, al igual que en el paso 1.5.

2.6. Solución numérica de las ecuaciones diferenciales del proceso de prepolitransesterificación.

$$f1(Y1, Y2, Y3) = \frac{A4 \cdot e^{\left(\frac{E4}{1.987 \cdot T_n}\right)} \cdot (Y1) \cdot (Y2 + K1 \cdot (Y1))}{V(Y3)} \quad dPn/dt$$

$$f2(Y1, Y2, Y3) = \frac{-A4 \cdot e^{\left(\frac{E4}{1.987 \cdot T_n}\right)} \cdot (Y1) \cdot (Y2)}{V(Y3)} \quad dPg/dt$$

$$f3(Y1, Y2, Y3) = \frac{A4 \cdot e^{\left(\frac{E4}{1.987 \cdot T_n}\right)} \cdot (Y1) \cdot (Y2 + K1 \cdot (Y1))}{V(Y3)} \quad dg/dt$$

3. OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR DE COPOLITRANSESTERIFICACIÓN.

3.1. Solución numérica de las ecuaciones de estado, dx_i/dt, y obtención de los valores de las variables de estado.

$$f1(Pn, Pm, Ec, Ev, Zn, Zm, G, W) = \frac{2k3_n \cdot Pn^2 - \frac{4ZnG}{K3_n}}{V(G, W)} - \frac{k4_n \cdot Pn \cdot Pm - \frac{4ZmG}{K4_n}}{V(G, W)} - k5_n \cdot Pn - \frac{2k6_n \cdot PnG}{V(G, W)} - \frac{2k7_n \cdot Pn^2}{V(G, W)} + \frac{k8_n \cdot \left(2EcG - \frac{PnW}{K8_n}\right)}{V(G, W)} - \frac{k9_n \cdot \left(EcPn - \frac{2ZnW}{K9_n}\right)}{V(G, W)} - \frac{k12_n \cdot PnE}{V(G, W)} \quad d(P_n)/dt$$

$$f2(Pn, Pm, Zn, G, W) = \frac{k4_n \cdot \left(Pn \cdot Pm - \frac{4 \cdot Zn \cdot G}{K4_n}\right)}{V(G, W)} \quad d(P_m)/dt$$

$$f3(Pn, Pm, Ec, Zn, Zm, G, W) = k5_n \cdot Pn + \frac{2 \cdot k6_n \cdot Pn \cdot G}{V(G, W)} + \frac{k7_n \cdot Pn^2}{V(G, W)} - \frac{k8_n \cdot \left(2 \cdot Ec \cdot G - \frac{Pn \cdot W}{K8_n}\right)}{V(G, W)} - \frac{k9_n \cdot \left(Ec \cdot Pn - \frac{2 \cdot Zn \cdot W}{K9_n}\right)}{V(G, W)} + k10_n \cdot Zn + k11_n \cdot Zm \quad d(E_c)/dt$$

$$f4(Pn, Ev, Zn, Zm, G, W) = k10_n \cdot Zn + k11_n \cdot Zm - \frac{k12_n \cdot Pn \cdot Ev}{V(G, W)} \quad d(E_v)/dt$$

$$f5(Pn, G, W) = \frac{k7_n \cdot Pn^2}{V(G, W)} - \frac{2 \cdot k6_n \cdot Pn \cdot G}{V(G, W)} \quad d(Edt)/dt$$

$$f6(P_n, P_m, Ec, Z_n, Z_m, G, W) = \frac{k3_n \cdot \left(P_n^2 - \frac{4 \cdot Z_n \cdot G}{K3_n} \right)}{V(G, W)} + \frac{k4_n \cdot \left(P_n \cdot P_m - \frac{4 \cdot Z_m \cdot G}{K4_n} \right)}{V(G, W)} - \frac{2 \cdot k6_n \cdot P_n \cdot G}{V(G, W)} - \frac{k8_n \cdot \left(2 \cdot Ec \cdot G - \frac{P_n \cdot W}{K8_n} \right)}{V(G, W)} \quad d(G)/dt$$

$$f7(P_n, Ev, Z_m, G, W) = -k5_n \cdot P_n + k11_n \cdot Z_m + \frac{k12_n \cdot P_n \cdot Ev}{V(G, W)} \quad d(A)/dt$$

$$f8(P_n, Ec, Z_n, G, W) = \frac{k8_n \cdot \left(2 \cdot Ec \cdot G - \frac{P_n \cdot W}{K8_n} \right)}{V(G, W)} + \frac{k9_n \cdot \left(Ec \cdot P_n - \frac{2 \cdot Z_n \cdot W}{K9_n} \right)}{V(G, W)} \quad d(W)/dt$$

$$f9(P_n, Ec, Ev, Z_n, G, W) = \frac{k3_n \cdot \left(P_n^2 - \frac{4 \cdot Z_n \cdot G}{K3_n} \right)}{V(G, W)} + \frac{k9_n \cdot \left(Ec \cdot P_n - \frac{2 \cdot Z_n \cdot W}{K9_n} \right)}{V(G, W)} + \frac{k12_n \cdot P_n \cdot Ev}{V(G, W)} - k10_n \cdot Z_n \quad d(Z_n)/dt$$

$$f10(P_n, P_m, Z_m, G, W) = \frac{k4_n \cdot \left(P_n \cdot P_m - \frac{4 \cdot Z_m \cdot G}{K4_n} \right)}{2 \cdot V(G, W)} - k11_n \cdot Z_m \quad d(Z_m)/dt$$

$\left. \begin{array}{l} P_{n+1} \\ P_{m+1} \\ Ec_{n+1} \\ Ev_{n+1} \\ Ed_{n+1} \\ G_{n+1} \\ A_{n+1} \\ W_{n+1} \\ Z_{n+1} \\ Z_{m+1} \end{array} \right\}$	$P_n + \frac{1}{6} \cdot (A1 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n) + E1 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D1 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $P_m + \frac{1}{6} \cdot (A2 \cdot P_n, P_m, Z_m, G_n, W_n) + E2 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n - D2 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $Ec + \frac{1}{6} \cdot (A3 \cdot P_n, P_m, Ec, Z_n, Z_m, G_n, W_n) + E3 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D3 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $Ev + \frac{1}{6} \cdot (A4 \cdot P_n, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n) + E4 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D4 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $Ed + \frac{1}{6} \cdot (A5 \cdot P_n, G_n, W_n) + E5 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D5 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $G_n + \frac{1}{6} \cdot (A6 \cdot P_n, P_m, Ec, Z_n, Z_m, G_n, W_n) + E6 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D6 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $A_n + \frac{1}{6} \cdot (A7 \cdot P_n, Ev, Z_n, G_n, W_n) + E7 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D7 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $W_n + \frac{1}{6} \cdot (A8 \cdot P_n, Ec, Z_n, G_n, W_n) + E8 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D8 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $Z_n + \frac{1}{6} \cdot (A9 \cdot P_n, Ec, Ev, Z_n, G_n, W_n) + E9 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D9 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$ $Z_m + \frac{1}{6} \cdot (A10 \cdot P_n, P_m, Z_m, G_n, W_n) + E10 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n + D10 \cdot P_n, P_m, Ec, Ev, Z_n, Z_m, G_n, W_n)$
--	---

3.2. Cálculo de la función objetivo, I.

$$I_n = \left[\frac{C1}{GPnd} \cdot \left(\frac{Pn_1}{Pn_n} + \frac{Pm_1}{Pm_n} - GPnd \right)^2 + C2 \cdot \left[(Ec_n)^2 + (Ev_n)^2 + (Edt_n)^2 \right] \right] \cdot t_n$$

3.3. Solución numérica de las ecuaciones de variables adjuntas, $d\lambda_i/dt$, y obtención de los valores de las variables adjuntas, λ_i .

$$g(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5) = \left[\frac{C1}{GPd} \cdot 2 \cdot \frac{Pn + Pm}{Pn + Pm} \right]^2 + 2GPd \cdot \frac{Pn + Pm}{(Pn + Pm)^2} + \lambda_1 \left[\frac{4k_3 \cdot (Pn)}{V_n} - \frac{4k_3 \cdot (G)}{K_3 \cdot V_n} - \frac{k_4 \cdot Pm}{V_n} - \frac{k_{11}}{2} - k_5 \cdot \frac{2k_6 \cdot (G)}{V_n} - \frac{4k_7 \cdot (Pn)}{V_n} - \frac{k_8 \cdot (W)}{K_8 \cdot V_n} - \frac{k_9 \cdot (Ec)}{V_n} - \frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} - \frac{k_{12} \cdot (Ev)}{V_n} \right] + \lambda_2 \left[\frac{k_4 \cdot (Pm)}{V_n} \right]$$

+

$$\lambda_3 \cdot k_5 + \frac{2k_6 \cdot (G)}{V_n} - \frac{2k_7 \cdot (Pn)}{V_n} + \frac{k_8 \cdot (W)}{K_8 \cdot V_n} - \frac{k_9 \cdot (Ec)}{V_n} - \frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} - \frac{k_{10}}{2} + \lambda_4 \cdot \left[\frac{k_{10}}{2} - \frac{k_{12} \cdot (Ev)}{V_n} \right] + \lambda_5 \cdot \left[\frac{2k_6 \cdot (G)}{V_n} + \frac{2k_7 \cdot (Pn)}{V_n} \right]$$

$d\lambda_1/dt$

$$g(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = \left[\frac{C1}{GPd} \cdot 2 \cdot \frac{Pn + Pm}{Pn + Pm} \right]^2 + 2GPd \cdot \frac{Pn + Pm}{(Pn + Pm)^2} + \lambda_1 \left[\frac{4k_3 \cdot (G)}{K_3 \cdot V_n} - \frac{k_4 \cdot (Pn)}{V_n} - \frac{2k_4 \cdot (G)}{K_4 \cdot V_n} + \frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} \right] + \lambda_2 \left[\frac{k_4 \cdot (Pn)}{V_n} - \frac{2k_4 \cdot (G)}{K_4 \cdot V_n} \right] + \lambda_3 \left[\frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} + \frac{k_{10}}{2} - \frac{k_{11}}{2} \right] + \lambda_4 \left[\frac{k_{10}}{2} - \frac{k_{11}}{2} \right]$$

$d\lambda_2/dt$

$$g(\lambda_1, \lambda_3, \lambda_4) = \left[2C2 \cdot (Ec)^2 - \lambda_1 \cdot \left[\frac{4k_3 \cdot (G)}{K_3 \cdot V_n} - \frac{2k_4 \cdot (G)}{K_4 \cdot V_n} - \frac{2k_8 \cdot (G)}{V_n} - \frac{k_9 \cdot (Pn)}{V_n} - \frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} \right] \right] + \lambda_2 \cdot \left[\frac{2k_4 \cdot (G)}{K_4 \cdot V_n} \right] + \lambda_3 \left[\frac{2k_8 \cdot (G)}{V_n} - \frac{k_9 \cdot (Pn)}{V_n} - \frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} - \frac{k_{10}}{2} - \frac{k_{11}}{2} \right] + \lambda_4 \left[\frac{k_{10}}{2} - \frac{k_{11}}{2} \right]$$

$d\lambda_3/dt$

$$g(\lambda_1, \lambda_3, \lambda_4) = \left[2C2 \cdot (Ev)^2 - \lambda_1 \cdot \left[\frac{4k_3 \cdot (G)}{K_3 \cdot V_n} - \frac{2k_4 \cdot (G)}{K_4 \cdot V_n} - \frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} - \frac{k_{12} \cdot (Pn)}{V_n} \right] \right] + \lambda_2 \cdot \left[\frac{2k_4 \cdot (G)}{K_4 \cdot V_n} \right] + \lambda_3 \left[\frac{k_9 \cdot (W)}{K_9 \cdot V_n} - \frac{k_{10}}{2} - \frac{k_{11}}{2} \right] + \lambda_4 \left[\frac{k_{10}}{2} - \frac{k_{11}}{2} - \frac{k_{12} \cdot (Pn)}{V_n} \right]$$

$d\lambda_4/dt$

$$g_5(\lambda_5) = -2 \cdot C2 \cdot (Edt_n)^2$$

$d\lambda_5/dt$

$$\begin{bmatrix} \lambda_{1n} + \frac{1}{6} \cdot (A1(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n}) + E1(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n}) + D1(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n})) \\ \lambda_{2n} + \frac{1}{6} \cdot (A2(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}) + E2(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n}) + D2(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n})) \\ \lambda_{3n} + \frac{1}{6} \cdot (A3(\lambda_{1n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}) + E3(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n}) + D3(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n})) \\ \lambda_{4n} + \frac{1}{6} \cdot (A4(\lambda_{1n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}) + E4(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n}) + D4(\lambda_{1n}, \lambda_{2n}, \lambda_{3n}, \lambda_{4n}, \lambda_{5n})) \\ \lambda_{5n} + \frac{1}{6} \cdot (A5(\lambda_{5n}) + E5(\lambda_{5n}) + D5(\lambda_{5n})) \end{bmatrix}$$

3.4. Cálculo del vector control dH/dT.

$$DV_n = 0.2681 \cdot 10^{-3} \cdot TDM_1 + 0.08484 \cdot 10^{-3} \cdot EG_1 + 1.38488 \cdot 10^{-3} \cdot POEG_1 - 0.0848 \cdot 10^{-3} \cdot G_n - 0.00138 \cdot 10^{-3} \cdot W_n$$

$$DK3_n = \left[\frac{K3_n \cdot V_n \cdot E13}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k3_n - k3_n \cdot \left[K3_n \cdot DV_n + \frac{V_n \cdot \Delta H3}{R \cdot (T_n)^2} \cdot K3_n \right] \right] \quad DK8_n = \left[\frac{K8_n \cdot V_n \cdot E18}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k8_n - k8_n \cdot \left[K8_n \cdot DV_n + \frac{V_n \cdot \Delta H8}{R \cdot (T_n)^2} \cdot K8_n \right] \right]$$

$$DK9_n = \left[\frac{K9_n \cdot V_n \cdot E19}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k9_n - k9_n \cdot \left[K9_n \cdot DV_n + \frac{V_n \cdot \Delta H9}{R \cdot (T_n)^2} \cdot K9_n \right] \right] \quad DK4_n = DK3_n$$

$$DH1_n = 2i_{1n} \cdot (Pn_n)^2 \left[\frac{V_n \cdot E13}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k3_n - k3_n \cdot (DV_n) \right] \cdot \frac{1}{(V_n)^2} + \frac{Ei_{1n} \cdot (Zn_n) \cdot (G_n) \cdot DK3_n}{(K3_n \cdot V_n)^2} \cdot (Pn_n) \cdot (Pn_n) \left[\frac{V_n \cdot E14}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k4_n - k4_n \cdot (DV_n) \right] \cdot (i_{1n} + i_{2n}) \cdot \frac{1}{(V_n)^2} + \frac{(Zm_n) \cdot (G_n) \cdot DK4_n}{(K4_n \cdot V_n)^2} \cdot (4i_{1n} + 4i_{2n}) \cdot (Pn_n) \left[\frac{E15}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k5_n \cdot (i_{1n} - i_{3n}) \right] \cdot \frac{1}{(V_n)^2}$$

$$DH2_n = 2 \cdot (Pn_n) \cdot (G_n) \left[\frac{V_n \cdot E16}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k6_n - k6_n \cdot (DV_n) \right] \cdot (\lambda_{1n} - \lambda_{3n} - \lambda_{5n}) \cdot \frac{1}{(V_n)^2} + (Pn_n)^2 \left[\frac{V_n \cdot E17}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k7_n - k7_n \cdot (DV_n) \right] \cdot (2i_{1n} - \lambda_{3n} - \lambda_{5n}) \cdot \frac{1}{(V_n)^2} + 2Ei_{2n} \cdot \left[\frac{V_n \cdot E18}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k8_n - k8_n \cdot (DV_n) \right] \cdot (i_{1n} - \lambda_{3n}) \cdot \frac{1}{(V_n)^2} - \frac{(Pn_n) \cdot (W_n) \cdot DK8_n}{(K8_n \cdot V_n)^2} \cdot (i_{1n} - \lambda_{3n})$$

$$DH3_n = Ee_n \cdot Pn_n \cdot \left[\frac{V_n \cdot E19}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k9_n - k9_n \cdot (DV_n) \right] \cdot (\lambda_{1n} + \lambda_{3n}) \cdot \frac{1}{(V_n)^2} + \frac{(Zn_n) \cdot (W_n) \cdot DK9_n}{(K9_n \cdot V_n)^2} \cdot (2i_{1n} + 2i_{3n}) \cdot (Pn_n) \cdot (Ev_n) \cdot \left[\frac{V_n \cdot E12}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k12_n - k12_n \cdot (DV_n) \right] \cdot (\lambda_{1n} + \lambda_{4n}) \cdot \frac{1}{(V_n)^2}$$

$$DH4_n = (Zn_n) \cdot \left[\frac{E110}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k10_n \right] \cdot (\lambda_{3n} + \lambda_{4n}) + (Zm_n) \cdot \left[\frac{E111}{R \cdot (T_n)^2} \cdot k11_n \right] \cdot (\lambda_{3n} + \lambda_{4n})$$

$$DH_n = DH1_n + DH2_n + DH3_n + DH4_n$$

3.5. Obtención de un nuevo perfil de temperatura.

$$T1_n = T_n - \alpha \cdot DH_n$$

APÉNDICE F

COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR DE COPOLIÉSTER, PARA UN GRADO DE POLIMERIZACIÓN, \overline{GP}_n, d , DE 11 y PARA VALORES DE C_1 y C_2 DE 1 y 100 RESPECTIVAMENTE, CONTRA LOS RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DEL REACTOR DE POLIÉSTER (PTE), SEGÚN K. RAVINDRANATH Y R. A. MASHELKAR (Ref. 36)

RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN PARA $\overline{GP}_n, d = 11, C_1 = 1$ y $C_2 = 100$

[Pn [*]]	[Pm [*]]	[Ec [*]]	[Ev [*]]	[Edt [*]]	[W ^{***}]	[A ^{***}]	[G ^{***}]	[Zn ^{**}]	[Zm ^{**}]
10	1.5	0	0	0	0	0	0	0	1.5
1.254	---	0.000146	0.000785	0.02126	0.02753	0.005736	5.745	2.952	1.49959
1.195	---	0.00148	0.000843	0.02286	0.02777	0.005981	5.772	2.981	1.49957
1.143	---	0.00253	0.000897	0.02430	0.02842	0.006206	5.795	3.006	1.49954
1.095	---	0.00323	0.000950	0.02568	0.02935	0.006422	5.817	3.030	1.49952
1.052	---	0.00368	0.001003	0.02700	0.03046	0.006630	5.836	3.051	1.49949
1.012	---	0.003954	0.001056	0.028270	0.03168	0.006831	5.853	3.070	1.49947

*Equivalentes de grupos terminales hidroxilos, OH's

**Grupos diéster, R-COOCH₂CH₂OOC-R/R-CO(OCH₂CH₂)_mOOC-R

***Moles

COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Ec [*]	Ec ^{**}	Ev [*]	Ev ^{**}	DEG [*]	Edt ^{**}	W [*]	W ^{**}
2.3*10 ⁻³	3.68*10 ⁻³	0.95*10 ⁻³	1.0*10 ⁻³	1.65*10 ⁻²	2.7*10 ⁻²	2.32*10 ⁻²	3.0*10 ⁻²
A [*]	A ^{**}	*Resultados de Ravindranath <i>et al.</i> para la producción de poliéster (PTE) (50 mm de Hg de vacío) **Resultados de la optimización para la producción de copoliéster (COPEPOE) (presión atmosférica)					
8.8*10 ⁻³	6.63*10 ⁻³						

La comparación entre los subproductos formados en la reacción de copolitransesterificación con los formados en la reacción para la producción de PTE es válida, debido a que estos, casi todos, son los mismos y debido a que las propiedades físicas comerciales de ambos productos son las mismas, grado de polimerización/peso molecular número promedio ó viscosidad intrínseca. El nivel de afectación en las propiedades finales del poliéster, PTE, en función de la concentración del subproducto formado, ha sido estudiado y los resultados de estos estudios aparecen publicados en importantes revistas internacionales.

BIBLIOGRAFÍA

1. N. R. Legge, G. Holden and H. E. Schroeder, *Thermoplastic Elastomers a Comprehensive Review*, Chapt. 8, 163-196, Carl Hanser, Ed., Munich (July, 1987).
2. Herman Schroeder and Richard J. Cella, "Polyesters, Elastomeric", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., Vol. 12, 75-117, Wiley-Interscience, New York (1988).
3. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 17, 223 (1949)
4. O. B. Edgar and R. Hill, *J. Polym. Sci.* 8, 1 (1952).
5. K. H. Frensdorff, *Macromolecules* 4, 369 (1971).
6. G. Perego, M. Cesari and R. Vitali, *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1157 (1984).
7. 26. Herman Schroeder and Richard J. Cella, "Polyester", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, 45, Wiley-Interscience, New York (1988).
8. B. M. Walker, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Chapt. 4, 103-215, Van Nostrand Reinhold, New York (1974).
9. Herman Schroeder and Richard J. Cella, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, 43-44, Wiley-Interscience, New York (1988).
10. Snyder Mark Dagenkolb, *Elastic Linear Copolyesters*, U.S. patent 2,623,031, E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del. (March 20, 1950).
11. Michael. Pavia, *TPE Film and Sheet Use Grows in Diverse Markets*, Modern Plastics International (October, 1992).
12. A. OKU, L.-C. and E. YAMADA, "Alkali Descomposition of Poly (ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Nonaqueous Ethylene Glycol: A Study on Recycling of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol", *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 595-601 (1997).
13. M. Javier Cruz-Gómez, Nestor-Noe Lopez-Castillo and Cornelio de la Cruz Guerra, *Economically Attractive Technologies for Plastic Recycling*, Quinto Congreso Mundial de Ingeniería Química, Vol. IV, Pág. 367-372, San Diego California (Julio de 1996).
14. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, *Recent Advances in Poly Ethylene Terephthalate Manufacture*, Plastics Technology, Chapter 1, 1-42 (1986).

15. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. I. A Semibatch Ester Interchange Reactor", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **26**, 3179-3204 (1981).
16. J. M. Besnoin, G. D. Lei and K. Y. Choi, "Melt Transesterification of Dimethyl Terephthalate With Ethylene Glycol", *Aiche Journal*, Vol. **35**, No. 9, 1445-1456 (1989).
17. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, "Reanalysis of Kinetics of Transesterification of Dimethylterephthalate with Ethylenglycol", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, Vol. **20**, 3447-3450 (1982).
18. L. H. Peebles, Jr., and W. S. Waner, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1206 (1959).
19. C. M. Fontana, *J. Polym. Sci.*, A-1, **6**, 2343 (1968).
20. John Yamanis and Maurice Adelman, "Two Models for the Kinetics of the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Journal of Polymer Science*, Vol. **14**, 1961-1973 (1976).
21. Cruz Gómez, M. Javier y Brizuela Mundo Marta E, *Química y Tecnología del Poli (tereftalato de etileno-polioxi-etileno). Estudio Comparativo de la Cinética de la Transesterificación del DMT con Glicol, utilizando ocho catalizadores diferentes*, XXIV Convención Nacional del IMIQ, México (Octubre, 1984).
22. Kosuke Tomita and Hiroaki Ida, "Studies on the Formation of Poly(ethylene terephthalate): Catalytic Activity of Metal Compounds in Transesterification of Dimethyl Terephthalate With Ethylene Glycol", *Polymer*, Vol. **16**, 185-189 (1975).
23. Jean Otton and Serge Rattou, "Investigation of the Formation of Poly(ethylene Terephthalate) with Model Molecules: Kinetics and Mechanisms of the Catalysis by Metallic Derivative (Monofunctional Reactants)". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. **26**, 2199-2224 (1988).
24. John Yamanis and Maurice Adelman, "Significance of Oligomerization Reactions in the Transesterification of Dimethyl Terephthalate With Ethylene Glycol", *Journal of Polymer Science*, Vol. **14**, 1945-1959 (1976).
25. Santosh K. Gupta and Anil Kumar, *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, Chapt. 1, 2, 5, 6 and 8, Plenum Press, New York (1987).

26. S. G. Hovenkamp and J. P. Munting, "Formation of Diethylene glycol as Side Reaction During Production of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Polymer Science: Part A-1*, Vol. **8**, 679-682 (1970).
27. Heinz Zimmerman and Nguyen thackim, "Investigations on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Engineering and Science*, Vol. **20**, 680-683 (July, 1980).
28. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, "Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. I. A Semibatch Ester Interchange Reactor", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **26**, 3179-3204 (1981).
29. W. Griehl and G. Schnock, *Faserforsch. Textil tech.*, **8**, 408 (1957).
30. R. Mihail, R. Istratoiv, A. Lupu, and E. Georgesku, *Acad. Rep. Pop. Romine, Studii Cercetari Chem.*, 161 (1958).
31. K. Tomita and H. Ida, *Polymer*, **14**, 55 (1973).
32. J. Mathew, R. S. Ghadage and S. Ponrathnam, "Catalytic Synthesis of Poly(ethylene terephthalate-co-oxybenzoate) Systems via the Melt Polyesterification Route: Copolyesterification Kinetics", *Macromolecules*, Vol. **27**, Num. 15, 4021-4035 (July 18, 1994).
33. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, "Modelling of Polyethylene terephthalate Reactors: 7. MWD considerations", *Polymer Engineering and Science*, Vol. **24**, 109-120 (January, 1984).
34. Kosuke Tomita and Hiroaki Ida, "Studies on the Formation of Poly(ethylene terephthalate): 2. Rate of Transesterification of Dimethyl Terephthalate With Ethylene Glycol", *Polymer*, Vol. **14**, 55-50 (February, 1973).
35. John Yamanis and Maurice Adelman, "Two Models for the Kinetics of the Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol", *Journal of Polymer Science*, Vol. **14**, 1961-1973 (1976).
36. K. Ravindranath and R. A. Mashelkar, "Modelling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. III. A Semibatch Prepolymerization Process", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **27**, 2625-2652 (1982).

37. A. Kumar, Satya N. Sharma and Santosh K. Gupta, "Optimization of the Polycondensation Stage of Poly(ethylene Terephthalate) Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **29**, 1045-1061 (1984).
38. K. R Westerterp, W. P. M. Van Swaaij and A. A. C. M. Beenackers, *Chemical Reactor Design and Operation*, 2nd ed., Chapt. X, 674-745, Wiley-Interscience, New York (1987).
39. Carl E. Pearson, *Handbook of Applied Mathematics*, 2nd Ed., Chapt. **20**, 1140-1217, Van Nostrand Reinhold Co, New York (1990).
40. Granino A. Korn and Theresa M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, 2nd Ed., Chapt. 11, 358-369, Mc Graw Hill, New York (1968).
41. Pontryagin, L. S., Boltyanskii, V. G., Gamkrelidze, R. V., and Mischenko, E. F.: *The Mathematical Theory of Optimal Processes*, Interscience, New York (1962).
42. Shoichiro Nakamura, *Métodos Numéricos Aplicados con Software*, Primera Edición, Prentice-Hall, S. A., México, D. F. (1992).
43. J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, Primera Edición en Español, Por Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V., Cap. 5, Pág. 261-296 (1986).
44. Claude Laubriet, Brice Lecorre, and Kyu Yong Choi, "Two-Phase Model for Continuous Final Stage Melt Polycondensation of Poly (ethyleneterephthalate). 1. Steady-state Analysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2-12 (1991).
45. K. H. Yoon, M. H. Kwon, M. H. Jeon, and O. O. Pank, "Diffusion of Ethylene Glycol in Solid State Poly (ethyleneterephthalate)", *Polymer Journal*, Vol. **25**, No. 3, 219-226 (1993).
46. C. de la Cruz Guerra and M. J. Cruz Gómez, *Polim. Eng. and Sci.*, Vol. **39**, No. 10, 1914-1920 (1999).
47. M. M. Denn, *Optimization by Variational Methods*, 1st ed., Mc Graw-Hill, New York, 1969.
48. W. H. Ray and J. Szekely, *Process Optimization*, 1st Ed., Wiley, New York, 1973.
49. By I. M. Ward, "The measurement of hydroxyl and carboxyl end groups in polyethylene terephthalate", *Imperial Chemical Industries Ltd*, Fibres Division, Research Dept; Hookstone Rond, Harrogate Yorks. Pág. 1406-1412 (Abril, 1957).

50. Herbert A. pohl, "Determination of Carboxyl end groups in a Polyester, Polyethylene Terephthalate", *Analytical Chemical*, Vol. 26, No. 10, Pág. 1614-1616, E. I. du Pont de Nemours & Co; Wilmington, Del. (October, 1954).

51. S. G. Hovenkamp and J. P. Munting, "Formation of Diethylene Glycol as a Side Reaction during Production of Polyethylene Terephthalate", *Journal of Polymer Science: Part A-1*, Vol. 8, 679-682 (1970).