



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SIMULADOR EN TIEMPO REAL PARA EL ENTRENAMIENTO DE OPERARIOS EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DE POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

AUTOR: Fermín Sáez Pardo

TUTORA: Dra. Montserrat García Gabaldón

COTUTOR: Dr. Juan José Giner Sanz

Curso Académico: 2020-21

Resumen

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero de alto interés industrial. Destaca de otros plásticos transparentes por su capacidad de resistencia al rayado, así como a la radiación ultravioleta, y por su alta transparencia, entre otras cualidades. Esto convierte a este polímero en un material muy demandado para aplicaciones como vitrinas, letreros luminosos, fibra óptica, etc.

En la industria, el PMMA es producido mediante reactores que operan en modo discontinuo a una temperatura que ronda los 80 °C. Dicha temperatura se controla mediante una camisa de refrigeración y trabajando en solución. El correcto manejo de los diferentes elementos de la instalación es muy importante para mantener al proceso dentro del rango de seguridad, ya que la reacción de polimerización del PMMA presenta riesgo de auto-aceleración por efecto Trommsdorff-Norrish, lo que puede provocar un descontrol térmico del reactor de polimerización con graves consecuencias para la planta.

Un elemento fundamental para garantizar la seguridad de la planta es el entrenamiento de los operarios. Una herramienta muy útil para llevar a cabo dicho entrenamiento son los simuladores en tiempo real, que facilitan y aceleran la formación de nuevo personal, puesto que, sin este tipo de software, el proceso de capacitación sería mucho más prolongado en el tiempo, más peligroso y caro.

El objetivo de este Trabajo Final de Grado es el diseño e implementación de un simulador en tiempo real de la unidad de polimerización de una planta de fabricación de PMMA. El simulador desarrollado tiene una arquitectura modular, en que cada una de las diferentes partes simula una parte diferente de la instalación.

En primer lugar, se desarrollan las funciones de cada una de las partes de la instalación. Posteriormente, cada una de las funciones se validó individualmente. Tras estas validaciones, se desarrollaron dos interfaces gráficas, una para el supervisor y otra para el operario. Seguidamente a esto, se comprobó que el simulador tuviera un funcionamiento correcto y que además este se ejecutaba en tiempo real. El simulador se implementó en el lenguaje de programación LabVIEW[®], aprovechando la facilidad que ofrece para crear interfaces gráficas y el módulo “Control & simulation”.

Como último paso de este TFG se ha generado el presupuesto, contabilizando para ello el coste de la creación del simulador, así como su implementación en la empresa.

Palabras clave: Diseño, Entrenamiento, LabVIEW[®], PMMA, Polimerización, Polimetilmetacrilato, Seguridad, Simulador, Tiempo real.

Resum

El polimetilmetacrilato (PMMA) és un polímer d'alt interès industrial. Destaca d'altres plàstics transparents per la seua capacitat de resistència al ratllat, així com a la radiació ultraviolada, i per la seua alta transparència, entre altres qualitats. Això converteix a aquest polímer en un material molt demandat per a aplicacions com a vitrines, rètols lluminosos, fibra òptica, etc.

En la indústria, el PMMA és produït mitjançant reactors que operen en manera discontinua a una temperatura que ronda els 80 °C. Aquesta temperatura es controla mitjançant una camisa de refrigeració i treballant en solució. El correcte maneig dels diferents elements de la instal·lació és molt important per a mantindre al procés dins del rang de seguretat, ja que la reacció de polimerització del PMMA presenta risc d'acte-acceleració per efecte Trommsdorff-Norrish, la qual cosa pot provocar un descontrol tèrmic del reactor de polimerització amb greus conseqüències per a la planta.

Un element fonamental per a garantir la seguretat de la planta és l'entrenament dels operaris. Una eina molt útil per a dur a terme aquest entrenament són els simuladors en temps real, que faciliten i acceleren la formació de nou personal, ja que, sense aquesta mena de programari, el procés de capacitació seria molt més prolongat en el temps, més perillós i car.

L'objectiu d'aquest Treball Final de Grau és el disseny i implementació d'un simulador en temps real de la unitat de polimerització d'una planta de fabricació de PMMA. El simulador desenvolupat té una arquitectura modular, en què cadascuna de les diferents parts simula una part diferent de la instal·lació.

En primer lloc, es desenvolupen les funcions de cadascuna de les parts de la instal·lació. Posteriorment, cadascuna de les funcions es va validar individualment. Després d'aquestes validacions, es van desenvolupar dues interfícies gràfiques, una per al supervisor i una altra per a l'operari. Seguidament a això, es va comprovar que el simulador tinguera un funcionament correcte i que a més aquest s'executava en temps real. El simulador es va implementar en el llenguatge de programació LabVIEW[®] aprofitant la facilitat que ofereix per a crear interfícies gràfiques i el mòdul "Control & simulation".

Com a últim pas d'aquest TFG s'ha generat el pressupost, comptabilitzant per a això el cost de la creació del simulador, així com la seua implementació en l'empresa.

Paraules clau: Disseny, Entrenament, LabVIEW[®], PMMA, Polimerització, Polimetilmetacrilato, Seguretat, Simulador, Temps real.

Abstract

The polymethylmethacrylate (PMMA) is a polymer with a high industrial interest. It has better properties than other polymers, such as resistance to scratching and UV beams and high transparency among others. These characteristics make this polymer a material with high demand in applications as showcases, luminous posters, optical fibres etc.

In the industry, PMMA is produced with reactors that operate in semi-batch mode and with a 80 °C. This temperature is controlled by a jacket of refrigeration and working in solution. The correct management of the different devices of the installation has a huge importance to keep the process in its safe range, since the PMMA polymerization reaction of polymerization presents thermal runaway risk. This effect can cause a failure of control temperature, with catastrophic consequences to the plant.

An important element to guarantee security is the training of operators. Real time simulators are a very useful tool to improve operators training in simulators in real time, since they accelerate and make easier the formation of new operators. Without this type of simulators, the training process will be longer, riskier and more expensive.

The goal of this Final Project is the design and implementation of a real time simulator of a plant of PMMA. The developed simulator has a modular structure, in which the different models represent the real life elements of the plant.

First, the individual functions were developed and tested to assure their correct behaviour. Two graphical interfaces were developed: one for the supervisor and the other for the operator. Finally, the entire simulator was tested to assure that the simulator works correctly in real time. To achieve this objective, the programming language used is LabVIEW[®], to have their graphical interface and the module "Control & simulation", this module is designed to be applied to solving differential equations and control applications.

Finally, this final project has a budget counting the cost of development of the simulator and their deployment in the company.

Key words: Design, LabVIEW[®], PMMA, Polymerization, Polymethylmethacrylate, Real time, Security, Simulator, Training.

Índice general

Índice de figuras	v
Índice de tablas	vii
Nomenclatura	ix
I Memoria	1
1 Introducción	3
1.1 Historia del polimetilmetacrilato	3
1.2 Propiedades y usos del polimetilmetacrilato	4
1.3 Proceso de polimerización del PMMA	5
1.4 Efecto gel y efecto vitrificación	7
1.5 Seguridad	8
1.6 Simuladores	10
2 Objetivo, metodología y estructura	13
2.1 Objetivo	13
2.2 Metodología	13
2.3 Estructura	14
3 Requisitos de diseño	15
3.1 Proceso	15
3.2 Requisitos de diseño del simulador	19
3.3 Características generales del simulador	20
4 Modelado	23
4.1 Introducción	23

4.2 Bomba	23
4.3 Tanque de almacenamiento	26
4.4 Válvula	31
4.5 Tanque dosificador	33
4.6 Reactor de polimerización	41
5 Implementación del simulador	67
5.1 Diagrama de bloques del simulador	67
5.2 Interfaces gráficas.	69
6 Resultados	77
6.1 Simulación de operación normal	77
6.2 Simulación en condiciones de emergencia	85
6.3 Distribución de tiempos	90
7 Conclusiones	93
Bibliografía	95
II Presupuesto	97
1 Presupuesto desarrollo simulador	99
2 Presupuesto implantación del simulador	101

Índice de figuras

1.1. Estructura de la molécula de PMMA	3
1.2. Plásticos más demandados por los transformadores europeos	4
1.3. Aplicaciones comunes del polimetilmetacrilato	5
1.4. Métodos de polimerización de polimetilmetacrilato	6
1.5. Efecto gel y vitrificación	7
1.6. Explosión producida por la excursión térmica del reactor	10
1.7. Ejemplos de simuladores	12
3.1. Croquis de la instalación simulada	18
3.2. Arquitectura del simulador	21
4.1. Elemento bomba	24
4.2. Validación de la bomba	25
4.3. Elemento tanque	26
4.4. Validación de la función tanque tanque	30
4.5. Elemento válvula	31
4.6. Validación de la válvula	34
4.7. Tanque de dosificación	35
4.8. Validación del balance de materia global en el tanque dosificador	39
4.9. Validación del balance de materia de componente en el tanque de dosificación	40
4.10. Comprobación del balance de energía en el tanque dosificador	40
4.11. Elemento reactor	41
4.12. Comparación de tiempos de ejecución del reactor con el modelo complejo	60

4.13. Evolución temporal del peso molecular	62
4.14. Conversión del monómero	63
4.15. Constantes cinéticas	64
4.16. Calor generado	65
5.1. Diagrama de bloques del simulador	68
5.2. Interfaz gráfica general de la aplicación del supervisor	71
5.3. Pestaña tanques materias primas	72
5.4. Pestaña bombas	73
5.5. Pestañas válvulas	74
5.6. Pestaña tanque dosificador	75
5.7. Pestaña reactor	75
5.8. Pestaña de los tanques de almacenamiento del producto de la reacción	75
5.9. Interfaz gráfica general de la aplicación del operario	76
6.1. Evolución de los niveles durante una operación normal del reactor	79
6.2. Evolución temporal de las concentraciones durante una operación normal	81
6.3. Evolución temperatura durante una operación normal	83
6.4. Calor generado durante una operación normal	83
6.5. Peso molecular ponderado durante una operación normal	84
6.6. Evolución de los niveles durante una emergencia	87
6.7. Evolución temporal de las concentraciones del reactor durante una emergencia	88
6.8. Evolución de la temperatura durante una emergencia	88
6.9. Calor generado durante una emergencia	89
6.10. Evolución temporal del peso molecular ponderado durante la operación de emergencia	89
6.11. Tiempo real frente al tiempo simulado	91

Índice de tablas

Memoria	3
1.1. Accidentes en procesos químicos	10
3.1. Característica bomba	16
3.2. Características tanque monómero	16
3.3. Características tanque tolueno	16
3.4. Características tanque iniciador	17
3.5. Características tanques polímero y desecho	17
3.6. Características válvula líquidos	17
3.7. Características válvula de sólidos	17
3.8. Características tanque de emergencia	17
3.9. Características tanques dosificación	19
3.10. Características reactor	19
3.11. Clasificación de los datos de entrada	20
3.12. Diferentes fallos implementados en el simulador	21
4.1. Datos de entrada de la función bomba	24
4.2. Test de validación de la función bomba	25
4.3. Datos de entrada al tanque de materias primas	29
4.4. Datos de entrada al tanque de producto o desecho	29
4.5. Test de validación de la función tanque	30
4.6. Datos de entrada a la válvula	33

4.7. Test de validación de la función válvula	34
4.8. Datos de entrada al tanque de dosificación	38
4.9. Test de validación de la función tanque de dosificación	39
4.10. Datos de entrada al reactor	61
4.11. Test de validación de la función reactor	65
6.1. Datos de la simulación en condiciones normales	78
6.2. Datos de la simulación en condiciones de emergencia	86
6.3. Estudio de la distribución de tiempos	90
6.4. Datos del ordenador utilizado para el estudio de tiempos	90
Presupuesto	99
1.1. Presupuesto desarrollo del simulador. Software y equipo material	99
1.2. Presupuesto desarrollo del simulador. Mano de obra	100
1.3. Presupuesto ejecución material de desarrollo del simulador	100
1.4. Presupuesto base de licitación del desarrollo del simulador	100
2.1. Presupuesto despliegue simulador. Software y materiales	101
2.2. Presupuesto despliegue simulador. Mano de obra	102
2.3. Presupuesto total del despliegue del simulador	102

Nomenclatura

Símbolos Griegos

ϵ	Factor de expansión	
γ	Peso específico	$\text{Pa} \cdot \text{m}^{-3}$
λ_k	Momento de orden k del polímero vivo	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
μ_k	Momento de orden k del polímero muerto	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
ϕ_m	Fracción del volumen reaccionante que pertenece al monómero	
ρ	Densidad del volumen de control	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_e	Densidad de entrada del volumen de control	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_m	Densidad del monómero	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_p	Densidad del polímero	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_s	Densidad de salida del volumen de control	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\vec{\rho}$	Vector de densidades de los compuestos puros	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\vec{\rho}_{f2}$	Vector de densidades del volumen no reaccionante	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ζ	Densidad relativa	

Símbolos Latinos

$[I]$	Concentración de iniciador en el volumen reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$[I]_e$	Concentración de iniciador a la entrada	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$[M^*]$	Concentración de polímero vivo en el volumen reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$[M]$	Concentración de monómero en el volumen reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$[M]_0$	Concentración de monómero inicial en el volumen reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$[M]_e$	Concentración de monómero de entrada	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

ΔH_r	Entalpía de reacción	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔP	Caída de presión	Pa
ΔP_t	Caída de presión que provoca cavitación	Pa
ΔP_{val}	Caída de presión sin tener en cuenta cavitación	Pa
\dot{m}_e	Flujo de masa de entrada al volumen de control	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{m}_s	Flujo de masa de salida al volumen de control	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
\mathbf{M}_{estq}	Matriz estequiométrica	
\overrightarrow{PM}	Vector de pesos moleculares	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
\overrightarrow{PM}_{f2}	Vector de pesos moleculares del volumen no reaccionante	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
\vec{C}	Vector de concentraciones	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
\vec{C}_{f1e}	Vector de concentraciones de entrada del volumen reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
\vec{C}_{f1}	Vector de concentraciones del volumen reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
\vec{C}_{f2e}	Vector de concentraciones de entrada del volumen no reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
\vec{C}_{f2}	Vector de concentraciones del volumen no reaccionante	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
\vec{C}_p	Vector de calores específicos	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
\vec{G}	Vector de generaciones	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
\vec{n}_{f1}	Vector de moles del volumen reaccionante	mol
\vec{r}	Vector de velocidades de reacción	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
\vec{w}	Vector de fracciones másicas	
A	Area de intercambio de calor	m^2
A'	Variable experimental utilizada para el cálculo de las constantes cinéticas	
B	Variable experimental utilizada para el cálculo de las constantes cinéticas	
$B1$	Número de reacciones contenidas en el bloque 1 de generación la matriz estequiométrica	
$B2$	Número de reacciones contenidas en el bloque 2 de generación de la matriz estequiométrica	
$B3$	Número de reacciones contenidas en el bloque 3 de generación de la matriz estequiométrica	
$B4$	Número de reacciones contenidas en el bloque 4 de generación de la matriz estequiométrica	
$B5$	Número de reacciones contenidas en el bloque 5 de generación de la matriz estequiométrica	
$B6$	Número de reacciones contenidas en el bloque 6 de generación de la matriz estequiométrica	
C_v	Coficiente de la válvula	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$
C_{vmax}	Coficiente de la válvula máximo	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$

C_p	Calor específico dentro del volumen de control	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
D	Diámetro	m
f	Eficiencia del iniciador	
F_F	Fracción de agua que no puede pasar a fase gas	
F_L	Factor de recuperación de presión	
G	Término de generación en el volumen de control	
h	Nivel	m
k_p^0	Constante de propagación a conversión cero	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_t^0	Constante de terminación a conversión cero	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_d	Constante cinética de descomposición del iniciador	s^{-1}
k_i	Constante cinética de formación de polímero vivo de longitud 1	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_p	Constante cinética de propagación	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
$k_{\theta p}$	Constante de propagación dependiente del efecto gel	s
$k_{\theta t}$	Constante de terminación dependiente del efecto gel	s
k_{fI}	Constante cinética de transferencia del iniciador	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_{fM}	Constante cinética de transferencia del monómero	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_{fP}	Constante cinética de transferencia del polímero	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_{fS}	Constante cinética de transferencia del disolvente	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_{tc}	Constante cinética de terminación por combinación	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
k_{td}	Constante cinética de terminación por disproporción	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
K_{val}	Coficiente resistente de la válvula	$Pa \cdot s^2 \cdot m^{-6}$
m	Masa	kg
M_n	Peso molecular promedio	$kg \cdot mol^{-1}$
M_w	Peso molecular ponderado	$kg \cdot mol^{-1}$
n	Longitud de cadena	
n_M	Moles de monómero	mol
n_N	Moles de polímero muerto	mol
n_I	Moles de iniciador	mol
n_{M^*}	Moles de polímero vivo	mol
P	Presión	Pa

p	Porcentaje de apertura de la válvula	%
P_0	Presión de la lámina libre del fluido	Pa
P_1	Presión aguas arriba de la válvula	Pa
P_2	Presión aguas abajo de la válvula	Pa
P_c	Presión crítica	Pa
P_v	Presión de vapor	Pa
PM_M	Peso molecular del monómero	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Q_e	Caudal volumétrico de entrada al volumen de control	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_m	Caudal másico	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
Q_s	Caudal volumétrico de salida al volumen de control	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_d	Caudal volumétrico demandado	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_{f1e}	Caudal volumétrico entrante al volumen reaccionante	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_{mmax}	Caudal másico máximo	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
Q_{sat}	Caudal de saturación	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q_{val}	Caudal volumétrico trasegado por la válvula	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
S	Sección transversal	m^2
T	Temperatura en el volumen de control	K
t	Tiempo	s
T_{cam}	Temperatura de la camisa	K
T_{gp}	Temperatura de cristalización del polímero	
T_{refe}	Temperatura del refrigerante a la entrada	K
U	Coefficiente global de transferencia de calor	$\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
U_P	Energía interna del tanque dosificador	J
U_r	Energía interna del reactor	J
U_{cam}	Energía interna de la camisa	J
V	Volumen	m^3
V_{f1}^0	Volumen reaccionante inicial	m^3
V_{f1}	Volumen reaccionante	m^3
V_{f2}	Volumen no reaccionante	m^3
I	Iniciador	

M	Monómero
N*	Polímero vivo
N	Polímero muerto
R*	Iniciador activado
Z*	Disolvente radical
Z	Disolvente
x	Conversión del monómero

Otros Símbolos

- Producto escalar de dos vectores
- ⊙ Producto de dos vectores elemento a elemento
- × Producto matricial

Documento I

Memoria

Introducción

1.1 Historia del polimetilmetacrilato

El polimetilmetacrilato (PMMA), cuya fórmula molecular es $(C_5O_2H_8)_n$, presenta la estructura mostrada en la figura 1.1. Este polímero fue obtenido por primera vez en Alemania en 1901, por el químico Otto Röhm; sin embargo no fue hasta más de 30 años después cuando se comenzó a fabricar y comercializar a escala industrial. Esto ocurrió en el año 1933, con la creación de la empresa conocida como Röhm & Hass. Esta empresa comenzó a vender este polímero con el nombre comercial de Plexiglas[®]. Su primera aplicación fue en el sector del transporte, pero progresivamente se extendió su uso a otras actividades como para la fabricación de utensilios de cocina, productos electrónicos y usos industriales (RETMAR 2017).

Con el fin de la Segunda Guerra Mundial, surgieron numerosas fábricas que utilizaban el polimetilmetacrilato en sus productos y en su proceso productivo (Monje 2020). De esta manera se expandió más el uso de este polímero, consolidándose como un polímero de relativa relevancia en la actualidad como se puede apreciar en la figura 1.2.

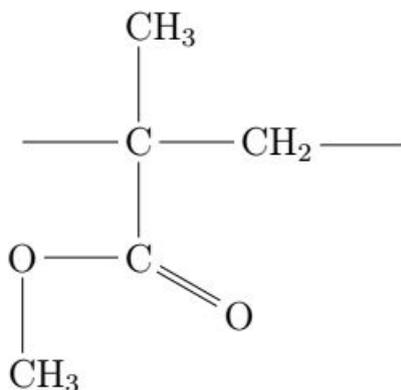


Figura 1.1: Estructura de la molécula de PMMA

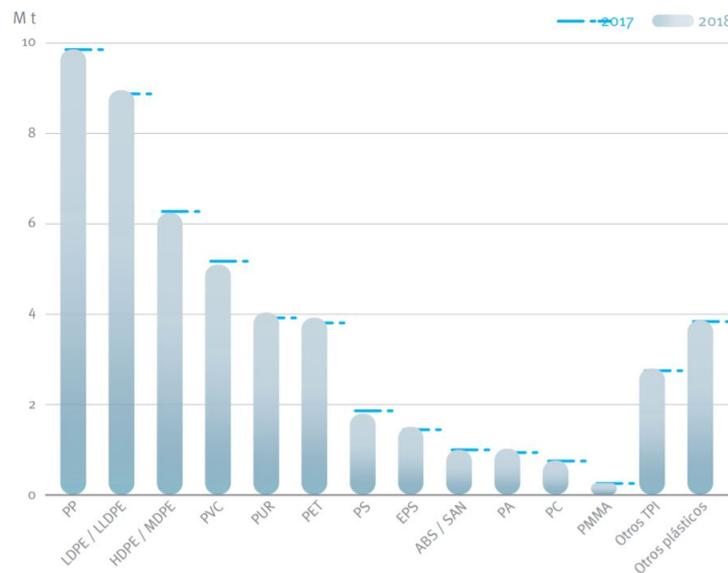


Figura 1.2: Plásticos más demandados por los transformadores europeos (Plastics Europe 2019)

1.2 Propiedades y usos del polimetilmetacrilato

Entre las propiedades más importantes del PMMA se destacan las siguientes:

- Sintético: No es producido por ningún organismo vivo.
- Amorfo: No tiene una estructura que se repite, siendo por lo tanto transparente.
- Termoplástico: Es un material que a cierta temperatura se vuelve deformable, ofreciendo la posibilidad de darle forma.
- Homopolímero: El polimetilmetacrilato está formado exclusivamente por un único monómero, el metacrilato.
- Lineal: Forma largas cadenas lineales.
- Atáctico: Los grupos metilo de la cadena polimérica presentan una disposición aleatoria.

A causa de estas características, el polimetilmetacrilato tiene las siguientes propiedades:

- ✓ Un alto índice de transparencia: el polimetilmetacrilato tiene un índice de transparencia del 93 %, lo que lo convierte en uno de los polímeros conocidos más transparentes (Pawar 2016).
- ✓ Resistencia a rotura: el polimetilmetacrilato posee una resistencia a la rotura considerable, mayor que la del cristal o el poliestireno (Pawar 2016).

Debido a estas propiedades, el polimetilmetacrilato es muy apreciado en diferentes aplicaciones: por sus propiedades ópticas como en paneles protectores de pistas de jockey, paredes de acuarios, lentillas, etc. Además el polimetilmetacrilato tiene otras aplicaciones: por ejemplo en medicina, se emplea para fabricar prótesis y como recubrimiento para medicamentos de administración oral (Pawar 2016). Incluso está presente en ciertos tipos de pinturas (pinturas acrílicas). En la figura 1.3 se muestran algunas de las aplicaciones mencionadas.



Figura 1.3: Aplicaciones comunes del polimetilmetacrilato

1.3 Proceso de polimerización del PMMA

Hay múltiples mecanismos mediante los cuales un conjunto de monómeros puede ser transformado en un polímero. Los dos grandes grupos de mecanismos de polimerización son por condensación y por adición. El primero, consiste en la unión de monómeros que liberan moléculas como subproducto. En el segundo, las unidades monoméricas se unen sin la liberación de otras moléculas como subproducto, siendo este el caso del PMMA.

El polimetilmetacrilato se puede obtener mediante diferentes procesos de polimerización radicalaria:

- Polimerización en masa o in situ: Este método consiste en la adición del monómero (metacrilato) e iniciador a un prepolímero de mayor viscosidad y posterior vertido a la plancha o molde que contenga la forma deseada, como se observa en la figura 1.4a. Con este método se obtienen polímeros de longitudes muy largas (varios millones de unidades monoméricas), lo que implica que no es posible fundirlos sin que sufran una descomposición (Morales y col. 2011).
- Polimerización en suspensión: Consiste en la adición del monómero a un disolvente en el que apenas es soluble. Tras esto se vierte el iniciador, lo que inicia la formación de polímero que tampoco es soluble en el disolvente. El iniciador se encuentra presente en la fase del disolvente, por esto es imprescindible para que ocurra la polimerización, que se tenga una agitación para poner así en contacto el monómero con el iniciador, como se puede ver en la figura 1.4b (L.M.Gugliotta 2013).
- Polimerización en solución: Consiste en la disolución del monómero en un disolvente. En este caso, el monómero es insoluble en agua, por lo que se utiliza un disolvente orgánico como el tolueno. Posteriormente, se añade el iniciador. Tras lo cual comenzará la polimerización y con ello la liberación de calor, como se muestra en la figura 1.4c. El polímero formado es insoluble en el disolvente y se forman esferas de polímero que quedan suspendidas en el disolvente (Perrier y col. 2001).
- Polimerización en emulsión: Consiste en un monómero insoluble en agua y un emulsificante que favorezca la creación de micelas. La polimerización se da en las partículas de monómero formadas inicialmente en las micelas, como se puede ver en la figura 1.4d (L.M.Gugliotta 2013).

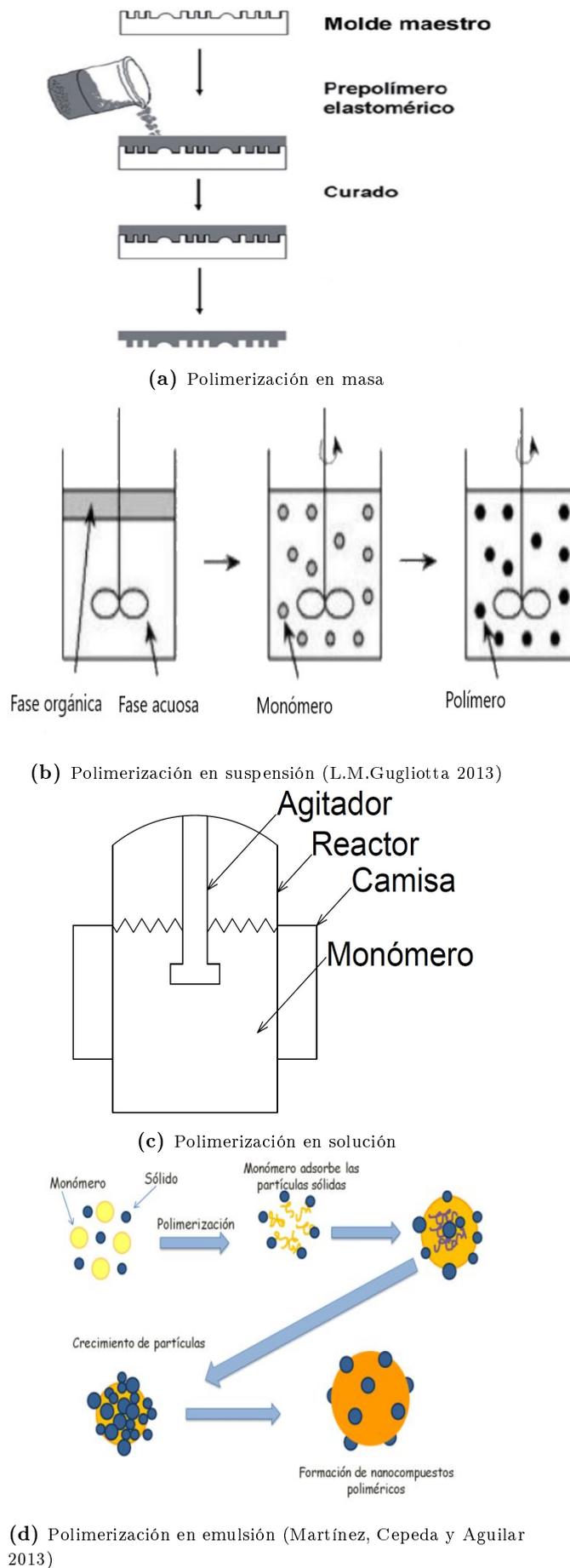


Figura 1.4: Métodos de polimerización de polimetilmetacrilato

1.4 Efecto gel y efecto vitrificación

El efecto gel consiste en la disminución de la frecuencia con la que el polímero vivo (polímero con la posibilidad de seguir creciendo) da lugar a una cadena de polímero muerto (polímero ya formado que no posee la capacidad de seguir creciendo), provocando un aumento del número de moléculas de polímero vivo en el volumen reaccionante, produciendo a su vez un rápido crecimiento de la longitud del polímero. Este efecto se debe a que la presencia de polímero muerto impide la movilidad del polímero vivo, sin afectar a las mobildades del monómero y del iniciador. Esto provoca una disminución de la probabilidad que dos cadenas de polímero vivo se encuentren y ocurra la terminación. En consecuencia, cuanto mayor sea la conversión de monómero más acusado será este efecto. Además este rápido crecimiento del polímero produce una liberación de calor que aumenta la temperatura, provocando un aumento de la velocidad de reacción y una mayor longitud de polímero. Causando así un proceso de retroalimentación positiva que puede dar lugar a la liberación de grandes cantidades de calor, provocando excursiones térmicas del proceso de polimerización.

Por otro lado, el efecto vitrificación solo se da a conversiones altas y es mayor a temperaturas bajas. Este efecto consiste en la disminución de la frecuencia con la que se produce el crecimiento de las cadenas de polímero vivo, provocada por un impedimento a la movilidad del monómero. Este fenómeno provoca la mitigación del efecto gel, y por tanto, que la longitud promedio del polímero se estabilice e incluso disminuya a conversiones de monómero muy altas.

Como se puede intuir los efectos anteriormente mencionados están estrechamente relacionados con las constantes cinéticas de propagación y terminación, más concretamente con la disminución de estas a ciertos grados de conversión del monómero. La figura 1.5 muestra la relación de las constantes cinéticas con el efecto gel y vitrificación.

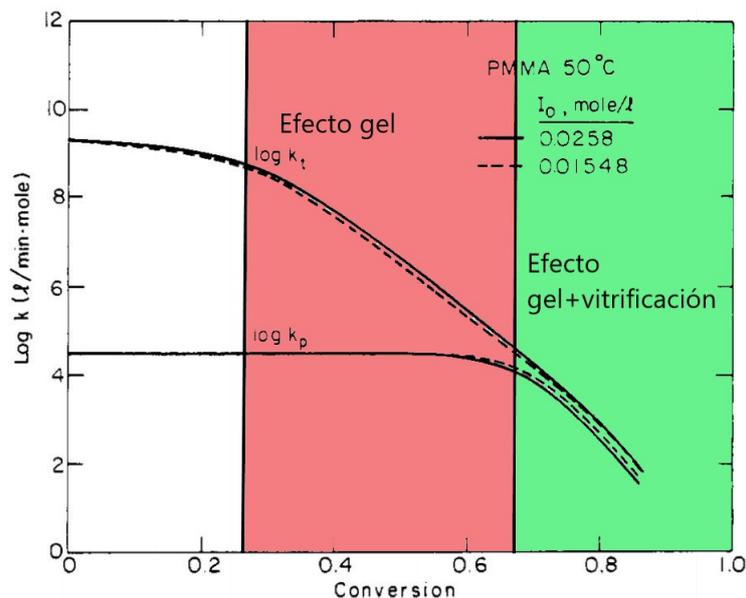


Figura 1.5: Repercusión del efecto gel y vitrificación en las constantes cinéticas de propagación y terminación (Chiu, Carratt y Soong 1983)

1.5 Seguridad

El polimetilmetacrilato no es peligroso para el ser humano, pues es biocompatible y es utilizado para usos médicos como se ha señalado en el apartado 1.2. Sin embargo, no se puede afirmar lo mismo para su monómero y los disolventes usados en su polimerización.

El metil metacrilato se presenta como un líquido incoloro con un olor a fruta que presenta numerosos problemas de seguridad, tales como (Departamento de seguridad de New Jersey 1996):

- Posibles daños al feto al inhalarlo.
- Irritación si entra en contacto con ojos, piel, nariz o garganta.
- Mareo, irritabilidad, dificultad para mantener la concentración y reducción de memoria.
- Posibilidad de desarrollar alergia a esta sustancia provocando picazón y salpullido en la piel a exposiciones muy bajas.
- Daño al sistema nervioso provocando entumecimiento, hormigueo y/o debilidad de las manos y pies.
- Posible daño al hígado y riñón, y de desarrollar cancer
- Sustancia inflamable y reactiva.

Por otra parte, el disolvente utilizado en este caso tolueno, se presenta en forma de líquido incoloro y con un olor dulce. Esta sustancia también posee características que hacen peligrosa su utilización (Departamento de seguridad de New Jersey 1992):

- Posible daño al feto. De hecho el tolueno es considerado como teratógeno (sustancia que en contacto con una mujer en gestación provoca malformaciones en el feto).
- Su inhalación puede provocar irritación de nariz y garganta.
- Puede provocar efectos en el sistema nervioso tales como dificultad para concentrarse, dolores de cabeza y reflejos lentos. A niveles superiores de exposición puede provocar mareo, desmayo y la muerte.
- Puede causar sequedad de piel y sarpullido si entra en contacto prolongado con la piel.
- Entrar en contacto repetido con esta sustancia puede causar daño hepático, renal y cerebral.
- Es un líquido inflamable, presentado por tanto riesgo de incendio.

Además de la peligrosidad que entrañan las materias primas por si solas, el proceso de polimerización conlleva también algunos riesgos, los cuales son ocasionados por el efecto gel que puede desembocar en una excursión térmica (liberación de grandes cantidades de calor que provoca un aumento de temperatura en el reactor y su consiguiente salida de control).

Estos inconvenientes convierten al proceso de polimerización en un proceso de alto riesgo como muestra la tabla 1.1. En el caso del PMMA, los accidentes están relacionados con la explosión del reactor en los casos más graves y en la liberación no intencionada de reactivos en los casos menos graves.

Las causas más comunes de accidentes en plantas de polimerización son:

- La reacción: entre el 30 % y 40 % de los accidentes pueden ser atribuidos a la falta de estudio de la reacción, lo cual termina originando fallos de diseño de la planta como:
 - Un dimensionamiento incorrecto de las necesidades de extracción de calor, lo que provoca la instalación de camisas de refrigeración más pequeñas de lo debido.
 - Catálisis inesperada por los materiales de construcción del reactor.
 - Auto catálisis inesperada.
 - Cambio de fase (líquido a gas).
- Falta de controles de calidad, que pueden provenir de:
 - Contaminación del agua.
 - Cambios de especificaciones, un moderador nuevo es utilizado al comienzo de un lote pero esto no queda reflejado en las instrucciones.
- Fallos con el control de la temperatura, que suelen estar provocados por:
 - Fallos relacionados con el apagado del agua de refrigeración y pérdida de agua de refrigeración.
 - Calentamiento demasiado rápido al inicio de reacción.
 - Respuesta lenta de los termopares debido a la adhesión de polímero.
- Errores con los reactivos, que tienen su origen en:
 - Adición demasiado rápida o lenta de los reactivos.
 - Secuencia de adición de los reactivos errónea.

Muchos de estos fallos pueden desembocar en una excursión térmica, la cual provoca un aumento de presión en el interior del reactor que termina con la liberación repentina de esta presión. Esta liberación repentina de presión ocasiona que se viertan al medio ambiente sustancias tóxicas y/o inflamables que pueden desembocar en incendio o explosiones secundarias (Barton y Nolan 1989).

Un ejemplo de incidente ocurrido con un polímero acrílico sucedió en el 2006, cuando el departamento de producción de una planta de polimerización comenzó a preparar una producción de 2758 Kg, siendo esto una masa un 12 % superior a la normalmente utilizada. Esto unido a la pobre instrumentación condujo a la excursión térmica. Al parecer, en el momento del accidente, inicialmente la reacción estaba bajo control; pero tras varios minutos, un operador escuchó un silbido causado por la liberación de vapor proveniente del reactor, lo que le obligó a salir de la planta debido a la irritación sufrida. Tras 30s de su salida, el reactor explotó sin dar tiempo a iniciar la adición de agua de emergencia al reactor. La fábrica y las inmediaciones quedaron gravemente dañadas como muestra en la figura 1.6 (Gyenes 2017).

Tabla 1.1: Accidentes en procesos químicos (Barton y Nolan 1989)

Proceso Químico	Número de incidentes
Polimerización	64
Nitratación	15
Sulfonación	13
Hidrólisis	10
Formación de sales	8
Halogenación	8



Figura 1.6: Explosión producida por la excursión térmica del reactor, (Gyenes 2017)

Debido a estas características de la materia prima utilizada y a los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de polimerización descritos en el apartado 1.4, el proceso de fabricación del polimetilmetacrilato puede suponer un reto de mantener bajo control. Por este motivo, en este tipo de plantas es habitual el uso de simuladores para entrenamiento de operarios, pues ofrecen la oportunidad de formarlos en un entorno seguro, supervisado y con posibilidad de detectar los fallos cometidos.

1.6 Simuladores

1.6.1 Definición y tipos de simuladores

Según la Real Academia de la Lengua Española, un simulador es un aparato que reproduce el comportamiento de un sistema en determinadas condiciones, y se emplea generalmente para el entrenamiento de quienes deben manejar dicho sistema.

El comportamiento resultante de una simulación nunca será completamente fiel a la realidad, pues el uso de modelos matemáticos implica una simplificación de la realidad. Normalmente estas simplificaciones son razonables, resultando así en simulaciones con desviaciones de la realidad casi imperceptibles.

Aunque la resolución con calculadora y anteriormente con regla de cálculo fue utilizada como método de predicción del comportamiento de sistemas, los ordenadores presentan la clara ventaja de rapidez y potencia de cálculo. Por este motivo, tras su aparición no tardaron en convertirse en

la herramienta de uso más generalizado para la resolución de problemas de simulación. Incluso podría decirse que fue la aparición de los computadores es lo que catalizó el desarrollo de los simuladores tal y como los conocemos hoy en día.

Dentro del terreno de la simulación se pueden distinguir diferentes tipos de simuladores, según a la aplicación la que estén enfocados:

- Simuladores de vuelo: Orientados a proporcionar bases sólidas y experiencia a nuevos pilotos.
- Simuladores económicos: Orientados a simular diferentes parámetros económicos en diferentes situaciones para elegir la mejor opción.
- Simuladores climáticos: Orientados a predecir el clima. Incluyen desde modelos sencillos basados en balances de energía hasta modelos complejos acoplados de circulación general.
- Simuladores de entrenamiento de operarios: Este tipo de simulador tiene como finalidad formar operarios capaces de manejar diferentes dispositivos y sistemas.

1.6.2 Simuladores de entrenamiento

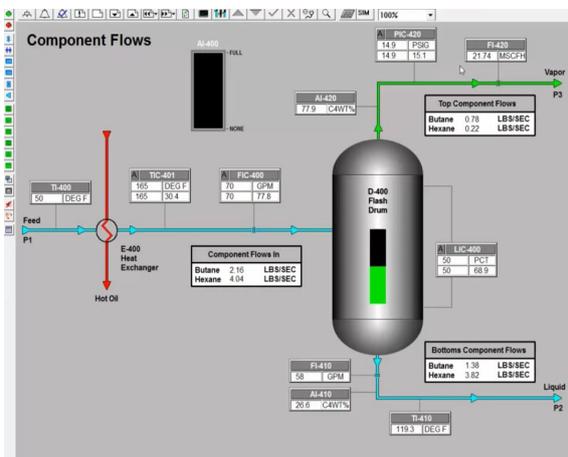
Los simuladores de entrenamiento son simuladores cuya finalidad es la de entrenar a los operarios de plantas industriales. Estos programas informáticos son especialmente útiles para aumentar la seguridad, la vida útil de los equipos controlados y la eficiencia energética de la planta. En concreto, en el ámbito de la seguridad, estos simuladores son muy apreciados debido a que son capaces de dar una formación sólida al operario en el manejo de dispositivos claves para una operación segura de la planta en cuestión.

Estos simuladores son especialmente relevantes en el proceso de formación de un operario, ya que no solo son capaces de simular rigurosamente los diferentes elementos y su interacción sino que simulan el entorno de trabajo, ya que en general tienen los mismos elementos (ordenadores, consolas, pantallas, impresoras) que los del puesto de trabajo real. Son muy utilizados en procesos con una complejidad y riesgo elevado, puesto que no solo son capaces de simular el proceso en continuo con ligeras perturbaciones y con todas las variables bajo control, sino que también permiten la simulación de diferentes escenarios, como las situaciones de procesos transitorios de arranque y parada, accidentes o emergencias (Sellenne ERP 2015).

Las industrias que utilizan este tipo de software, son industrias que tradicionalmente han sufrido graves accidentes o bajos rendimientos y en las que la seguridad es crucial. Por todo esto, se busca minimizar el error humano; pero al mismo tiempo es difícil entrenar al operario en el sistema real. . Algunos ejemplos de este tipo de industrias son:

- Industria Petroquímica: Esta es la industria estrella en el uso de simuladores de proceso debido a la gran complejidad de los procesos realizados en ella. En la industria petroquímica se deben realizar operaciones relacionadas con la extracción del petróleo, y otras típicamente relacionadas con la ingeniería química como la destilación, el craqueo, etc. Destaca en este campo la empresa e-Tech simulation, empresa norteamericana que se encarga de simular entre otros muchos procesos, todas las etapas de la industria petroquímica, desde la extracción de petróleo hasta su destilación y craqueo. La figura 1.7a muestra un ejemplo de simulador de esta empresa (e-Tech Simulation 2020).

- Simuladores aeroespaciales: Utilizados para simular el comportamiento de las aeronaves y de los diferentes sistemas de los que están compuestas, como por ejemplo los sistemas de propulsión de la nave, control ambiental, sistemas neumáticos, hidráulicos y electrónicos. Además se simula su comportamiento aerodinámico, impacto de rayos, aves y deposición de hielo. Siendo un ejemplo de empresa desarrolladora de este tipo de simuladores la empresa ESSS (ESSS 2021).
- Industria nuclear: Esta industria tiene unos altos estándares de seguridad y calidad. Además posee numerosos sistemas de seguridad redundantes que aumentan considerablemente el coste y complejidad de una tecnología ya cara y compleja de por sí. Por este motivo en esta industria es natural el uso de simuladores para el entrenamiento de operarios. En este ámbito, destaca la empresa Tecnatom tanto por su experiencia en el sector nuclear como por el uso de sistemas propios de simulación. La figura 1.7b muestra un ejemplo de simulador de esta empresa (Tecnatom 2020).



(a) E-Tech



(b) Tecnatom

Figura 1.7: Ejemplos de simuladores

Objetivo, metodología y estructura

2.1 Objetivo

El objetivo de este Trabajo Final de Grado es el diseño e implementación de un simulador en tiempo real enfocado al entrenamiento de operarios de una unidad de polimerización de polimetilmetacrilato en solución.

2.2 Metodología

El primer paso fue el desarrollo de unas funciones capaces de simular el comportamiento de cada elemento de la instalación. Para ello, en primer lugar, se plantearon los modelos teóricos de cada elemento, para su posterior implementación en LabVIEW®. Cada función desarrollada se ha diseñado teniendo en cuenta que la entrada y salida de datos sea estándar, facilitando así una posible expansión del sistema con nuevas funciones que modelen otros sistemas. Además, se ha validado el comportamiento de cada función individualmente, comprobando que siguen el comportamiento esperado. Al no haber realizado experiencias en el laboratorio, las validaciones de las funciones más complejas, como es el caso del reactor de polimerización, se realizaron por comparación con resultados experimentales de otros autores.

Tras las validaciones de las funciones individuales se generaron dos aplicaciones (una para el operario y otra para el supervisor) que se comunican entre sí. Siendo estas las que permiten la introducción de cambios en los parámetros físicos de la instalación y en los actuadores.

Finalmente, tras la implementación completa del simulador, se comprobó su correcto funcionamiento comprobando que realmente la simulación transcurre a tiempo real, y que reproduce correctamente el comportamiento del sistema real.

2.3 Estructura

Este documento está organizado en 7 capítulos:

- El primer capítulo es una introducción a los usos, métodos de producción y problemas de seguridad del PMMA.
- En el segundo capítulo, se fija el objetivo de este Trabajo Final de Grado, la metodología utilizada y la estructura del documento.
- En el tercer capítulo, se enumeran los requisitos de diseño del simulador a diseñar.
- En el cuarto capítulo, se describe el desarrollo matemático, la implementación y la verificación de las diferentes funciones desarrolladas.
- En el quinto capítulo, se describe la implementación del simulador a partir de las funciones descritas en el cuarto capítulo y las interfaces gráficas desarrolladas.
- En el sexto capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos.
- En el séptimo capítulo, se presentan las conclusiones resultantes del Trabajo de Fin de Grado.

Requisitos de diseño

3.1 Proceso

La planta a simular en este Trabajo Final de Grado es una planta de polimerización de polimetilmetacrilato en solución. La planta utiliza tolueno como disolvente, metacrilato como monómero y azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador. La figura 3.1 muestra el esquema de la planta, cuyos elementos principales son:

- Depósitos de materias primas: En este proceso intervienen tres materias primas diferentes: El monómero (metacrilato), disolvente (tolueno) e iniciador (AIBN). Cada depósito tiene una capacidad de 30 cargas del reactor. Los depósitos de monómero y tolueno están instalados en un edificio a parte, por lo que se dispone de bombas para mover estas materias primas. Por otra parte, el depósito de iniciador posee unas dimensiones menores y está colocado encima del tanque dosificador correspondiente y es dosificado mediante una válvula de sólidos que utiliza la gravedad como fuerza impulsora. Los detalles de estos depósitos son mostrados en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4.
- Bombas: La instalación trabaja casi siempre mediante válvulas aprovechando por tanto la gravedad. Sin embargo como se ha comentado anteriormente, se requiere el uso de bombas para mover caudal desde los depósitos de monómero y tolueno hasta los tanques de dosificación. Las características de las bombas son mostradas en la tabla 3.1.
- Válvulas: Para mover las materias primas y el producto se utilizan válvulas (excepto en el caso de los depósitos de monómero y tolueno). La instalación posee dos tipos de válvulas diferentes: una para sólidos (utilizada para dosificar el iniciador) y válvulas de líquidos para mover el caudal en el resto de elementos. Esto es mostrado en la tabla 3.1.
- Tanques dosificadores: Son el lugar donde van a parar las materias primas, por tanto es donde se producen las mezclas de las materias primas. Además es el dispositivo que permite calentar las disoluciones realizadas mediante una camisa y un fluido calefactor. La instalación posee dos tanques dosificadores: uno para realizar la disolución de monómero y

tolueno y el otro para la disolución del iniciador en tolueno. Los detalles de este elemento son mostrados en la tabla 3.9.

- Depósito de emergencia: Este depósito está situado al mismo nivel que los tanques dosificadores y contiene agua. Este es utilizado para bajar la temperatura en caso de que se no se pueda controlar el reactor, mediante la adición rápida de agua al reactor. Este sistema se acciona pulsando el botón de emergencia y abre la válvula correspondiente al depósito de agua hasta que este se vacía por completo. Los detalles de este depósito son mostrados en la tabla 3.8.
- Reactor de polimerización: Es el elemento que está justo debajo de los tanques de dosificación y el depósito de emergencia. En este dispositivo se transforma el monómero en polímero. Posee una camisa por la que circula agua a temperatura ambiente para evacuar el calor de reacción. Los detalles son mostrados en la tabla 3.10.
- Depósitos de almacenamiento de producto: Estos están situados justo debajo del reactor y pueden contener hasta 30 cargas del reactor. Se dispone de un depósito de almacenamiento para el producto acabado y apto para seguir procesándolo en etapas posteriores, y otro depósito encargado de almacenar las cargas fallidas del reactor. Los detalles son mostrados en la tabla 3.5.

Tabla 3.1: Característica bomba

Característica	Valor numérico
Caudal máximo ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.02

Tabla 3.2: Características tanque monómero

Característica	Valor numérico
Temperatura (K)	298
Nivel inicial (m)	3
Diámetro (m)	2.12
Presión de la lámina libre (Pa)	101325
Nivel máximo (m)	3.17

Tabla 3.3: Características tanque tolueno

Característica	Valor numérico
Temperatura (K)	298
Nivel inicial (m)	3.5
Diámetro (m)	2.52
Presión de la lámina libre (Pa)	101325
Nivel máximo (m)	3.77

Tabla 3.4: Características tanque iniciador

Característica	Valor numérico
Temperatura (K)	298
Nivel inicial (m)	0.49
Diámetro (m)	0.34
Presión de la lámina libre (Pa)	101325
Nivel máximo (m)	0.5

Tabla 3.5: Características tanques polímero y desecho

Característica	Valor numérico
Temperatura (K)	298
Nivel inicial (m)	0
Diámetro (m)	2.12
Presión de la lámina libre (Pa)	101325
Nivel máximo (m)	3.17

Tabla 3.6: Características válvula líquidos

Característica	Valor numérico
Presión de vapor (Pa)	3000
Presión crítica (Pa)	$2.29 \cdot 10^7$
C_{vmax} ($m^{3.5} \cdot kg^{-0.5}$)	0.001

Tabla 3.7: Características válvula de sólidos

Característica	Valor numérico
Caudal máximo ($Kg \cdot s^{-1}$)	10

Tabla 3.8: Características tanque de emergencia

Característica	Valor numérico
Temperatura (K)	298
Nivel inicial (m)	0.5
Diámetro (m)	1.29
Presión de la lámina libre (Pa)	101325
Nivel máximo (m)	1.93

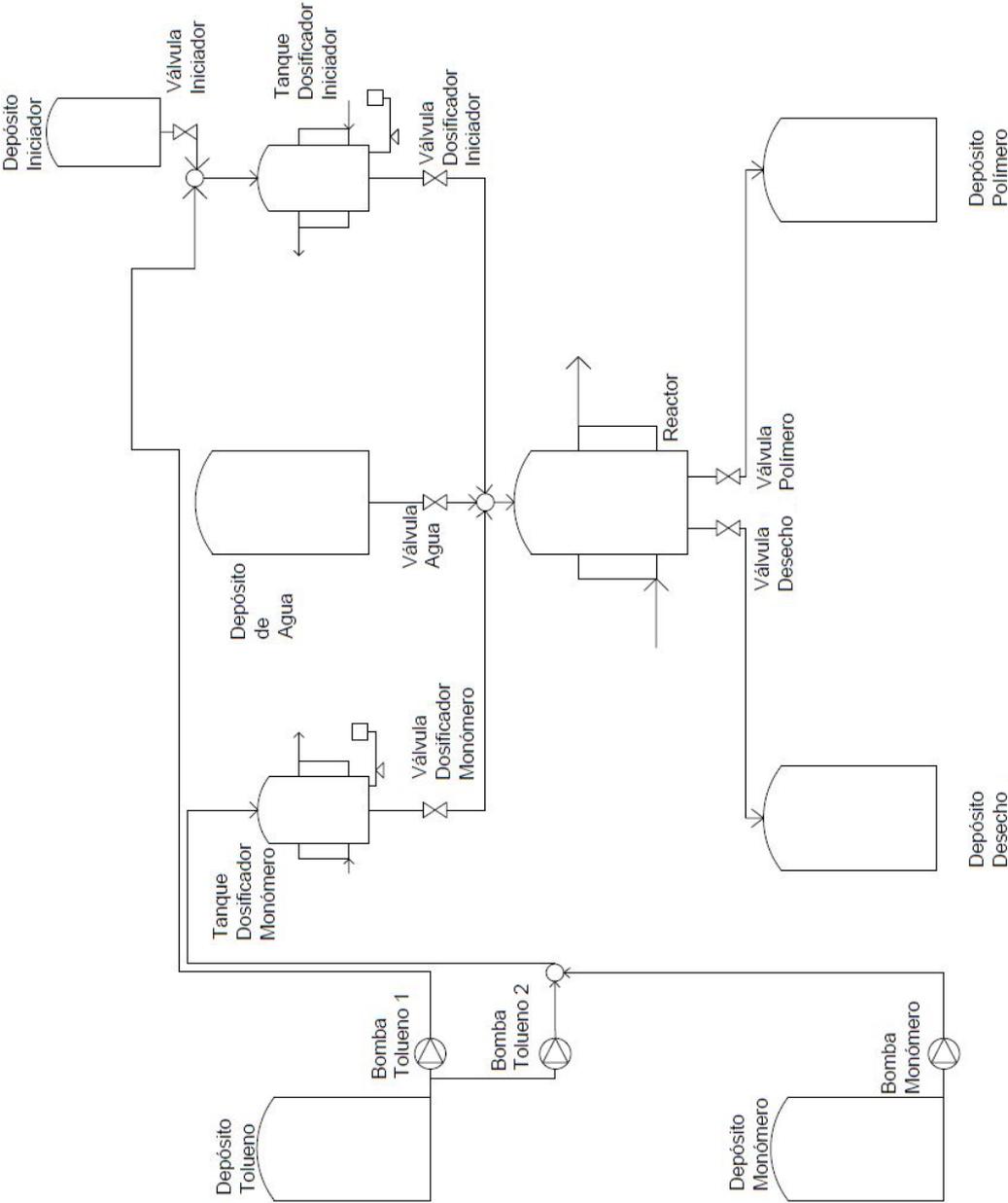


Figura 3.1: Croquis de la instalación simulada

Tabla 3.9: Características tanques dosificación

Característica	Valor numérico
Diámetro (m)	0.79
Presión de la lámina libre (Pa)	101325
Nivel máximo (m)	1.18
Capacidad volumétrica de la camisa (m ³)	0.1
UA (W · K ⁻¹)	6400

Tabla 3.10: Características reactor

Característica	Valor numérico
Nivel inicial (m)	0
Diámetro (m)	1.2
Incremento de entalpía (J · mol ⁻¹)	-57800
Presión de la lámina libre (Pa)	101325
Nivel máximo (m)	1.8
Capacidad volumétrica de la camisa (m ³)	0.1
UA (W · K ⁻¹)	10000
Temperatura de ebullición del disolvente (K)	383

3.2 Requisitos de diseño del simulador

Los requisitos de diseño que debe cumplir el simulador son los siguientes:

- **Tiempo real:** El simulador deberá ejecutarse en tiempo real, es decir que el tiempo en la simulación avance igual de rápido que en la realidad. Esta característica es lo que permitirá que el operario pueda introducir cambios y que el simulador responda a esos cambios sin necesidad que estos estuvieran predefinidos.
- **Interactable:** El operario debe de tener la capacidad de interactuar con los diferentes actuadores de la planta. Para ello la interfaz del operario debe poseer los pulsadores y controladores correspondientes.
- **Interfaz en una pantalla:** No se puede dejar que parte de la información quede oculta debido a que podría perderse información sin tener conocimiento de ésta. Por este motivo la vista general del supervisor está pensada para ocupar la pantalla completa, aunque después este tenga diferentes pestañas para introducir y visualizar datos de los diferentes elementos de la instalación. Y el operario solo dispone de una vista general también en una pantalla con toda la información a la que tendría acceso en la vida real. Debido a que la pantalla del operario sería la que realmente estaría instalada en la sala de control, su interfaz gráfica debe ser una recreación del panel de control en la vida real.

- Dos aplicaciones: Se requiere desarrollar dos aplicaciones diferentes, una para el operario y otra para el supervisor. El operario debe poder hacer los cambios en los actuadores que considere oportunos y el supervisor debe poder ver estos cambios y evaluar el desempeño del operario.

3.3 Características generales del simulador

El simulador creado consta de dos aplicaciones que se ejecutarán en dos ordenadores diferentes: la aplicación del supervisor y la aplicación del operario. Ambas aplicaciones se implementan en el lenguaje de programación de LabVIEW®.

La aplicación del supervisor definirá las características físicas de la instalación y contendrá las diferentes funciones interactuando entre sí para obtener todos los datos de la instalación, pues es esta aplicación la que resolverá las ecuaciones pertinentes. Cada una de estas funciones representa el comportamiento de un elemento de la instalación, y cada una de estas funciones esperan tres tipos de datos diferentes, que pueden ser clasificados según la tabla 3.11.

Por otro lado, la interfaz del operario recibe datos de la aplicación del supervisor de las variables de las que se tendría conocimiento en la realidad (temperaturas, caudales, niveles y pesajes) y manda información a la aplicación del supervisor correspondiente a los actuadores (bombas y válvulas).

En lo que respecta al simulador, éste tendrá arquitectura modular. Cada una de las diferentes funciones que lo componen simulan el comportamiento de un equipo diferente de la instalación.

La información de entrada y salida a estas funciones, está empaquetada en el tipo de dato de LabVIEW®, cluster. Estas estructuras de datos permiten combinar datos de diferente naturaleza en un solo flujo de datos de manera sencilla. La arquitectura general del simulador se muestra en la figura 3.2.

Además, tanto el supervisor como el operario tienen la opción de parar la simulación en cualquier momento y se tiene un sistema de detección de fallos que detiene automáticamente la simulación y muestra una ventana con el fallo ocurrido. La tabla 3.12 muestra los diferentes fallos que se han considerado.

Tabla 3.11: Tipos de datos considerados en el simulador

Suministrador	Tipo de dato
Supervisor	Datos que fijan características físicas de la instalación como capacidades de tanques, temperaturas, caudales máximos, etc.
Operario	Datos que afectan a los actuadores como caudales demandados a las bombas y porcentajes de apertura en las válvulas
Otras funciones	Datos que son calculados internamente por el simulador y que son necesarios para otras funciones como presión en la parte inferior de un elemento, altura de un depósito, concentraciones en un elemento intermedio, etc.

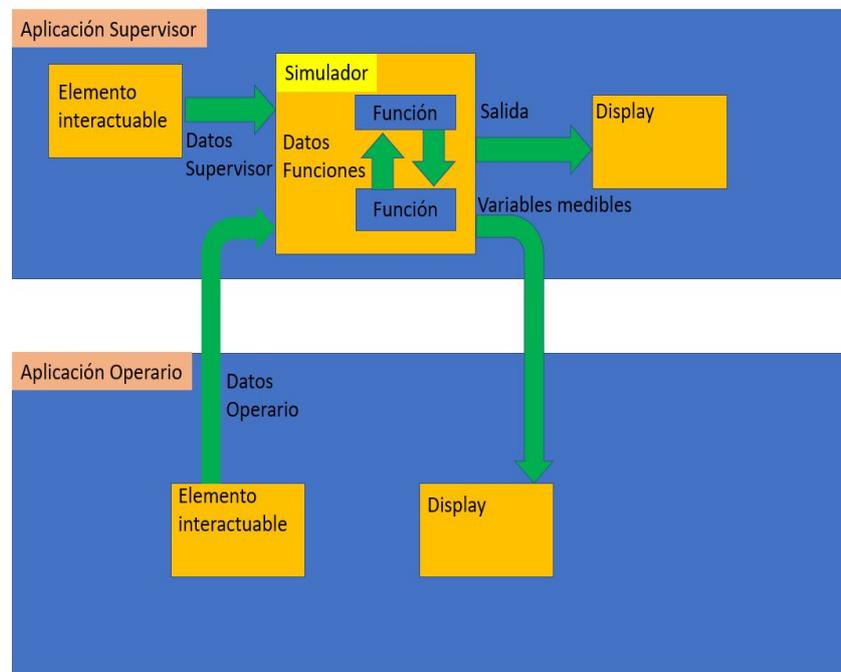


Figura 3.2: Arquitectura del simulador

Tabla 3.12: Diferentes fallos implementados en el simulador, causa de su aparición y elementos en los que se pueden dar

Fallo	Causa	Elemento
Desbordamiento	Se ha superado el nivel máximo	Depósitos, tanques dosificadores y reactor
Evaporación del disolvente	En el el reactor se ha superado la temperatura de ebullición del disolvente	Reactor

Capítulo 4

Modelado

4.1 Introducción

Como se ha visto en el capítulo 3, hay 5 elementos principales en la instalación. Se va a desarrollar una función para cada uno de ellos:

- Tanques de almacenamiento: Serán necesarias dos funciones para los tanques de almacenamiento (una para la válvula de líquidos y otra para los sólidos)
- Válvulas: Serán necesarias dos funciones para describir todas la válvulas de la instalación (una para los líquidos y otra para sólidos).
- Bombas: será necesaria una función para simular el comportamiento de las bombas.
- Tanques dosificadores: Será necesaria una función para describir el comportamiento de este elemento.
- Reactor: Será necesaria una función para describir el comportamiento del reactor.

4.2 Bomba

4.2.1 Modelado

El elemento bomba es modelado considerando una bomba dosificadora de pistón y con antirretorno. La figura 4.1 muestra los parámetros principales de la bomba. Se considera que la dinámica de la bomba es despreciable, por lo que proporcionará instantáneamente el caudal demandado. Esta consideración es cierta debido a que el tiempo de respuesta de una bomba ronda el orden de los mili segundos (Pérez-Maqueo y col. 2006) y el proceso global tiene un tiempo del orden de minutos y horas. Además, este elemento presenta una limitación física que es el caudal máximo, por encima del cual no puede entregar más caudal, y que se define como caudal de saturación (Q_{sat}).

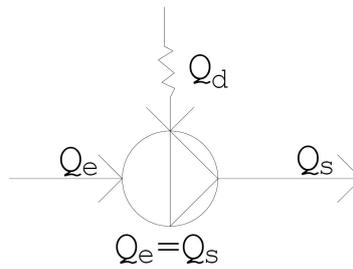


Figura 4.1: Elemento bomba y sus variables más representativas

Como la bomba da instantáneamente el caudal demandado (Q_d) y no se considera acumulación en su interior, el caudal de entrada es igual al de salida. Además, dichos caudales serán iguales al demandado siempre y cuando dicho caudal esté comprendido entre 0 y el caudal máximo de la bomba. Esto queda expresado en la relación 4.1.

$$Q_e = Q_s = \begin{cases} 0 & \text{si } Q_d < 0 \\ Q_d & \text{si } 0 < Q_d < Q_{sat} \\ Q_{sat} & \text{si } Q_d > Q_{sat} \end{cases} \quad (4.1)$$

4.2.2 Implementación

La implementación de la función bomba esta basada en la comparación de caudales. En primer lugar, esta función lee el caudal máximo (Q_{sat}) y el caudal demandado (Q_d). Tras esto el caudal trasegado se calcula con la expresión 4.1. Además si el nivel del depósito aguas arriba es cero el caudal también será cero.

La función bomba recibe para su funcionamiento los datos que se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Datos de entrada de la función bomba

Datos supervisor	Datos operario	Otras funciones
Caudal máximo ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Caudal demandado ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Temperatura aguas arriba (K)
Cota (m)		Concentraciones ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
		Cota aguas abajo (m)
		Nivel aguas arriba (m)
		Densidad ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
		Presión lámina libre aguas arriba (Pa)
		Vector pesos moleculares ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
		Vector densidades ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
		Vector calores específicos ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)

4.2.3 Validación función bomba

Para validar la función se consideró una situación con un caudal demandado creciente con el tiempo, según la función mostrada en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Datos del test realizado a la bomba

Parámetro	Valor
Caudal máximo ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.02
Caudal demandado ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\frac{t(s)}{1000}$ si $t < 30$ s 0 si $t > 30$ s

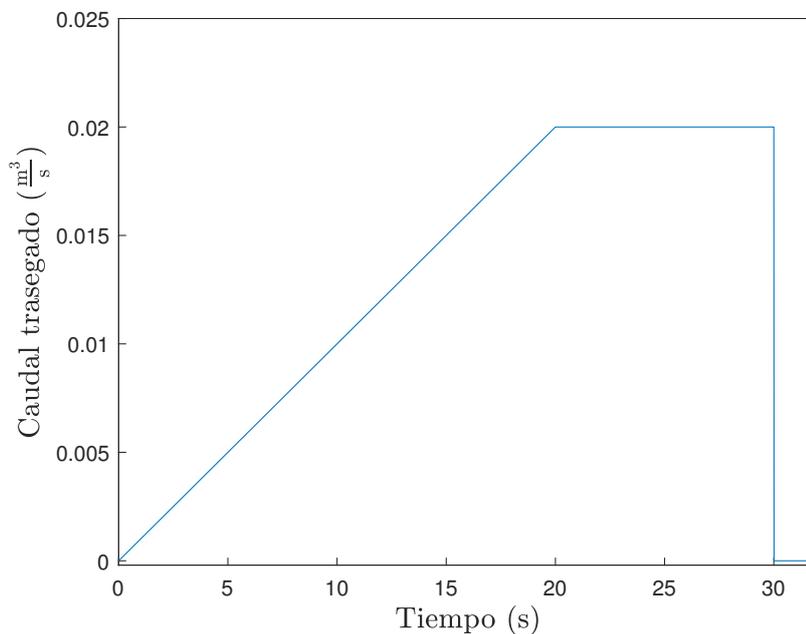


Figura 4.2: Validación de la bomba

La figura 4.2 muestra los resultados obtenidos: se observa como la bomba aporta el caudal demandado instantáneamente hasta que llega al caudal máximo; a partir de ese punto, satura y solo es capaz de proporcionar el caudal máximo. La saturación se alcanza a los 20s. El caudal demandado sigue aumentando hasta los 30s, a partir de ahí pasa a valer 0 y con él también el caudal trasegado por la bomba. Este es el comportamiento esperado para la función bomba para esta entrada, quedando por tanto validada la función.

4.3 Tanque de almacenamiento

4.3.1 Modelado

En este apartado se considera un tanque cilíndrico cerrado, con las aberturas correspondientes que permitan la entrada y salida de materia. Si se intenta llenar más de lo debido este no aumentará su volumen y el programa proporcionará un error y la simulación finaliza. La figura 4.3 ilustra un pequeño croquis de las variables físicas más representativas de este elemento de la instalación.

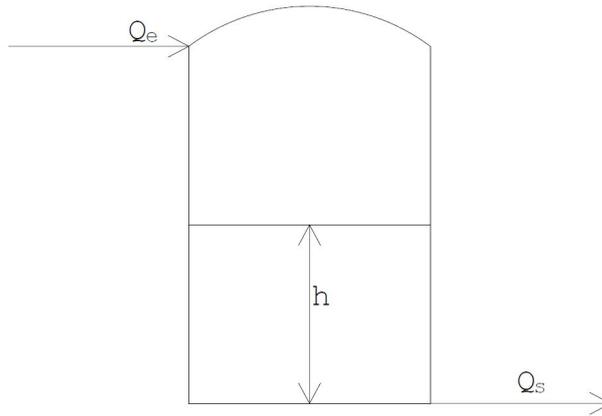


Figura 4.3: Elemento tanque de almacenamiento y sus variables más representativas

Aplicando un balance de materia global de masa al sistema de la figura 4.3:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s + G \quad (4.2)$$

El término generación puede ser negativo o positivo dependiendo del sistema estudiado, pero teniendo en cuenta que la función principal de un tanque es almacenar y que no se desea que en este elemento se produzca una reacción química, el término de generación es cero. Además el balance de materia aplicado en este caso es global y másico lo que impide que se tenga un término de generación diferente de cero excepto en el caso de reacciones nucleares, como se muestra en la ecuación 4.3.

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s + \overset{0}{G} \quad (4.3)$$

Con la ecuación 4.3 se obtendría como evoluciona la masa dentro del tanque, pero lo que realmente es interesante en este caso particular es el nivel del fluido dentro del tanque. Por este motivo se cambia de variable mediante el uso de la densidad (ρ):

$$m = \rho \cdot V \quad (4.4)$$

Combinando las ecuaciones 4.3 y 4.4:

$$\frac{d(\rho \cdot V)}{dt} = Q_e \cdot \rho_e - Q_s \cdot \rho \quad (4.5)$$

Puesto que se considera que dentro del tanque, la mezcla es completamente homogénea, la densidad no presentará gradientes en el interior del tanque. Además se asume que la densidad en el interior del tanque (ρ) y a la salida (ρ_s) es la misma. Si se tiene en cuenta que la temperatura es siempre la misma en el tanque y que siempre se tiene en su interior el mismo fluido, con esto se llega:

$$\rho \cdot \frac{d(V)}{dt} = Q_e \cdot \rho - Q_s \cdot \rho \quad (4.6)$$

Expresando el volumen en función de la sección (S) del tanque y del nivel de fluido (h) en el interior del mismo:

$$\frac{d(S \cdot h)}{dt} = Q_e - Q_s \quad (4.7)$$

En un tanque cilíndrico, la sección es constante, y corresponde con el área del círculo de diámetro (D):

$$\frac{dh}{dt} = \frac{Q_e - Q_s}{\frac{\pi}{4} \cdot D^2} \quad (4.8)$$

La función tanque también calcula la presión (P) en la parte inferior del mismo a partir de la presión en la lámina libre del fluido (P_0), el peso específico (γ) del fluido en su interior y el nivel en el tanque (h):

$$P = \gamma \cdot h + P_0 \quad (4.9)$$

Las suposiciones realizadas hasta este punto son válidas para los tanques de almacenamiento de materias primas. Sin embargo, los tanques de almacenamiento de producto o **desecho** no tienen el mismo comportamiento. El balance de materia global para estos tanques de almacenamiento viene dado por la ecuación 4.5, ya que en este caso, la densidad en el interior del tanque puede variar, puesto que puede cambiar la composición a lo largo del tiempo.

Como la composición puede variar, se realiza el balance de materia molar por componente:

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = \vec{n}_e - \vec{n}_s + G \quad (4.10)$$

Donde \vec{n} denota el vector de moles, definido:

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} n_{M^*} \\ n_N \\ n_M \\ n_{R^*} \\ n_I \\ n_{Tol} \\ n_{Ag} \end{pmatrix}$$

Donde M^* es el polímero vivo, N es el polímero muerto, M es el monómero, R^* es el iniciador activado, I es el iniciador, Tol es el tolueno y Ag es el agua.

El término de generación es cero (sigue sin haber reacción química ni nuclear) y los moles pueden ser expresados mediante la concentración (\vec{C}) y el volumen (V) o el caudal (Q):

$$\frac{d(\vec{C} \cdot V)}{dt} = \vec{C}_e \cdot Q_e - \vec{C}_s \cdot Q_s + \vec{G} \quad (4.11)$$

El vector \vec{C} está ordenado de la siguiente manera:

$$\vec{C} = \begin{pmatrix} C_{M^*} \\ C_N \\ C_M \\ C_{R^*} \\ C_I \\ C_{Tol} \\ C_{Ag} \end{pmatrix}$$

El vector de fracciones másicas se puede obtener como:

$$\vec{w} = \frac{\vec{C} \odot \vec{PM}}{\rho} \quad (4.12)$$

Donde el símbolo \odot denota la multiplicación entre dos vectores elemento a elemento.

Si se multiplica el vector de fracciones másicas (\vec{w}) por el vector de densidades de los compuestos puros ($\vec{\rho}$) se obtiene la densidad (ρ):

$$\rho = \vec{\rho} \bullet \vec{w} \quad (4.13)$$

Donde el símbolo \bullet denota el producto escalar de dos vectores.

Si se resuelve la ecuación 4.5 y se divide entre en la densidad (ρ) obtenida mediante la ecuación 4.13 se obtiene el volumen (V). Una vez obtenido el volumen se puede obtener la concentración (\vec{C}) si se resuelve la ecuación 4.11 y se divide entre el volumen.

4.3.2 Implementación

La implementación de la función tanque para materias primas está basada en la resolución de la ecuación diferencial 4.8. Para la resolución de esta ecuación diferencial se necesita una condición inicial (que es proporcionada por el supervisor mediante el nivel inicial), el diámetro del tanque (que es proporcionado por el supervisor), el caudal de entrada (que es proporcionado por el operario) y el caudal de salida (que es proporcionado por otras funciones). Finalmente tras el cálculo del nivel del tanque, se compara este nivel con el nivel máximo para detectar desbordamientos.

Por otro lado, la función tanque de almacenamiento de productos realiza este cálculo pero también estima las fracciones máxicas con la ecuación 4.12, y con estas, la densidad mediante la ecuación 4.13, el volumen y la concentración mediante la ecuación 4.11.

En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran todos los datos que utiliza esta función y por quién son suministrados.

Tabla 4.3: Datos de entrada al tanque de materias primas

Supervisor	Operario	Otras funciones
Temperatura (K)	Caudal de entrada ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Caudal de salida ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
Nivel inicial (m)		
Diámetro (m)		
Presión de la lámina libre (Pa)		
Nivel máximo (m)		
Cota (m)		
Vector de pesos moleculares ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)		
Vector de densidades ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)		
Vector de concentraciones ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)		
Vector de calores específicos ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		

Tabla 4.4: Datos de entrada al tanque de producto o desecho

Supervisor	Operario	Otras funciones
Temperatura (K)	Caudal de salida ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Caudal de entrada ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
Diámetro (m)		Vector de pesos moleculares ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Presión de la lámina libre (Pa)		Vector de densidades ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Nivel máximo (m)		Vector de concentraciones ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
Cota (m)		Vector de calores específicos ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
		Concentraciones de entrada ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

4.3.3 Validación

La función tanque fue validada mediante la simulación del llenado y vaciado completo de un tanque. Los detalles exactos de la simulación se recogen en la tabla 4.5. La figura 4.4 muestra la evolución del nivel del tanque obtenido de las simulación.

Tabla 4.5: Test de validación de la función tanque

Parámetro	Valor numérico
Nivel inicial (m)	1
Nivel máximo (m)	3.5
Caudal de entrada ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	2
Caudal de salida ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0 si $t \leq 4$ 4 si $t > 4$
Cota (m)	0
Presión (Pa)	101325
Diámetro (m)	2
Temperatura (K)	298
Paso (s)	0.001
Solver	Runge-Kutta4

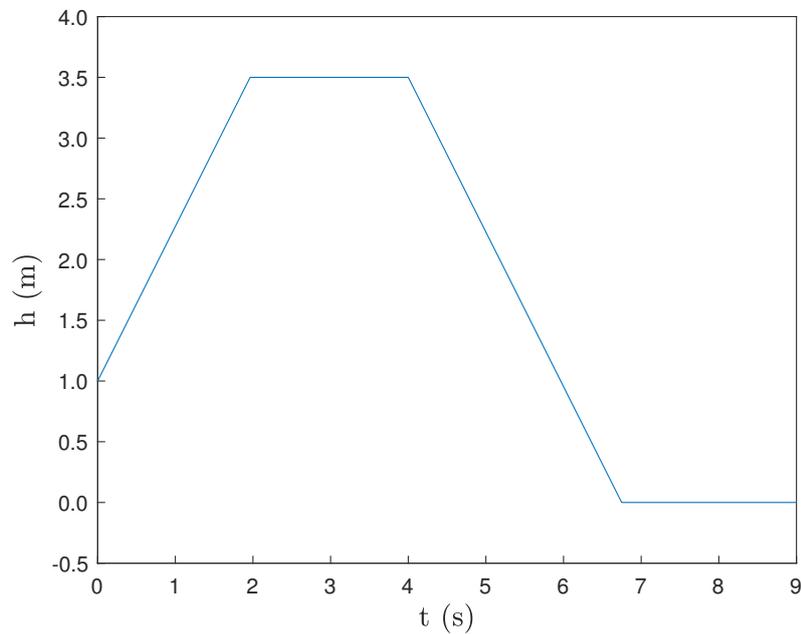


Figura 4.4: Validación de la función tanque tanque

Como se observa en la figura 4.4, el nivel comienza en 1 m y se llena hasta el máximo que es 3.5 m. A partir de este punto, está 2 s saliendo líquido por la parte superior del tanque. Hasta que se comienza a extraer caudal (Q_s) y el nivel baja hasta alcanzar el valor de 0 m. También cabe destacar que la variación del nivel es lineal, esto tiene sentido debido a que las variaciones de nivel son producidas por caudales constantes. Con esto queda validada la función tanque pues

los resultados obtenidos son los esperados para un tanque de las características descritas en la tabla 4.5.

4.4 Válvula

4.4.1 Modelado

La válvula modelada es de tipo globo y con un sistema antirretorno, cuyos parámetros más representativos se muestran en la figura 4.5. En el interior de la válvula si la caída de presión entre la entrada y la salida a este elemento es lo suficientemente alta se producirá cavitación. Este fenómeno consiste en la formación de burbujas en el seno del líquido, impidiendo el paso de más caudal.

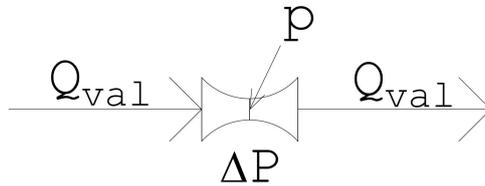


Figura 4.5: Elemento válvula y sus variables más representativas

Es necesario estimar la caída de presión que produciría la cavitación, para lo cual se ha recurrido a bibliografía y se obtiene la ecuación 4.14 (Monsen 2017):

$$\Delta P_t = F_L^2 \cdot (P_1 - F_F \cdot P_v) \quad (4.14)$$

Como se observa en la ecuación 4.14 la caída de presión que produciría cavitación en el interior de la válvula (ΔP_t) está relacionada con la presión a la entrada de la válvula (P_1), con un factor que mide la cantidad de agua que no puede ser vaporizada (F_F), con la presión de vaporización de líquido circulante (P_v) y con un factor característico de cada tipo de válvula (F_L) y que tiene que ver con la recuperación de presión tras el paso por la válvula. El parámetro F_L depende del porcentaje de apertura de la válvula (p), pero para las válvulas de tipo globo se puede considerar constante (Monsen 2017):

Para el cálculo del factor que indica la fracción de fluido que no puede ser vaporizado (F_F), se utiliza la ecuación 4.15 (Monsen 2017).

$$F_F = 0.96 - 0.28 \cdot \sqrt{\frac{P_v}{P_c}} \quad (4.15)$$

Donde (P_c) denota la presión crítica del fluido circulante.

También es necesario la cuantificación de la caída de presión que ocurrirá en la válvula cuando no se den las condiciones de cavitación (ΔP_{val}), y que es obtenida por diferencia de presiones entre la entrada (P_1) y la salida (P_2):

$$\Delta P_{val} = P_1 - P_2 \quad (4.16)$$

Con esto ya se tiene descrito por completo el comportamiento de la presión en este elemento, incluso para el caso de cavitación, siendo este fenómeno poco común en una instalación que trabaja con presiones cercanas a la atmosférica.

A continuación se describe el cálculo del caudal trasegado por la válvula (Q_{val}), que se calcula mediante el coeficiente resistente de la válvula (K_{val}) y la caída de presión en la misma (ΔP). Es importante destacar que la caída de presión utilizada para el cálculo es el valor menor que resulte de la comparación de ΔP_{val} y ΔP_t (Monsen 2017):

$$\Delta P = \min\{\Delta P_{val}, \Delta P_t\} \quad (4.17)$$

$$\Delta P = K_{val} \cdot Q_{val}^2 \quad (4.18)$$

En la bibliografía consultada, el coeficiente resistente de la válvula (K_{val}) es modelado mediante la densidad relativa (ζ) y el parámetro C_v :

$$K_{val} = \frac{\zeta}{C_v^2} \quad (4.19)$$

El valor de C_v varía en función del porcentaje de apertura de la válvula (p). Esta variación puede ser de diferentes tipos, pero para las válvulas de tipo globo la función que describe esta variación es lineal:

$$C_v = C_{vmax} \cdot \frac{p}{100} \quad (4.20)$$

Por otro lado, la función válvula de sólidos simplemente depende de un caudal máximo que es fijado por el supervisor (Q_{mmax}) y del porcentaje de apertura fijado por el operario, estando estas variables relaciones del siguiente modo:

$$Q_m = p \cdot Q_{mmax} \quad (4.21)$$

4.4.2 Implementación

Para la implementación de la función válvula, en primer lugar, se calcula la caída de presión en la válvula (ΔP_{val}) mediante la ecuación 4.16 y la caída de presión considerando cavitación (ΔP_t) mediante la ecuación 4.14. Tras esto, se comparan y el valor menor es el escogido para el cálculo del caudal trasegado mediante la ecuación 4.18. Finalmente, se realiza una comparación con el nivel del depósito aguas arriba, para que la función válvula no extraiga caudal del depósito cuando este está vacío.

Por otra lado, la función válvula de sólidos simplemente se le asigna un caudal máximo que puede ser trasegado y con esta restricción y el porcentaje de apertura se calcula el caudal másico trasegado mediante la ecuación 4.21.

Como en el caso de la función tanque, la función válvula recibe datos del operario, supervisor y de las funciones adyacentes. Los datos de entrada son los mostrados en la tabla 4.6

Tabla 4.6: Datos de entrada a la válvula

Supervisor	Operario	Otras funciones
Presión de vapor (Pa)	Porcentaje de apertura (%)	Presión lámina libre aguas arriba (Pa)
Presión crítica (Pa)		Presión lámina libre aguas abajo (Pa)
Cota Válvula (m)		Nivel aguas arriba (m)
C_{vmax} ($m^{3.5} \cdot kg^{-0.5}$)		Nivel aguas abajo (m)
		Cota aguas arriba(m)
		Cota aguas abajo (m)
		Densidad aguas arriba ($kg \cdot m^{-3}$)
		Temperatura aguas arriba (K)
		Concentración aguas arriba ($mol \cdot m^{-3}$)
		Vector de pesos moleculares ($kg \cdot mol^{-1}$)
		Vector de densidades ($kg \cdot m^{-3}$)
		Vector de calores específicos ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

4.4.3 Validación

Para la validación de la función válvula se representa el caudal que trasiega la válvula (Q_{val}) en función de la raíz de la caída de presión en la válvula ($\sqrt{\Delta P}$). Para esta validación se simula una disminución de la presión a la salida de la válvula, usando los datos recogidos en la tabla 4.7. Donde se puede notar que la diferencia de presiones es cada vez mayor, para ello se disminuye de forma lineal la presión a la salida hasta que se alcanza la cavitación. Cabe destacar que se disminuye la presión a la salida y no a la entrada, puesto que si se aumenta la presión a la entrada aumenta también la presión a la que se produce la cavitación.

La figura 4.6 muestra los resultados obtenidos, donde se observa una primera zona lineal, puesto que es lo que marca la ecuación 4.18 y finalmente cuando se alcanza la cavitación se aprecia una zona de caudal constante. Esto es lo esperado por lo que la función válvula queda validada.

4.5 Tanque dosificador

4.5.1 Modelado

Se consideran tanques dosificadores cilíndricos con tapa y dotados de una camisa. Por la camisa de refrigeración fluye un caudal de agua caliente. Además, el tanque dosificador tiene una entrada y una salida como se muestra en la figura 4.7.

Aplicando un balance de materia global en masa al tanque dosificador:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s + G \quad (4.22)$$

Tabla 4.7: Test de validación de la función válvula

Parámetro	Valor numérico
Presión de vapor (Pa)	2339 26
Presión crítica (Pa)	$2\,239\,28 \cdot 10^7$
Peso específico ($\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$)	9810
Densidad relativa	1
Cota Válvula (m)	0
C_{vmax} ($\text{m}^{3.5} \cdot \text{kg}^{-0.5}$)	0.04
Porcentaje de apertura (%)	0.5
Presión lámina libre (entrada) (Pa)	500000
Presión lámina libre (salida) (Pa)	$500000 - 1000 \cdot t$
Nivel (entrada) (m)	1
Nivel (salida) (m)	1
Cota (entrada) (m)	0
Cota (salida) (m)	0
Factor de recuperación de presión	0.95
Paso (s)	0.01
Solver	Runge-Kutta 4

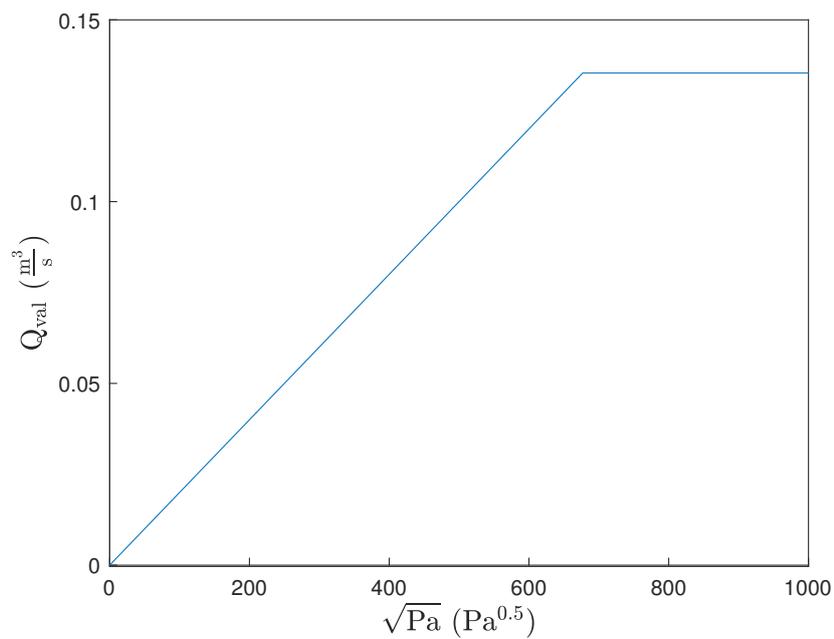


Figura 4.6: Validación de la válvula

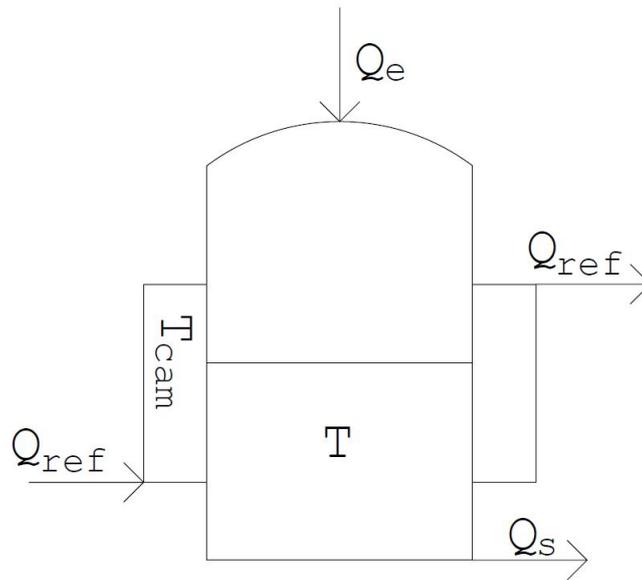


Figura 4.7: Elemento tanque de dosificación y sus variables más representativas

Al aplicar un balance de materia total másico no puede haber generación, excepto si se producen reacciones nucleares, puesto que en este caso no se producen:

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s + \mathcal{G}^0 \quad (4.23)$$

También se pueden expresar los flujos másicos en función de la densidad (ρ) y el caudal (Q):

$$\frac{d(V \cdot \rho)}{dt} = \overbrace{Q_e \cdot \rho_e}^{\dot{m}_e} - \overbrace{Q_s \cdot \rho}^{\dot{m}_s} \quad (4.24)$$

Como se puede apreciar la ecuación 4.24 depende de la densidad en el interior (ρ) que no es constante, sino que depende de la composición másica (\vec{w}) en el interior del tanque dosificador que variará con el tiempo.

Por este motivo se aplica el balance de materia molar de componente a todos los componentes, quedando por tanto ecuaciones diferenciales vectoriales:

$$\frac{d(\vec{n})}{dt} = Q_e \cdot \vec{C}_e - Q_s \cdot \vec{C} \quad (4.25)$$

También se puede poner el vector de moles (\vec{n}) en función del volumen (V) y el vector de concentraciones en el interior del tanque dosificador (\vec{C}):

$$\frac{d(\overbrace{\vec{C} \cdot V}^{\vec{n}})}{dt} = Q_e \cdot \vec{C}_e - Q_s \cdot \vec{C} \quad (4.26)$$

El vector de fracciones másicas se puede calcular como:

$$\vec{w} = \frac{\vec{C} \odot \overrightarrow{PM}}{\rho} \quad (4.27)$$

Si se multiplica el vector de fracciones másicas (\vec{w}) por el vector de densidades de cada compuesto puro ($\vec{\rho}$) se obtendrá la densidad promedio en el interior del tanque dosificador (ρ):

$$\rho = \vec{\rho} \bullet \vec{w} \quad (4.28)$$

Si se integra la ecuación 4.24 y se divide entre en la densidad (ρ) obtenida mediante la ecuación 4.28 se obtiene el volumen (V). Una vez obtenido el volumen se puede obtener la concentración (\vec{C}) si se resuelve la ecuación 4.26 y se divide entre el volumen.

Aplicando un balance de energía al tanque dosificador:

$$\frac{dU_P}{dt} = Q_e \cdot \rho_e \cdot C_{p_e} \cdot T_e - Q_s \cdot \rho \cdot C_p \cdot T + U \cdot A \cdot (T_{cam} - T) \quad (4.29)$$

El valor del calor específico en el interior del tanque dosificador es obtenido como muestra la ecuación 4.30:

$$C_p = \vec{C}_p \bullet \vec{w} \quad (4.30)$$

Donde \vec{C}_p es el vector de calores específicos de los compuestos puros.

La energía interna del tanque dosificador viene dada por:

$$U_P = C_p \cdot V \cdot \rho \cdot T \quad (4.31)$$

Como en la ecuación 4.31 no hay ningún término constante nada puede salir de la derivada de la ecuación 4.29. Por este motivo para obtener la temperatura del tanque dosificador, se opta por resolver la ecuación 4.29, obtener la energía interna del tanque dosificador y con la ecuación 4.31 deducir la temperatura.

Aplicando un balance de energía a la camisa:

$$\frac{dU_{cam}}{dt} = Q_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot C_{p_{ref}} \cdot T_{refe} - Q_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot C_{p_{ref}} \cdot T_{cam} - U \cdot A \cdot (T_{cam} - T) \quad (4.32)$$

En la ecuación 4.32, se asume que el volumen en el interior de la camisa es constante, y que no cambia la densidad ni el calor específico, puesto que se trata de agua de refrigeración cuya temperatura no varía demasiado. Por ello, el caudal de entrada y salida a la camisa son el mismo, la densidad de entrada y salida son la misma y el calor específico de entrada y salida son el mismo. Si se saca factor común en la ecuación 4.32, se obtiene la ecuación 4.33.

$$\frac{dU_{cam}}{dt} = Q_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot C_{p_{ref}} \cdot (T_{refe} - T_{cam}) - U \cdot A \cdot (T_{cam} - T) \quad (4.33)$$

También se puede relacionar de manera análoga la energía interna de la camisa con la temperatura de la camisa (T_{cam}), con la capacidad volumétrica de la camisa (Cap_{vol}), la densidad del refrigerante (ρ_{ref}) y el calor específico del refrigerante (Cp_{ref}):

$$U_{cam} = T_{cam} \cdot Cap_{vol} \cdot \rho_{ref} \cdot Cp_{ref} \quad (4.34)$$

En este caso todas las variables son constantes excepto la temperatura de la camisa, por lo que si que se pueden sacar de la derivada de la ecuación 4.33:

$$\frac{dT_{cam}}{dt} = \frac{Q_{ref}}{Cap_{Vol}}(T_{refe} - T_{cam}) - \frac{U \cdot A}{Cap_{Vol} \cdot \rho_{ref} \cdot Cp_{ref}} \cdot (T_{cam} - T) \quad (4.35)$$

4.5.2 Implementación

Para la implementación de la función tanque dosificador, en primer lugar se calculan las fracciones másicas, volumen y densidad (de la misma manera que en la función tanque de almacenamiento de productos) con las ecuaciones 4.26, 4.27 y 4.28. Una vez se tienen todos los datos referentes al balance de materia se utilizan para la estimación del calor específico en el interior del tanque dosificador con la ecuación 4.30. Con el dato del calor específico y los datos referentes a la camisa calefactora se calcula la temperatura en el interior del tanque dosificador con la ecuación 4.29. Tras estos cálculos se realizan comprobaciones con la nivel máximo para detectar un posible desbordamiento en este elemento.

La función tanque dosificador tiene tres entradas las cuales permiten la entrada de información de las funciones colindantes que afectan a su funcionamiento. Las entradas que recibe esta función vienen descritas en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: Datos de entrada al tanque de dosificación

Supervisor	Operario	Otras funciones
Temperatura inicial (K)	Caudal de refrigerante ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Temperatura de entrada (K)
Diámetro (m)		Caudal de entrada ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
Presión de la lámina libre (Pa)		Concentraciones de entrada ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
Nivel máximo (m)		Densidad aguas arriba ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Cota (m)		Vector de densidades ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Capacidad volumétrica de la camisa (m^3)		Vector de pesos moleculares ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Densidad del refrigerante ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)		Vector de calores específicos ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Calor específico refrigerante ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		Caudal de salida ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
UA ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)		
Temperatura de entrada del refrigerante (K)		

4.5.3 Validación

Para la validación de la función del tanque dosificador se simula la preparación de una disolución de monómero en tolueno, y su posterior calentamiento. Los detalles de la simulación se recogen en la tabla 4.9.

Los resultados de la simulación se muestran en la figura 4.8 (masa total), 4.9 (concentraciones) y 4.10 (temperaturas). Se puede observar como en la figura 4.8 la masa aumenta de manera lineal durante toda la carga y cuando se llega a los 60s deja de aumentar. Esto es lógico puesto que se introduce un caudal constante lo que produce un aumento lineal; sin embargo se deberían apreciar dos crecimientos lineales de la masa producidos por las diferentes densidades de los compuestos introducidos, sin embargo como las densidades del monómero y tolueno son tan parecidas no se puede apreciar.

En la figura 4.9 se observa como al insertar inicialmente monómero al tanque dosificador, en su interior se tiene instantáneamente la concentración del monómero en monómero que ronda los $8915.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. La concentración de monómero disminuye cuando a los 30s se inserta tolueno al tanque dosificador, pues ahora se tiene una mezcla de monómero y tolueno. También se puede apreciar como a partir de los 60s la concentración del monómero y del tolueno se mantienen constantes puesto que no se inserta más caudal de ninguno de los dos compuestos.

En la figura 4.10 se puede observar como la camisa y el tanque dosificador parten de temperatura ambiente (298K) pero al entrar un caudal de fluido calefactor a partir de los 60s a 363K se comienzan a calentar. Al comienzo de la simulación, se puede apreciar como la temperatura de la

Tabla 4.9: Test de validación de la función tanque de dosificación

Parámetro	Valor numérico
Caudal de refrigerante ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0 si $t < 60$ s 0.02 si $t > 60$ s
Temperatura de entrada del refrigerante (K)	363
Temperatura de entrada (K)	298
Temperatura inicial (K)	298
Concentración de entrada monómero ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	8915.2 si $t < 30$ s 0 si $t > 30$ s
Concentración de entrada de tolueno ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0 si $t < 30$ s 9409.59 si $t > 30$ s
Caudal de entrada ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.02 si $t < 60$ 0 si $t > 60$
UA ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)	6400
Densidad del monómero ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	891.52
Densidad del tolueno ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	867
Calor específico del agua ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1924
Calor específico del tolueno ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1964.6
Capacidad volumétrica de la camisa (m^3)	0.1
Solver	Runge-Kutta4
Paso (s)	0.01

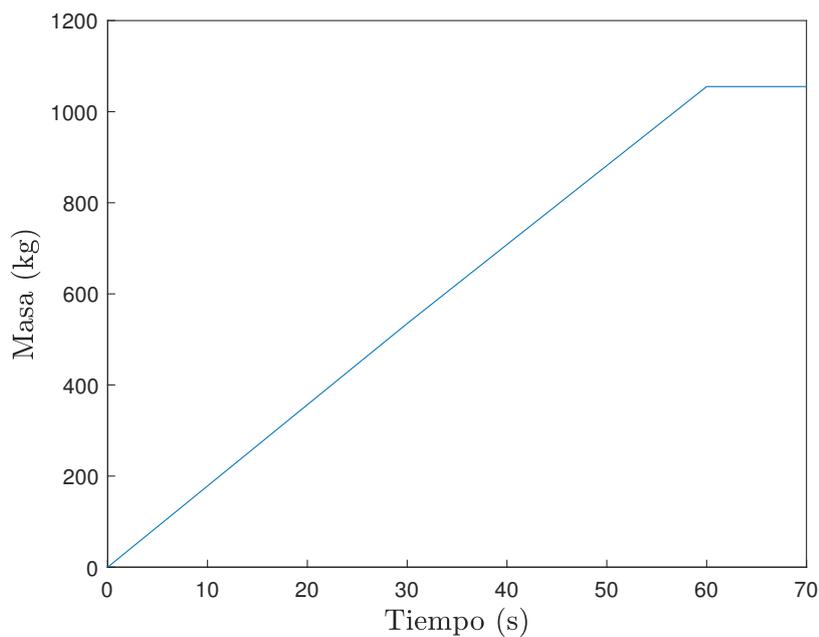


Figura 4.8: Evolución de la masa total en el tanque dosificador

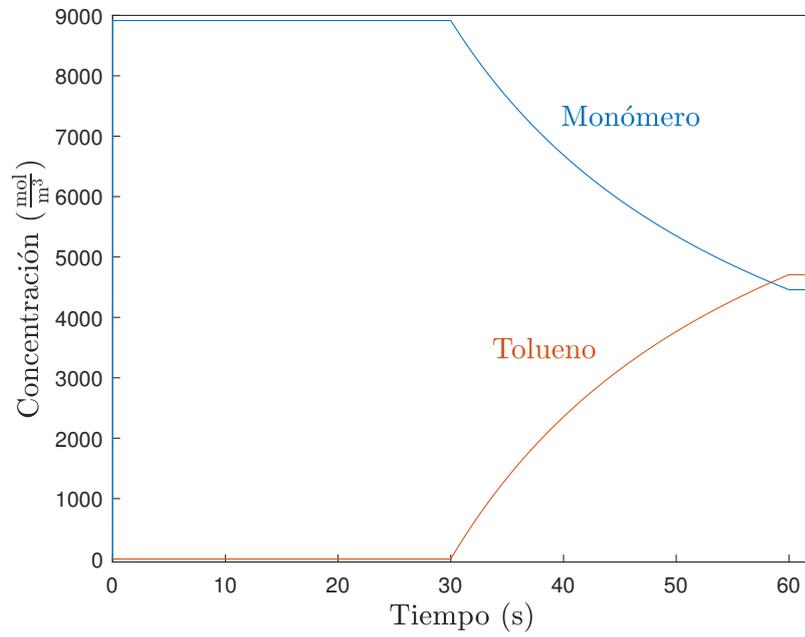


Figura 4.9: Evolución de las concentraciones en el tanque dosificador

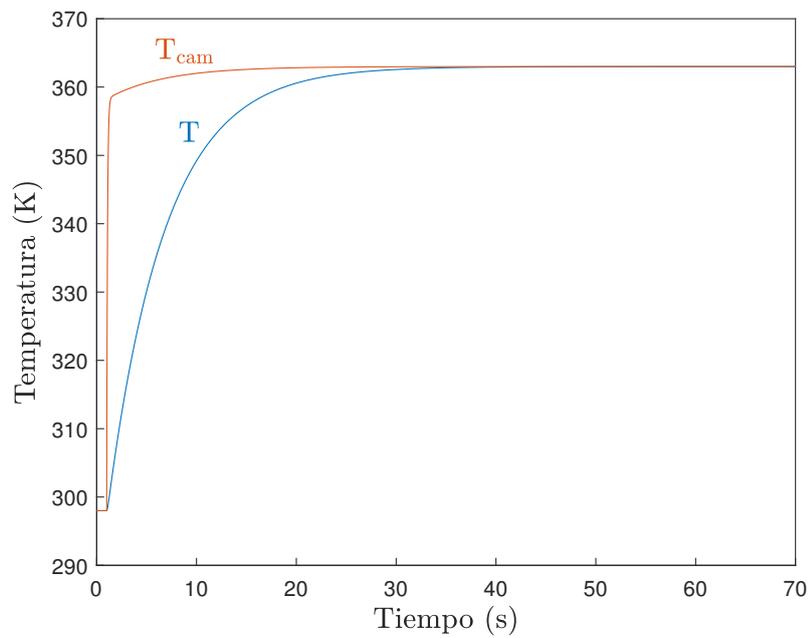


Figura 4.10: Evolución de la temperatura en el tanque de dosificación

camisa (T_{cam}) varía de forma abrupta. Esto es debido a que el caudal de entrada de refrigerante (Q_{ref}) es muy grande en comparación con el volumen de la camisa (Cap_{vol}) y se produce un cambio muy rápido en la temperatura de la camisa. A parte de esto, se puede apreciar como la temperatura de la camisa está en todo momento por encima de la del tanque dosificador (T). Esto es consistente con el hecho que la camisa es la que aporta calor. También se puede observar como inicialmente el tanque dosificador se calienta rápidamente y conforme la temperatura se acerca a la temperatura de la camisa, este incremento es mucho menor. Este resultado también es lógico puesto que la transferencia de calor entre la camisa y el tanque dosificador es proporcional a la fuerza impulsora (diferencia de temperaturas).

Por tanto, quedan validados satisfactoriamente los balances de materia y energía de la función del tanque dosificador.

4.6 Reactor de polimerización

4.6.1 Modelado

El reactor tiene la misma forma que un tanque, es decir, un cilindro con tapa superior. La única diferencia es que en su interior se producen reacciones químicas y que posee una camisa de refrigeración, como se muestra en la figura 4.11. Además, se considera que el reactor trabaja en modo semi-batch, como consecuencia de esto los balances de materia no poseerán término de salida.

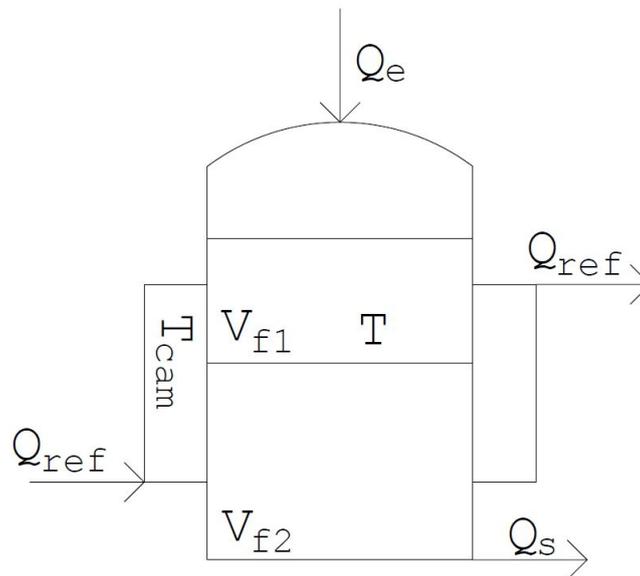


Figura 4.11: Elemento reactor de polimerización y sus variables más representativas

Las reacciones químicas que se producen son las mostradas en las ecuaciones químicas R1- R9 (Wu y Shan 2006).





Primero se rompe el iniciador (I) y da lugar al iniciador activado (R^*).

El iniciador activado reacciona con el monómero (M) y genera polímero vivo de longitud de cadena 1 (M_1^*).

El polímero vivo de longitud de cadena genérica k (M_k^*) reacciona con el monómero (M) y da como resultado que el monómero vivo crezca en una unidad (M_{k+1}^*), esto es conocido como propagación.

El monómero vivo de longitud genérica k (M_k^*) y el de longitud genérica j (M_j^*) se combinan para dar polímero muerto cuya longitud de cadena es la suma de las longitudes de las cadenas unidas (N_{k+j}), esto es conocido como terminación por combinación.

El monómero vivo de longitud genérica k (M_k^*) y el de longitud genérica j (M_j^*) reaccionan para dar lugar a dos cadenas de polímero muerto con longitudes iguales a los reactivos (N_k) y (N_j), esto es conocido como terminación por disproporción.

El monómero vivo de longitud genérica k (M_k^*) y el monómero (M) reaccionan para formar polímero muerto de longitud igual al monómero vivo (N_k) y polímero vivo de longitud de cadena 1 (M_1^*), esto es conocido como transferencia del monómero.

El monómero vivo de longitud genérica k (M_k^*) y el disolvente (Z) reaccionan para dar lugar a una cadena de polímero muerto de longitud de la misma longitud que el polímero vivo (N_k) y el disolvente en forma de radical (Z^*), esto es conocido como transferencia del disolvente.

El monómero vivo de longitud genérica k (M_k^*) y el iniciador (I) reaccionan para dar lugar a una cadena de polímero muerto de la misma longitud que el polímero vivo (N_k) y el iniciador en forma de radical (I^*), esto es conocido como transferencia del iniciador.

El monómero vivo de longitud genérica k (M_k^*) y la cadena de polímero muerto de longitud genérica j dan lugar a una cadena de polímero muerto de la misma longitud que el polímero vivo (N_k) y polímero vivo de la misma longitud que el polímero muerto (M_j^*), esto es conocido como transferencia del polímero.

A pesar de que se tiene constancia de que en el caso del PMMA ocurren todas las reacciones mencionadas anteriormente (Wu y Shan 2006), solo se tienen en cuenta las reacciones R1 a R5, puesto que las velocidades de las reacciones R6-R9 son despreciables (Chiu, Carratt y Soong 1983).

Con respecto a las constantes cinéticas muchas de ellas siguen una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius. Pero algunas de ellas dependen de otras variables (como la concentración de polímero vivo), para tener en cuenta el efecto gel y vitrificación explicados en el apartado 1.4.

El efecto gel consiste en el crecimiento descontrolado de las cadenas de polímero debido a una disminución de la movilidad de las cadenas. Por ello la simulación de este efecto se basa en una disminución sustancial de las constantes de terminación (k_{tc} y k_{td}). Con esto se impide la formación de polímero y se favorece, por tanto, la reacción de propagación (R3). Pues con una disminución de la velocidad de reacción de terminación, la concentración de polímero vivo ($[M^*]$) es mayor; aumentando por tanto la posibilidad de crecimiento de este. Esto físicamente es producido cuando hay un gran número de cadenas de polímero y se impiden su movilidad; mientras que el monómero si que tiene movilidad suficiente como para dar lugar la reacción de propagación (R3).

El efecto de vitrificación consiste en la disminución tanto de las constantes de terminación (k_{tc} y k_{td}) como de la constante de propagación (k_p), dando con esto mayor importancia a la reacción R2, puesto que se tendrá todo el monómero (M) libre que reaccione con el iniciador activado (R^*). Esto provoca la creación de polímero vivo de longitud de cadena 1 (M_1^*), lo que terminará ocasionando que este dé lugar a polímero muerto de muy baja longitud de cadena. Siendo esta la explicación propuesta para la disminución de la longitud de cadena cuando se supera la conversión de monómero (x) del 85 %. Esto físicamente está asociado a que a conversiones altas, la viscosidad es muy elevada y se impide tanto la movilidad de los polímeros vivos (M_k^*) como del monómero (M).

Las constantes cinéticas de las reacciones R1 - R9 son calculadas con las ecuaciones 4.36 - 4.45 obtenidas de (Chiu, Carratt y Soong 1983).

La constante de propagación (k_p) viene dada por:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_p^0} + \frac{[M^*]}{k_{\theta p} \cdot \exp\left(\frac{2.3 \cdot \phi_m}{A' + B \cdot \phi_m}\right)} \quad (4.36)$$

Donde k_p^0 es la constante de propagación a conversión cero del monómero, $[M^*]$ es la concentración de polímero vivo de cualquier longitud de cadena y $(k_{\theta p})$ es la constante de propagación dependiente con el efecto gel.

La dependencia de k_p^0 con la temperatura es de tipo Arrhenius:

$$k_p^0 = 4.9167 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-1.8283 \cdot 10^4}{8.314 \cdot T}\right) \quad (4.37)$$

La dependencia de $k_{\theta p}$ con la temperatura es de tipo Arrhenius:

$$k_{\theta p} = 3.0233 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-1.17 \cdot 10^5}{8.314 \cdot T}\right) \quad (4.38)$$

Para el parámetro exponencial usado en la ecuación 4.36 se usa la fracción de volumen que corresponde al monómero (ϕ_m) y los parámetros A' y B . Donde A' es un parámetro dependiente de la temperatura para el modelado del efecto gel y B es una constante para el modelado del efecto gel.

En el cálculo de ϕ_m se utiliza la suposición de que hay dos volúmenes diferentes, uno con el disolvente (volumen no reaccionante) y otro con el monómero, iniciador y polímero (volumen reaccionante). Siendo la suma de fracciones del monómero y polímero uno en el volumen reaccionante:

$$\phi_m = \frac{\frac{1-x}{\rho_m}}{\frac{x}{\rho_p} + \frac{1-x}{\rho_m}} \quad (4.39)$$

Donde ρ_m y ρ_p son las densidades del monómero y polímero respectivamente.

Además se puede definir un factor de expansión (ϵ) a partir de las densidades antes mencionadas, como se muestra en la ecuación 4.40. Este factor de expansión es debido al cambio de volumen que ocurre en el reactor a lo largo de la reacción y es causado por la diferencia de densidades del monómero y polímero.

$$\epsilon = \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_p} \quad (4.40)$$

Combinando las ecuaciones 4.39 y 4.40 se obtiene finalmente la ecuación que se ha utilizado para el cálculo de ϕ_m :

$$\phi_m = \frac{1-x}{1+x \cdot \epsilon} \quad (4.41)$$

El parámetro A' tiene una dependencia con la temperatura y con la temperatura de cristalización del polímero (T_{gp}):

$$A' = 0.168 - 8.21 \cdot 10^{-6} \cdot (T - T_{gp})^2 \quad (4.42)$$

La constante cinética de terminación (k_t) es la suma de las constantes de terminación por combinación (k_{tc}) y terminación por disproporción (k_{td}). Sin embargo, puesto que desprecia k_{tc} , la constante de terminación es igual a la de disproporción (Chiu, Carratt y Soong 1983).

La constante cinética de terminación (k_t) se modeliza de manera similar a k_p , como se muestra en la ecuación 4.43, donde se utiliza la constante de terminación a conversión cero del monómero (k_t^0) y la constante de terminación dependiente del efecto gel ($k_{\theta t}$):

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_t^0} + \frac{[M^*]}{k_{\theta t} \cdot \exp\left(\frac{2.3 \cdot \phi_m}{A' + B \cdot \phi_m}\right)} \quad (4.43)$$

La constante k_t^0 sigue una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura:

$$k_t^0 = 9.8 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-2.9442 \cdot 10^3}{8.314 \cdot T}\right) \quad (4.44)$$

Una variación con respecto a la constante de propagación es que $k_{\theta t}$ depende de la concentración inicial de iniciador (C_{i0}):

$$k_{\theta t} = C_{i0} \cdot 1.454 \cdot 10^{20} \cdot \exp\left(\frac{-1.4584 \cdot 10^5}{8.314 \cdot T}\right) \quad (4.45)$$

Esta caracterización de las constantes cinéticas, las hipótesis realizadas y sus valores experimentales han sido obtenidos del trabajo de Chiu y colaboradores (Chiu, Carratt y Soong 1983) y del trabajo de Law y colaboradores (Law, Ibrahim y Gim bun 2016).

C_{i0} se obtiene mediante la aplicación del balance de materia al iniciador cuando la conversión es cero:

$$\frac{dn_{I0}}{dt} = n_{Ie} \quad (4.46)$$

Si los moles de iniciador inicial se ponen en función de la concentración (C_{i0}) y el volumen de la fase reaccionante a conversión cero (V_{f1}^0) y el caudal de entrada (Q_e):

$$\frac{d(C_{i0} \cdot V_{f1}^0)}{dt} = C_{Ie} \cdot Q_e \quad (4.47)$$

Aplicando la propiedad de la derivada del producto:

$$V_{f1}^0 \cdot \frac{dC_{i0}}{dt} + C_{i0} \frac{dV_{f1}^0}{dt} = C_{Ie} \cdot Q_e \quad (4.48)$$

Si finalmente se tiene en cuenta que la derivada del volumen reaccionante a conversión cero (V_{f1}^0) con respecto del tiempo es por definición el caudal de entrada al volumen reaccionante (Q_{f1}) y

se despeja la derivada de la concentración de iniciador a conversión cero se obtiene la ecuación 4.49.

$$\frac{dC_{i0}}{dt} = \frac{Q_e}{V_{f1}^0} \cdot C_{Ie} - \frac{Q_{f1e}}{V_{f1}^0} \cdot C_{i0} \quad (4.49)$$

A partir de este punto se presentan dos modelos alternativos para la simulación de la reacción química.

El primero consiste en la aplicación de un balance de materia por componente molar al reactor, considerando los polímeros de cada longitud como una especie diferente. Para el cálculo del término de generación es necesario la obtención de las constantes cinéticas de la bibliografía y la generación de una matriz y un vector de velocidades. La matriz estequiométrica recogerá todas las reacciones y será multiplicada por el vector de velocidades para la obtención del término de generación. A este modelo se le denominará modelo completo.

La segunda alternativa consiste en aplicar balances de materia por componente y modificarlos para obtener los momentos estadísticos de la distribución de tamaños de cadena y a partir de estos inferir el peso molecular promedio. Este método es el seguido por Chiu y colaboradores (Chiu, Carratt y Soong 1983). La mayor ventaja de este consiste en que reduce considerablemente el número de ecuaciones diferenciales a resolver a cambio de perder información sobre la distribución completa de tamaños de cadena. A este modelo se le denominará modelo simplificado.

4.6.1.1 Modelo completo

Para el modelo completo se parte de las ecuaciones R1- R5 y se genera una matriz estequiométrica que sea capaz de describir las reacciones consideradas. Esta matriz es generada considerando la longitud máxima a la que puede crecer el polímero (n_{max}).

La ordenación que sigue esta matriz estequiométrica (\mathbf{M}_{estq}) es la presente en la matriz que se muestra a continuación, donde se puede observar como en las filas están las diferentes reacciones y en las columnas las especies químicas.

$$\mathbf{M}_{estq} = \begin{pmatrix} & M_n^* & N_n & M & R^* & I \\ R_n & & & & & \end{pmatrix}$$

Esta matriz estequiométrica esta compuesta por diferentes bloques:

El primer bloque agrupa todas las reacciones de terminación por combinación (R4) de cadenas de longitudes diferentes. El número de reacciones en el bloque 1 (B1) se puede calcular como (en función si n_{max} es impar o par):

$$B1 = \sum_{k=1}^{\frac{n_{max}-1}{2}} n_{max} - 2 \cdot k \quad (4.50)$$

$$B1 = \sum_{k=1}^{\frac{n_{max}-2}{2}} n_{max} - 2 \cdot k \quad (4.51)$$

El segundo bloque recoge todas las reacciones de terminación por disproporción (R5) de cadenas de longitudes diferentes. El número de reacciones en el bloque 2 (B2) viene dado por:

$$B2 = \sum_{k=1}^{n_{max}-1} k \quad (4.52)$$

En el tercer bloque se consideran todas las reacciones de terminación por combinación (R4) de cadenas de longitudes iguales. El número de reacciones en el bloque 3 (B3) se puede calcular como (en función si n_{max} es par o impar):

$$B3 = \frac{n_{max}}{2} \quad (4.53)$$

$$B3 = \frac{n_{max} - 1}{2} \quad (4.54)$$

En el cuarto bloque se consideran todas las reacciones de terminación por disproporción (R5) de cadenas de longitudes iguales. El número de reacciones en el bloque 4 (B4) se puede calcular como:

$$B4 = n_{max} \quad (4.55)$$

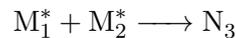
En el quinto bloque se consideran todas las reacciones de propagación (R3). El número de reacciones en el bloque 5 (B5) corresponde con:

$$B5 = n_{max} \quad (4.56)$$

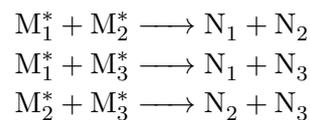
En el sexto bloque se considera la reacción del iniciador (R1). En este bloque solo se dará una ecuación.

Así por ejemplo, para n_{max} 3 las reacciones que se darían en los diferentes bloques serían:

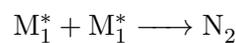
En el bloque 1:



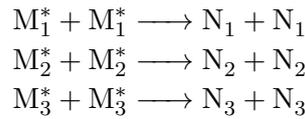
En el bloque 2:



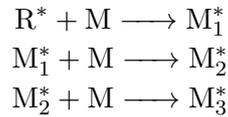
En el bloque 3:



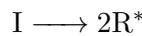
En el bloque 4:



En el bloque 5:



En el bloque 6:



Si se traducen estas ecuaciones a una matriz estequiométrica:

$$M_{\text{estq}} = \begin{pmatrix} M_1^* & M_2^* & M_3^* & N_1 & N_2 & N_3 & M & R^* & I \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -1 \end{pmatrix}_{12 \times 9}$$

Una vez definida la matriz estequiométrica, esta es utilizada para la realización de un balance por componente molar mediante el siguiente procedimiento: Si la matriz estequiométrica se multiplica matricialmente por el vector de velocidades se obtendrá un vector de generaciones, donde cada elemento de este comprende la generación de un componente por unidad de volumen:

$$\vec{G} = \vec{r} \times M_{\text{estq}} \quad (4.57)$$

Conociendo el término de generación se pueden realizar el balance por componente molar al volumen reaccionante (V_{f1}) formado por el iniciador (I), monómero (M), polímero vivo (M^*) y polímero muerto (N):

$$\frac{d\vec{n}_{f1}}{dt} = Q_e \cdot \vec{C}_{f1e} + \vec{G} \cdot V_{f1} \quad (4.58)$$

Si se pone el vector de moles (\vec{n}_{f1}) en función del volumen reaccionante (V_{f1}) y del vector de concentraciones (\vec{C}_{f1}) y se aplica la propiedad del producto de la derivada:

$$\overbrace{V_{f1} \cdot \frac{d\vec{C}_{f1}}{dt} + \vec{C}_{f1} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt}}^{\frac{d\vec{n}_{f1}}{dt}} = Q_e \cdot \vec{C}_{f1e} + \vec{G} \cdot V_{f1} \quad (4.59)$$

Si se despeja el cambio en la concentración con respecto al volumen:

$$\frac{d\vec{C}_{f1}}{dt} = \frac{Q_e}{V_{f1}} \cdot \vec{C}_{f1e} + \vec{G} - \frac{\vec{C}_{f1}}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.60)$$

Donde el volumen reaccionante puede variar por la introducción de caudal y por la contracción en volumen que se experimenta al avanzar la reacción. Este cambio viene descrito en la ecuación 4.83.

El balance de materia al volumen no reaccionante es homólogo al realizado al volumen reaccionante, pero sin término de generación y sin contracción de volumen por el avance de reacción:

$$\frac{d\vec{n}_{f2}}{dt} = Q_e \cdot \vec{C}_{f2e} \quad (4.61)$$

Poniendo el vector de moles del volumen no reaccionante (\vec{n}_{f2}) en función del volumen no reaccionante (V_{f2}) y del vector de concentraciones del volumen no reaccionante (\vec{C}_{f2}) y utilizando la propiedad de la derivada del producto, se obtiene:

$$\overbrace{V_{f2} \cdot \frac{d\vec{C}_{f2}}{dt} + \vec{C}_{f2} \cdot \frac{dV_{f2}}{dt}}^{\frac{d\vec{n}_{f2}}{dt}} = Q_e \cdot \vec{C}_{f2e} \quad (4.62)$$

Si se despeja la derivada de la concentración se obtiene la ecuación 4.63.

$$\frac{d\vec{C}_{f2}}{dt} = \frac{Q_e}{V_{f2}} \cdot \vec{C}_{f2e} - \frac{\vec{C}_{f2}}{V_{f2}} \cdot \frac{dV_{f2}}{dt} \quad (4.63)$$

El balance de energía consiste en un balance al reactor y otro a la camisa refrigerante, como se muestra en las ecuaciones 4.119 y 4.126. El calor generado en el reactor proviene del avance de la reacción y es evaluado del siguiente modo:

$$Q_{gen} = -\Delta H_r \cdot V_{f1} \cdot \sum_{i=1}^n |\vec{G}_i| \quad (4.64)$$

4.6.1.2 Modelo simplificado

Para el modelo simplificado se calculan los momentos estadísticos de orden 0, 1 y 2 centrados en el origen del polímero vivo (λ_j) de cualquier longitud de cadena (M^*) y los momentos del polímero muerto (μ_j) de cualquier longitud de cadena (N). Dichos momentos se definen como:

$$\lambda_j = \sum_{k=1}^{\infty} k^j [M_k^*] \quad (4.65)$$

$$\mu_j = \sum_{k=1}^{\infty} k^j [N_k] \quad (4.66)$$

A partir de estos momentos se pueden calcular los pesos moleculares promedio (M_w y M_n). La diferencia entre estos dos parámetros reside en la manera de ponderar los diferentes pesos moleculares. M_n reparte el error por igual, es decir, realiza la media; mientras que el parámetro M_w da un mayor peso a cadenas de alto peso molecular, es decir, realiza la media ponderada dando un mayor valor a pesos moleculares altos, como muestran las ecuaciones 4.67 y 4.68.

$$M_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \cdot PM_M \quad (4.67)$$

$$M_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \cdot PM_M \quad (4.68)$$

Para el cálculo de estas magnitudes, en primer lugar, se define una expresión para cuantificar la contracción de volumen de la fase formada por el polímero, iniciador y el monómero (volumen reaccionante) debida al avance de la reacción. El volumen reaccionante (V_{f1}) depende del volumen reaccionante a conversión cero (V_{f1}^0), del factor de expansión (ϵ) y de la conversión (x):

$$V_{f1} = V_{f1}^0 \cdot (1 + \epsilon \cdot x) \quad (4.69)$$

Siendo el volumen de reacción a conversión cero calculado a partir de un balance de materia global másico a conversión cero:

$$\frac{dV_{f1}^0}{dt} = Q_{f1e} \quad (4.70)$$

Se puede definir la conversión del monómero como:

$$x = \frac{[M]_0 \cdot V_{f1}^0 - [M] \cdot V_{f1}}{[M]_0 \cdot V_{f1}^0} \quad (4.71)$$

Combinando las ecuaciones 4.69 y 4.71 se obtiene la expresión de la conversión buscada, como se muestra en la ecuación 4.72.

$$x = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \cdot (1 + \epsilon \cdot x) \quad (4.72)$$

Si se despeja de la ecuación 4.72 la concentración de monómero se obtiene la ecuación 4.73.

$$[M] = [M]_0 \cdot \frac{1-x}{1+\epsilon \cdot x} \quad (4.73)$$

El balance de materia molar de monómero quedaría inicialmente como se muestra en la ecuación 4.74:

$$\frac{dn_M}{dt} = Q_e \cdot [M]_e - k_p \cdot [M^*] \cdot [M] \cdot V_{f1} \quad (4.74)$$

El término de generación del monómero en este caso es negativo puesto que reacciona para dar lugar a polímero, esta disminución de monómero esta asociada a las reacciones R2 y R3, sin embargo se desprecia el término de la reacción R2 frente al de R3.

Considerando que n_M puede ser expresado mediante el volumen y la concentración se obtiene la ecuación 4.75.

$$\frac{d(\overbrace{[M] \cdot V_{f1}}^{n_M})}{dt} = Q_e \cdot [M]_e - k_p \cdot [M^*] \cdot [M] \cdot V_{f1} \quad (4.75)$$

Combinando las ecuaciones 4.69, 4.73 y 4.75 se obtiene la ecuación 4.76.

$$\frac{d\left(\overbrace{[M]_0 \cdot \frac{1-x}{1+\epsilon \cdot x}}^{[M]} \cdot \overbrace{V_{f1}^0 \cdot (1+\epsilon \cdot x)}^{V_{f1}}\right)}{dt} = Q_e \cdot [M]_e - k_p \cdot [M^*] \cdot [M] \cdot V_{f1} \quad (4.76)$$

La concentración de monómero a conversión cero es constante, debido a que se asume que el volumen del iniciador es despreciable. Por lo tanto, la concentración de monómero a conversión cero es la concentración de monómero en monómero (la densidad molar), la cual no varía. Por lo que sale de la derivada y se utiliza la propiedad del producto de la derivada resultando en la ecuación 4.77.

$$\overbrace{\frac{d([M]_0 \cdot (1-x) \cdot V_{f1}^0)}{dt}} + V_{f1}^0 \cdot \frac{d(1-x)}{dt} + (1-x) \cdot \frac{dV_{f1}^0}{dt} = \frac{Q_e \cdot [M]_e}{[M]_0} - \frac{k_p \cdot [M^*] \cdot [M] \cdot V_{f1}}{[M]_0} \quad (4.77)$$

Simplificando el término de la derivada de la conversión y combinando la ecuación 4.77 con 4.69 y 4.73 se llega a la expresión 4.78.

$$-V_{f1}^0 \cdot \frac{dx}{dt} + (1-x) \cdot \frac{dV_{f1}^0}{dt} = \frac{Q_e \cdot [M]_e}{[M]_0} - \frac{k_p \cdot [M^*] \cdot \cancel{[M]_0} \cdot \frac{1-x}{1+\epsilon \cdot x} \cdot V_{f1}^0 \cdot (1+\epsilon \cdot x)}{\cancel{[M]_0}} \quad (4.78)$$

Se despeja la derivada de la conversión de la ecuación 4.78, obteniéndose:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{Q_e \cdot [M]_e}{[M]_0 \cdot V_{f1}^0} + k_p \cdot [M^*] \cdot (1-x) + \frac{(1-x)}{V_{f1}^0} \cdot \frac{dV_{f1}^0}{dt} \quad (4.79)$$

La derivada del volumen a conversión cero de la fase 1 con respecto del tiempo es el caudal de entrada de la fase 1 (Q_{f1e}) y, por definición, la concentración $[M^*]$ es el momento de orden cero del polímero vivo (λ_0):

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{Q_e \cdot [M]_e}{[M]_0 \cdot V_{f1}^0} + k_p \cdot \lambda_0 \cdot (1 - x) + \frac{(1 - x)}{V_{f1}^0} \cdot Q_{f1e} \quad (4.80)$$

Con la ecuación 4.80 se puede calcular la variación de volumen de la fase 1. Si además se emplea la ecuación 4.69 y se deriva con respecto al tiempo:

$$\frac{dV_{f1}}{dt} = \frac{d[V_{f1}^0 \cdot (1 + \epsilon \cdot x)]}{dt} \quad (4.81)$$

Desarrollando la ecuación 4.81 se obtiene la ecuación 4.82.

$$\frac{dV_{f1}}{dt} = \frac{dV_{f1}^0}{dt} + \frac{d(V_{f1}^0 \cdot \epsilon \cdot x)}{dt} \quad (4.82)$$

Finalmente, considerando que la derivada del volumen inicial de la fase 1 con respecto al tiempo es el caudal de entrada de la fase 1, y que con el tiempo varían tanto V_{f1}^0 y x :

$$\frac{dV_{f1}}{dt} = Q_{f1e} \cdot (1 + \epsilon \cdot x) + \epsilon \cdot V_{f1}^0 \cdot \frac{dx}{dt} \quad (4.83)$$

Aplicando un balance de materia molar al iniciador:

$$\frac{dn_I}{dt} = Q_e \cdot [I]_e - k_d \cdot [I] \cdot V_{f1} \quad (4.84)$$

En la ecuación 4.84 se expresan los moles de iniciador (n_I) en función de la concentración y el volumen y se aplica la propiedad de la derivada del producto:

$$\overbrace{\left[[I] \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} + V_{f1} \cdot \frac{d[I]}{dt} \right]}^{\frac{dn_I}{dt}} = Q_e \cdot [I]_e - k_d \cdot [I] \cdot V_{f1} \quad (4.85)$$

Finalmente, se despeja la derivada de la concentración con respecto del tiempo:

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{Q_e \cdot [I]_e}{V_{f1}} - k_d \cdot [I] - \frac{[I]}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.86)$$

El balance de materia molar de las cadenas de polímero vivo de longitud 1:

$$\frac{dn_{M_1^*}}{dt} = (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_p \cdot [M_1^*] \cdot [M] - k_t \cdot [M_1^*] \cdot [M^*]) \cdot V_{f1} \quad (4.87)$$

La generación puede ser descrita mediante las ecuaciones R2, R3 y R5.

El balance molar para el polímero vivo de longitud mayor a 1 es el siguiente:

$$\frac{dn_{M_b^*}}{dt} = [k_p \cdot [M] \cdot ([M_{b-1}^*] - [M_b^*]) - k_t \cdot [M_b^*] \cdot [M^*]] \cdot V_{f1} \quad (4.88)$$

En este caso el término de generación esta asociado a la reacciones R3 y R5.

Si se quiere obtener el cambio de los moles con respecto del tiempo para todas las cadenas de polímero vivo (n_{M^*}), se suman las ecuaciones 4.87 y 4.88:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{M^*}}{dt} = & (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_p \cdot [M_1^*] \cdot [M] - k_t \cdot [M_1^*] \cdot [M^*]) \cdot V_{f1} + \\ & + \left[\sum_{b=2}^{\infty} k_p \cdot [M] \cdot ([M_{b-1}^*] - [M_b^*]) - k_t \cdot [M_b^*] \cdot [M^*] \right] \cdot V_{f1} \end{aligned} \quad (4.89)$$

En la ecuación 4.89, si se desarrollan los términos que acompañan a la constante de propagación, se concluye que todos los términos se anulan excepto $[M_\infty^*]$, el cual al ser la concentración de una cadena de longitud infinita se considera despreciable, puesto que los polímeros tienen cadenas de longitudes finitas. Con respecto al termino que acompaña a la constante de terminación, el término $[M]$ sale fuera del sumatorio y el sumatorio de $[M_b^*]$ más $[M_1^*]$ es $[M^*]$ y volviendo a considerar que el término $[M^*]$ es el momento de orden cero del polímero vivo (λ_0), se obtiene:

$$\frac{dn_{M^*}}{dt} = (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_t \lambda_0^2) \cdot V_{f1} \quad (4.90)$$

Ahora se deja en función de la concentración ($[M^*]$) y el volumen (V_{f1}) los moles de polímero vivo (n_{M^*}) y se utiliza la propiedad del producto de la derivada:

$$\overbrace{V_{f1} \cdot \frac{d[M^*]}{dt} + [M^*] \cdot \frac{dV_{f1}}{dt}}^{\frac{dn_{M^*}}{dt}} = (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_t \lambda_0^2) \cdot V_{f1} \quad (4.91)$$

Si finalmente se despeja la derivada de la concentración de polímero vivo y se vuelve a aplicar que $[M^*]$ es el momento de orden cero del polímero vivo (λ_0), se obtiene la ecuación 4.92 que describe el cambio de λ_0 con respecto del tiempo:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_t \cdot \lambda_0^2 - \frac{\lambda_0}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.92)$$

Para la estimación de la longitud de las cadenas de polímero también es necesario el cálculo del momento de orden 1 del polímero vivo (λ_1). Para ello, se parte de la ecuación 4.89 y se multiplica por la longitud de cadena (n), obteniéndose la ecuación 4.93.

$$\begin{aligned} \frac{dn_{M^*} \cdot n}{dt} = & \left[(2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_p \cdot [M_1^*] \cdot [M] - k_t \cdot [M_1^*] \cdot [M^*]) \cdot V_{f1} + \right. \\ & \left. + \left[\sum_{b=2}^{\infty} [k_p \cdot [M] \cdot ([M_{b-1}^*] - [M_b^*]) - k_t \cdot [M_b^*] \cdot [M^*]] \cdot V_{f1} \right] \cdot n \right] \end{aligned} \quad (4.93)$$

Si se introduce la longitud de cadena en los dos sumandos de la ecuación, considerando en el primero de estos el valor de 1 y el segundo pudiéndose poner como el parámetro b (longitudes de cadena del polímero vivo de 2 hasta infinito):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{M^*} \cdot n}{dt} &= (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_p \cdot [M_1^*] \cdot [M] - k_t \cdot [M_1^*] \cdot [M^*]) \cdot V_{f1} \\ &+ \left[\sum_{b=2}^{\infty} [b \cdot k_p \cdot [M] \cdot ([M_{b-1}^*] - [M_b^*]) - b \cdot k_t \cdot [M_b^*] \cdot [M^*]] \cdot V_{f1} \cdot n \right] \end{aligned} \quad (4.94)$$

En la ecuación 4.94, los términos que acompañan a k_p al estar multiplicados por su correspondiente longitud de cadena no se anulan completamente y queda como un sumatorio de todos los polímeros vivos de todas las longitudes de cadena. Excepto el polímero de longitud de cadena infinito que no se cancelaría. Sin embargo este término se desprecia debido a que la longitud de cadena es un número finito. Por otra parte, el término de terminación al multiplicarse por n , la concentración $[M^*]$ pasa a ser λ_1 y el sumatorio de todos los términos $[M_b^*]$ más $[M_1^*]$ es λ_0 :

$$\frac{dn_{M^*} \cdot n}{dt} = (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot \lambda_0 \cdot [M] - k_t \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_1) \cdot V_{f1} \quad (4.95)$$

Si se ponen los moles de polímero vivo (n_{M^*}) en función del volumen (V_{f1}) y la concentración ($[M^*]$) y se separa se aplica la propiedad del producto de la derivada:

$$\overbrace{V_{f1} \cdot \frac{dn_{M^*} \cdot n}{dt}} + \lambda_1 \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} = (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot \lambda_0 \cdot [M] - k_t \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_1) \cdot V_{f1} \quad (4.96)$$

Si se despeja la derivada de λ_1 se obtiene la expresión que describe la evolución de λ_1 con el tiempo:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot \lambda_0 \cdot [M] - k_t \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_1 - \frac{\lambda_1}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.97)$$

Además de λ_1 también es necesario la obtención de λ_2 para obtener el peso molecular promedio del polímero. Para ello se vuelve a partir de la ecuación 4.89 y se multiplica por la longitud de cadena al cuadrado (n^2):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{M^*} \cdot n^2}{dt} &= \left[(2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_p \cdot [M_1^*] \cdot [M] - k_t \cdot [M_1^*] \cdot [M^*]) \cdot V_{f1} + \right. \\ &\left. + \left[\sum_{b=2}^{\infty} [k_p \cdot [M] \cdot ([M_{b-1}^*] - [M_b^*]) - k_t \cdot [M_b^*] \cdot [M^*]] \cdot V_{f1} \cdot n^2 \right] \right] \end{aligned} \quad (4.98)$$

Se introduce el término n^2 en los dos sumatorios, siendo en el primero 1 y en el segundo pudiéndose poner como b^2 :

$$\begin{aligned} \frac{dn_{M^*} \cdot n^2}{dt} &= (2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_p \cdot [M_1^*] \cdot [M] - k_t \cdot [M_1^*] \cdot [M^*]) \cdot V_{f1} + \\ &+ \left[\sum_{b=2}^{\infty} b^2 \cdot k_p \cdot [M] \cdot ([M_{b-1}^*] - [M_b^*]) - b^2 \cdot k_t \cdot [M_b^*] \cdot [M^*] \right] \cdot V_{f1} \end{aligned} \quad (4.99)$$

El término que acompaña a k_p en este caso tampoco se anula, puesto que al realizar el sumatorio quedarán diferencias de cuadrados de números consecutivos, excepto para el polímero de mayor longitud que vuelve a ser despreciado.

Las diferencias de cuadrados de números consecutivos pueden ser calculadas como $2 \cdot n + 1$, siendo n la longitud de cadena. Por otro lado, el término de terminación simplemente se multiplica por n^2 a $[M^*]$, quedando como λ_2 , y el sumatorio de $[M_b^*]$ más $[M_1^*]$ es λ_0 . Con estas consideraciones se obtiene la ecuación 4.100.

$$\frac{dn_{M^*} \cdot n^2}{dt} = [2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot \lambda_1 + \lambda_0) - k_t \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_2] \cdot V_{f1} \quad (4.100)$$

Si se ponen los moles de polímero vivo (n_{M^*}) en función del volumen (V_{f1}) y la concentración ($[M^*]$) y se aplica el producto de la derivada:

$$\overbrace{V_{f1} \cdot \frac{d\lambda_2}{dt} + \lambda_2 \cdot \frac{dV_{f1}}{dt}}^{\frac{dn_{M^*} \cdot n^2}{dt}} = [2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot \lambda_1 + \lambda_0) - k_t \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_2] \cdot V_{f1} \quad (4.101)$$

Finalmente se despeja la derivada de λ_2 con respecto del tiempo, obteniéndose la expresión que indica el cambio de λ_2 con respecto del tiempo:

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] + k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot \lambda_1 + \lambda_0) - k_t \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_2 - \frac{\lambda_2}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.102)$$

El balance de materia molar de polímero muerto es el siguiente:

$$\frac{dn_N}{dt} = \left[\sum_{k=1}^{\infty} k_t \cdot [M_k^*] \cdot [M^*] \right] \cdot V_{f1} \quad (4.103)$$

El término de generación está descrito por la ecuación R5.

Considerando que $[M^*]$ es λ_0 y el sumatorio de $[M_k^*]$ es también λ_0 , se llega a la expresión 4.104.

$$\frac{dn_N}{dt} = k_t \cdot \lambda_0^2 \cdot V_{f1} \quad (4.104)$$

Si se ponen los moles de polímero muerto (n_N) en función del volumen (V_{f1}) y la concentración ($[N]$) y se aplica la propiedad del producto de la derivada:

$$\overbrace{V_{f1} \cdot \frac{d[N]}{dt} + [N] \cdot \frac{dV_{f1}}{dt}}^{\frac{dn_N}{dt}} = k_t \cdot \lambda_0^2 \cdot V_{f1} \quad (4.105)$$

Despejando la derivada de la concentración de polímero muerto y utilizando que $[N]$ es igual al momento cero del polímero muerto (μ_0):

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_t \cdot \lambda_0^2 - \frac{\mu_0}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.106)$$

Para obtener la ecuación que describe el cambio en el momento de orden 1 del polímero muerto (μ_1), simplemente se multiplica la ecuación 4.106 por la longitud de cadena de cada polímero (n):

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_t \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_0 - \frac{\mu_1}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.107)$$

Para obtener la ecuación que describe el cambio en el momento de orden 2 del polímero muerto (μ_2), simplemente se multiplica la ecuación 4.107 por la longitud de cadena de cada polímero (n) y se obtiene la ecuación 4.108.

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_t \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_0 - \frac{\mu_2}{V_{f1}} \cdot \frac{dV_{f1}}{dt} \quad (4.108)$$

El balance de materia molar al volumen no reaccionante (tolueno y cuando la haya, agua), se realiza considerando que este está fuera del volumen reaccionante, por ello la contracción de volumen debida al avance de la reacción no le afecta. Con esto el balance de materia quedaría como:

$$\frac{d\vec{n}_{f2}}{dt} = Q_e \cdot \vec{C}_{f2e} \quad (4.109)$$

Poniendo el vector de moles del disolvente (\vec{n}_{f2}) en función del volumen no reaccionante (V_{f2}) y la concentración del disolvente (\vec{C}_{f2}), se obtiene:

$$\overbrace{\frac{d\vec{n}_{f2}}{dt}}^{\frac{d\vec{C}_{f2} \cdot V_{f2}}{dt}} = Q_e \cdot \vec{C}_{f2e} \quad (4.110)$$

También se puede aplicar el balance de materia global al volumen no reaccionante como se muestra en la ecuación 4.111.

$$\frac{dV_{f2} \cdot \rho_{f2}}{dt} = \rho_e \cdot Q_e \quad (4.111)$$

El vector de fracciones másicas se calcula como:

$$\vec{w}_{f2} = \frac{\vec{C}_{f2} \odot \overrightarrow{PM}_{f2}}{\rho_{f2}} \quad (4.112)$$

Multiplicando este por el vector de densidades de los disolventes puros ($\vec{\rho}_{f2}$) se obtiene la densidad del volumen no reaccionante (ρ_{f2}):

$$\rho_{f2} = \vec{\rho}_{f2} \bullet \vec{w}_{f2} \quad (4.113)$$

Esta densidad puede ser utilizada para calcular el volumen no reaccionante mediante la integración de la ecuación 4.111.

Hasta este punto se han calculado todas las concentraciones y volúmenes del reactor considerándolos como independientes; sin embargo, la concentración en el conjunto del reactor son los moles de un componente dividido entre el volumen total del reactor (el volumen reaccionante (V_{f1}) y no reaccionante (V_{f2})). Por lo que para obtener la concentración de cada componente en el reactor se multiplica el vector de concentraciones del volumen reaccionante (\vec{C}_{f1}) por el volumen reaccionante (V_{f1}). Del mismo modo para el volumen no reaccionante, se multiplica el vector de concentraciones del volumen no reaccionante (\vec{C}_{f2}) por el volumen no reaccionante (V_{f2}). Finalmente se suman y se dividen por el volumen total, obteniéndose el vector de concentraciones totales (\vec{C}):

$$\vec{C} = \frac{\vec{C}_{f1} \cdot V_{f1} + \vec{C}_{f2} \cdot V_{f2}}{V_{f1} + V_{f2}} \quad (4.114)$$

También se puede estimar la fracción másica de cada componente en el reactor (\vec{w}), que es utilizada para obtener la densidad en el reactor (ρ) y el calor específico en el reactor (Cp), como se observa en las ecuaciones 4.115, 4.116 y 4.117.

$$\vec{w} = \frac{\vec{C} \odot \overrightarrow{PM}}{\vec{C} \bullet \overrightarrow{PM}} \quad (4.115)$$

$$\rho = \vec{w} \bullet \vec{\rho} \quad (4.116)$$

$$Cp = \vec{w} \bullet \vec{Cp} \quad (4.117)$$

A continuación, se considera el balance de energía al reactor: En el reactor se produce un incremento de la temperatura debido al avance de reacción, puesto que es una reacción exotérmica. Este incremento de temperatura es compensado por la acción de la camisa de refrigeración.

La existencia de esta camisa de refrigeración implica la necesidad de realizar dos balances de energía simultáneos en la función reactor. Uno al reactor como tal y otro a la camisa de refrigeración. Para la camisa de refrigeración se considera que ésta se comporta como un tanque de mezcla completa, puesto que se considera que dentro de la camisa no hay gradientes de temperatura. Además se considera que la masa en el interior de la camisa es constante.

El calor generado en el reactor proviene de las reacciones de crecimiento de cadena:

$$Q_{gen} = -(k_p \cdot [M^*] \cdot [M] + k_t \cdot [M^*]^2) \cdot V_{f1} \cdot \Delta H_r \quad (4.118)$$

El balance de energía al reactor quedaría:

$$\frac{dU_r}{dt} = Cp_e \cdot Q_e \cdot \rho_e - Cp \cdot Q_s \cdot \rho + Q_{gen} - U \cdot A \cdot (T - T_{cam}) \quad (4.119)$$

Si se integra la ecuación 4.119 se obtiene la energía interna del reactor, la cual puede ser relacionada con la temperatura como se muestra en la ecuación 4.120.

$$U_r = Cp \cdot (V_{f1} + V_{f2}) \cdot \rho \cdot T \quad (4.120)$$

Despejando:

$$T = \frac{U_r}{Cp \cdot (V_{f1} + V_{f2}) \cdot \rho} \quad (4.121)$$

Aplicando un balance de energía a la camisa del reactor:

$$\frac{dU_{cam}}{dt} = Cp_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot Q_{ref} \cdot T_{refent} - Cp_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot Q_{ref} \cdot T_{cam} + U \cdot A \cdot (T - T_{cam}) \quad (4.122)$$

Como se puede apreciar en la ecuación 4.122 se considera que tanto el calor específico del refrigerante y la densidad del refrigerante de entrada como el del interior de la camisa es el mismo.

Sacando factor común de la ecuación 4.122:

$$\frac{dU_{cam}}{dt} = Cp_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot Q_{ref} \cdot (T_{refent} - T_{cam}) + U \cdot A \cdot (T - T_{cam}) \quad (4.123)$$

La energía interna del interior de la camisa se puede expresar en función de la temperatura de la camisa (T_{cam}), de manera análoga a como se muestra en la ecuación 4.120:

$$U_{cam} = Cp_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot Cap_{Vol} \cdot T_{cam} \quad (4.124)$$

Donde Cap_{Vol} es la capacidad volumétrica de la camisa. Con esto se llega a la ecuación 4.125.

$$\overbrace{Cp_{ref} \cdot cap_{Vol} \cdot \rho_{ref} \cdot \frac{dT_{cam}}{dt}}^{\frac{dU_{cam}}{dt}} = Cp_{ref} \cdot \rho_{ref} \cdot Q_{ref} \cdot (T_{refent} - T_{cam}) + U \cdot A \cdot (T - T_{cam}) \quad (4.125)$$

Despejando la derivada de la temperatura de la camisa se obtiene la ecuación 4.126.

$$\frac{dT_{cam}}{dt} = \frac{Q_{ref}}{cap_{Vol}} \cdot (T_{refent} - T_{cam}) + \frac{U \cdot A \cdot (T - T_{cam})}{Cp_{ref} \cdot cap_{Vol} \cdot \rho_{ref}} \quad (4.126)$$

El reactor cuenta con un controlador de tipo PI (acción proporcional e integral) para controlar la temperatura del reactor. Éste realiza el control mediante la medición de la temperatura en el reactor y comparándola con el set point marcado por el operario. El controlador consta de una constante proporcional de $-1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Esta constante es negativa debido a que si la temperatura supera el set point se requiere que un mayor caudal de refrigerante, y una constante de tiempo de integración de 0.1 s.

4.6.2 Implementación

4.4.6.2 Modelo completo

Este modelo tiene grandes ventajas a la hora de su desarrollo teórico, puesto que calcula el término de generación de manera muy general, además permite obtener mucha más información sobre la distribución de pesos moleculares, puesto que se obtiene la distribución completa. Sin embargo, para su implementación se requiere generar una matriz esquiométrica de grandes dimensiones: atendiendo a la longitud de cadena típica del PMMA, que ronda las 1200 unidades monoméricas, se requiere una matriz de 1 082 401 filas y 2402 columnas.

Teniendo en cuenta estos resultados sería necesaria una matriz que contuviese 2 599 927 202 elementos. Una matriz de este tamaño presenta problemas de memoria al generarse. Sin embargo, muchos de estos elementos son cero, existiendo para este tipo de situaciones un recurso llamado matrices dispersas.

Las matrices dispersas son una matriz que en lugar de utilizar por cada elemento un espacio en memoria, utiliza tres (uno para el elemento, otro para la posición de la columna y otro para la posición de la fila). Pero no utiliza espacio en memoria para los elementos que son cero.

Debido a esta característica son una herramienta que mal utilizada puede provocar que el uso de memoria se multiplique por tres. Siendo su uso solo recomendado para matrices que contengan más de $\frac{1}{3}$ de sus elementos nulos (Mejía 2013).

Por este motivo es crucial determinar el porcentaje de elementos no nulos que posee la matriz. Para ello se obtiene el número de elementos no nulos y se divide por el total de elementos, obteniendo en este caso un porcentaje inferior al 0.2 %. Como el número de elementos no nulos es inferior a $\frac{1}{3}$ sí que es conveniente el uso de matrices dispersas.

Tras el uso de este recurso informático el problema de memoria se eliminó, pero todavía se tiene la incertidumbre si este se ejecutará en tiempo real o no. Para ello se realiza una medición de tiempos de ejecución, cuyo resultado se muestra en la figura 4.12.

En la figura 4.12 se ve como el tiempo de ejecución del balance de materia por componente al reactor y el vector de velocidades crece exponencialmente con el número máximo de unidades de monómero. También se puede ver que los tiempos de ejecución del balance de componente al reactor para n_{max} superiores a 80 superan el tiempo de ejecución de 0.1 s, siendo recomendable un tiempo de ejecución de 0.1 s o inferior para aplicaciones de tiempo real. Lo que lleva a intentar optimizar el programa.

Se puede observar que la ejecución del vector de velocidades representa un porcentaje ínfimo del tiempo de ejecución del balance por componente al reactor (un 2.77 % para $n_{max} = 800$). Ello indica que lo que es realmente costoso computacionalmente no es la generación del vector de velocidades sino la integración de las 2402 ecuaciones diferenciales. Concluyendo con esto la imposibilidad de optimizar el programa ya que el bloque integrador no puede ser modificado. Por este motivo se abandonó el modelo completo para el modelado del reactor en tiempo real y se pasa al modelo simplificado.

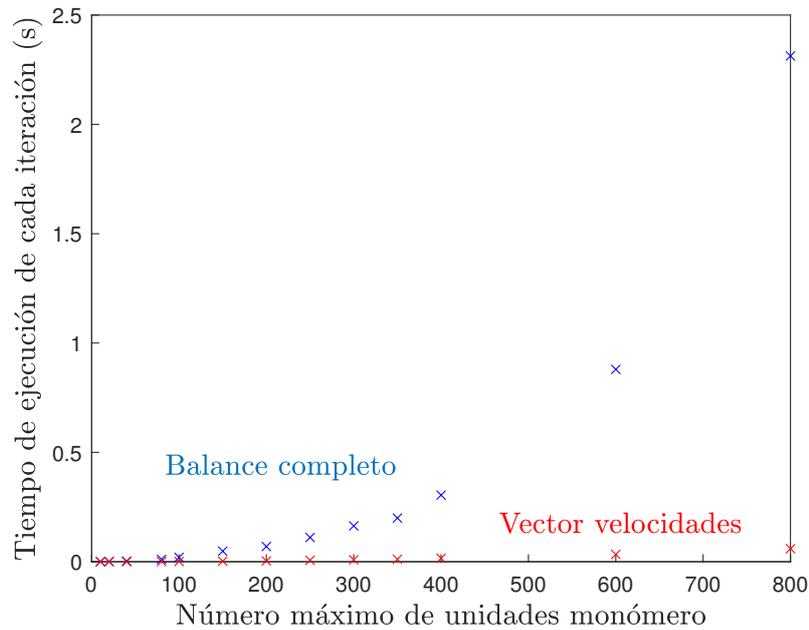


Figura 4.12: Tiempo de ejecución de la función de cálculo del vector de velocidades y del balance de materia por componente al reactor, para diferentes tamaños máximo de polímero

4.6.2.2 Modelo simplificado

La implementación de este modelo se basa en primera instancia en el cálculo de las constantes cinéticas con las ecuaciones 4.36 - 4.45. Con estas se calcula la conversión con la ecuación 4.80, las diferentes concentraciones con la ecuación 4.114, el calor generado con la ecuación 4.118 y el peso molecular del polímero con la ecuación 4.68. Con estos datos se obtienen las fracciones másicas en el reactor con la ecuación 4.115 que permite calcular el calor específico con la ecuación 4.117 y con este calcular la temperatura en el reactor con la ecuación 4.126.

Los datos de entrada son los mostrados en la tabla 4.10.

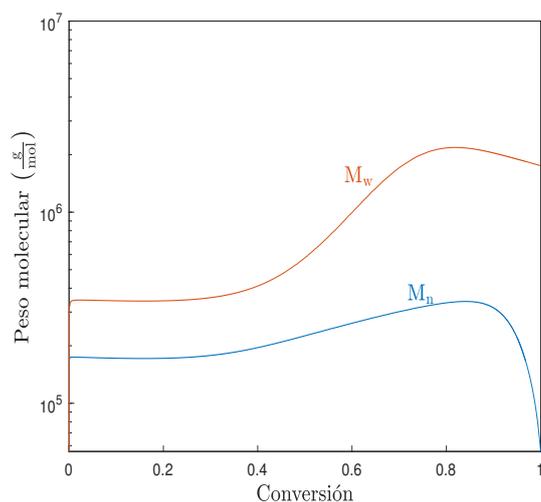
Tabla 4.10: Datos de entrada al reactor

Supervisor	Operario	Otras funciones
Temperatura inicial (K)	Caudal de refrigerante ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Temperatura de entrada (K)
Diámetro (m)		Presión (Pa)
Calor de reacción ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)		Caudal de entrada ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
Presión de la lámina libre (Pa)		Concentraciones de entrada ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
Nivel máximo (m)		Densidad aguas arriba ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Cota (m)		Vector de densidades ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
Capacidad volumétrica de la camisa (m^3)		Vector de pesos moleculares ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Densidad del refrigerante ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)		Vector de calores específicos ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Calor específico refrigerante ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)		Caudal de salida ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
UA ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)		
Temperatura de entrada del refrigerante (K)		
Temperatura de ebullición del disolvente (K)		
Constantes del controlador PI		
Caudal máximo de refrigerante ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)		
Caudal mínimo de refrigerante ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)		

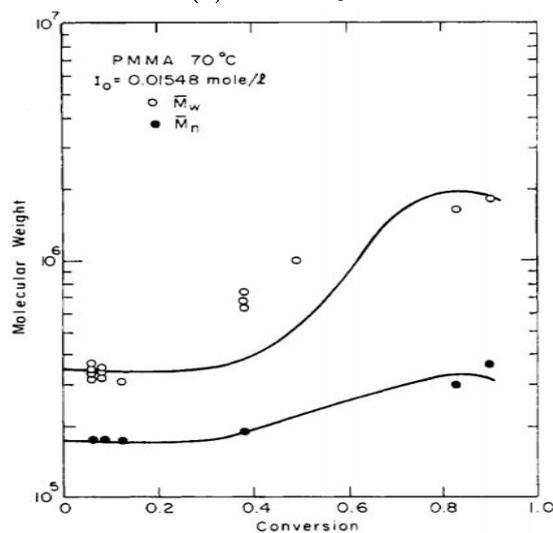
4.6.3 Validación

Para la validación de la función reactor se realizó una simulación con las características detalladas en la tabla 4.11 y se hace el seguimiento de algunas variables, comparándolas y con las obtenidas experimentalmente por el equipo de Chiu (Chiu, Carratt y Soong 1983).

La figura 4.13 muestra la evolución de M_n y M_w con la conversión.



(a) Este trabajo



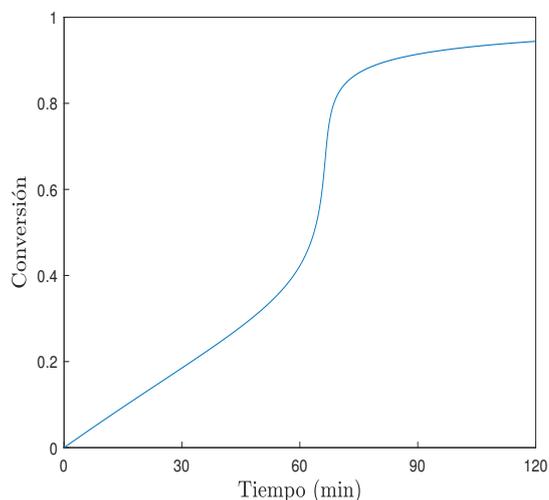
(b) Trabajo del equipo de Chiu (Chiu, Carratt y Soong 1983)

Figura 4.13: Evolución del peso molecular promedio (M_n) y peso molecular ponderado (M_w) a 70°C y una concentración de iniciador inicial de 15.48 mol · m⁻³

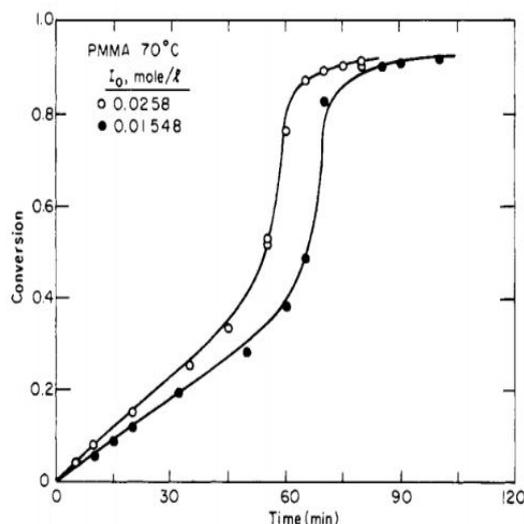
En la figura 4.13a se muestra como inicialmente el polímero crece muy rápido, lo que provoca una primera liberación de calor en un corto periodo de tiempo. Tras esto, el peso molecular promedio y el peso molecular ponderado (M_w) se estabilizan. Tras esta estabilización se produce un rápido crecimiento del peso molecular, debido a la disminución de la constante de terminación y se produce una gran liberación de calor. Posteriormente se produce una disminución del peso molecular a conversiones superiores al 80 % debido a disminución de la constante de propagación.

provocada por el efecto vitrificación. Con el efecto vitrificación se potencia la formación de polímero vivo de longitud 1 que termina dando polímero muerto de bajo peso molecular y estas cadenas poliméricas de bajo peso molecular disminuyen el peso molecular promedio.

La figura 4.14 muestra la evolución temporal de la conversión.



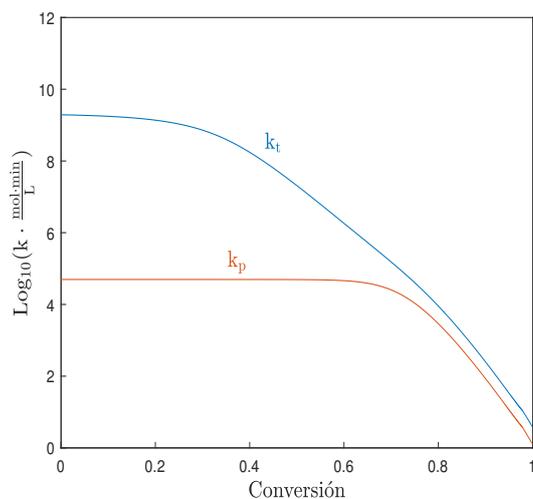
(a) Este trabajo



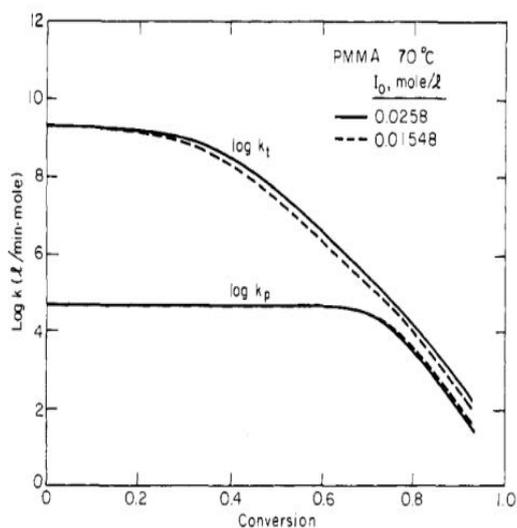
(b) Trabajo del equipo de Chiu (Chiu, Carratt y Soong 1983)

Figura 4.14: Evolución temporal de la conversión del monómero para una temperatura de 70 °C y una concentración de iniciador inicial de 15.48 mol · m⁻³

En la figura 4.14a se puede observar como inicialmente la conversión avanza lentamente hasta que comienza a tener efecto la autoaceleración al sobrepasarse los 50 min, momento en que se da un avance rápido en la conversión de monómero en pocos minutos. Tras superar una conversión del 85 % comienza a tener mayor importancia el efecto de vitrificación. Con este efecto dominando ahora el avance de la conversión se dilata en el tiempo y apenas avanza la reacción, como se observa al sobrepasar los 100 min.



(a) Este trabajo



(b) Trabajo del equipo de Chiu (Chiu, Carratt y Soong 1983)

Figura 4.15: Evolución de las constantes cinéticas de terminación y propagación a 70 °C y una concentración de iniciador inicial de 15.48 mol · m⁻³

Estos resultados concuerdan con las suposiciones realizadas en la elaboración del modelo y son compatibles con los obtenidos experimentalmente por otros autores como muestra la figura 4.14b (Chiu, Carratt y Soong 1983).

La figura 4.15 muestra la evolución de las constantes cinéticas.

En la figura 4.15a se puede apreciar como inicialmente hay una disminución sustancial de la constante de terminación (k_t), que coincide con el rápido incremento de la conversión. A conversiones por encima del 75 % se comienza a notar el efecto de la vitrificación que provoca el fin del cambio rápido en la conversión. Esto es coherente con lo propuesto en el modelo y con lo obtenido experimentalmente por otros autores como muestra la figura 4.15b (Chiu, Carratt y Soong 1983).

La figura 4.16 muestra la evolución del calor generado.

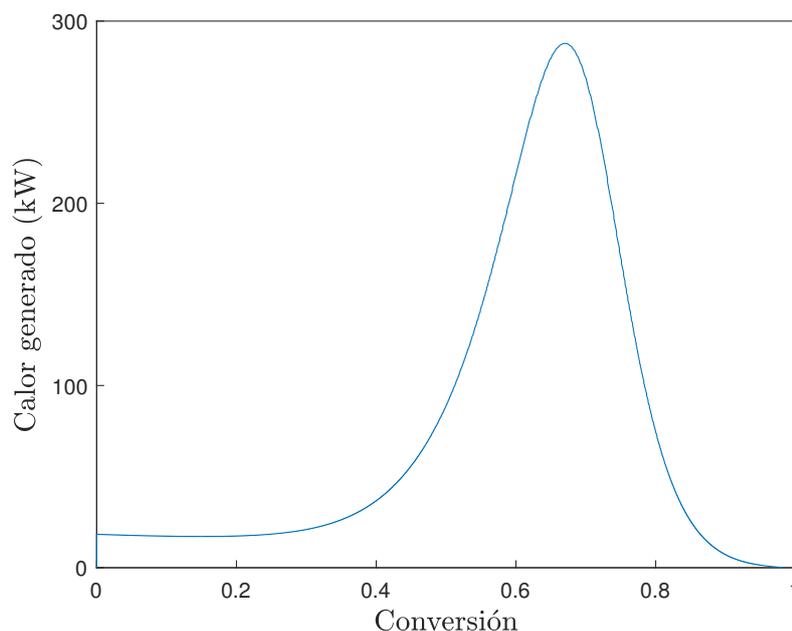


Figura 4.16: Evolución del calor generado en el reactor (Q_{gen}) a 70°C , concentración de iniciador inicial de $15.48 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ y volumen reaccionante inicial (V_{f1}^0) de 0.33 m^3

En la figura 4.16 se puede observar como al principio de la reacción se genera calor instantáneamente, siendo esto lógico debido al rápido incremento inicial del peso molecular. Tras este rápido incremento, el calor generado se estabiliza e incluso decrece ligeramente hasta alcanzar una conversión del 50 %, donde a partir de esta conversión la generación de calor tiene un rápido incremento provocado por el efecto gel (disminución de la constante de terminación). Finalmente el calor alcanza su pico a una conversión del 67 % y tras esto la constante de propagación disminuye debido al efecto vitrificación.

Tabla 4.11: Test de validación de la función reactor

Parámetro	Valor numérico
Densidad monómero ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1200
Densidad polímero ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	891.52
Temperatura (K)	343
Eficacia del iniciador	0.58
Temperatura de cristalización (K)	387.2
Peso molecular monómero ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.1
Concentración inicial de iniciador ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	15.48
Solver	Runge-Kutta4
Paso (s)	0.01

4.6.4 Limitaciones del modelo del reactor

Las limitaciones de los modelos considerados en este Trabajo Fin de Grado son múltiples:

- La primera limitación del modelo del reactor proviene de la hipótesis de que hay un volumen reaccionante y un volumen no reaccionante. Esto implica que la reacción del monómero se dará sin importar el disolvente utilizado. Esto es falso pues como se puede ver en las reacciones químicas R1-R9 el disolvente puede afectar al avance de la reacción.
- La suposición anterior tiene un efecto secundario que es la pérdida de la capacidad de diluir el monómero para disminuir la velocidad de reacción. Aunque si se añade agua al reactor, se bajará la temperatura y la función reactor devolverá una concentración de monómero menor, internamente la concentración de monómero para el cálculo del avance de la reacción no variará. Puesto que la concentración que devuelve el reactor es la concentración global en el reactor (volumen reaccionante + volumen no reaccionante), sin embargo la que se utiliza para el cálculo del término de generación de la reacción química es la del volumen reaccionante, y esta no varía al introducir agua puesto que es un disolvente y se computa en el volumen no reaccionante.
- Se asume que el factor de eficacia del iniciador es constante e igual a 0.58. Sin embargo se tiene constancia que este factor varía según el iniciador utilizado, la conversión del monómero y la temperatura (Wu y Shan 2006).
- La densidad de los componentes no se ve afectada en gran medida por la temperatura. Sin embargo, se tiene constancia que por norma general todas las sustancias tienden a una menor densidad con el aumento de la temperatura. Sin embargo, este fenómeno es despreciado y se asume una densidad constante.
- La suposición que más puede afectar a los resultados es que a la hora de la salida se congelan todas las reacciones y las concentraciones en el interior del reactor se mantienen constantes hasta que es vaciado completamente. Debido a que se considera que el reactor no será vaciado en plena polimerización sino a conversiones altas donde apenas ocurren reacciones químicas, la suposición del congelamiento de las concentraciones desde el inicio del vaciado hasta su fin es una simplificación razonable. Además, cuando se comienza el vaciado el polímero vivo se suma al polímero muerto y los pesos moleculares no cambian, cosa que solo ocurriría si el peso molecular del polímero vivo y el muerto fuesen iguales, hecho que no tiene porque ser verdad.

Implementación del simulador

5.1 Diagrama de bloques del simulador

La figura 5.1 de bloques del simulador. En él se pueden ver las conexiones realizadas entre las diferentes funciones desarrolladas.

En el diagrama de bloques se puede ver la disposición de las diferentes funciones y su cableado. Los bloques denominados depósito monómero, depósito tolueno y depósito iniciador corresponden con la función tanque de almacenamiento de materias primas, y tienen tres entradas como se ha detallado en su modelado. Además se puede ver como la entrada verde (datos de otras funciones) proviene del elemento aguas a bajo más próximo, esta retroalimentación es debida a la necesidad de fijar un caudal de salida.

Los elementos aguas abajo de los tanques de almacenamiento de materias primas son bombas o válvulas, estas funciones sirven para que el operario pueda seleccionar el caudal en la simulación y son las que fijan el caudal de salida y de entrada de los elementos aguas arriba y abajo, respectivamente. Además, es en estos elementos donde se realiza la comparación de alturas para impedir la extracción de caudal de un depósito que no contiene nada en su interior. Destaca el caso de implementación de la función válvula, pues en su modelado se hace uso de la presión aguas abajo pero en su implementación no se introducen datos de aguas abajo de la válvula. Esto es debido a que todas las válvulas simuladas tienen su salida a presión atmosférica, siendo por tanto este dato introducido por defecto en la función. También se puede observar la función nodo que es utilizada cuando en una función entran dos o más corrientes y tiene la tarea de recibir datos de dos o más corrientes y proporcionar la corriente resultante de la mezcla de estas.

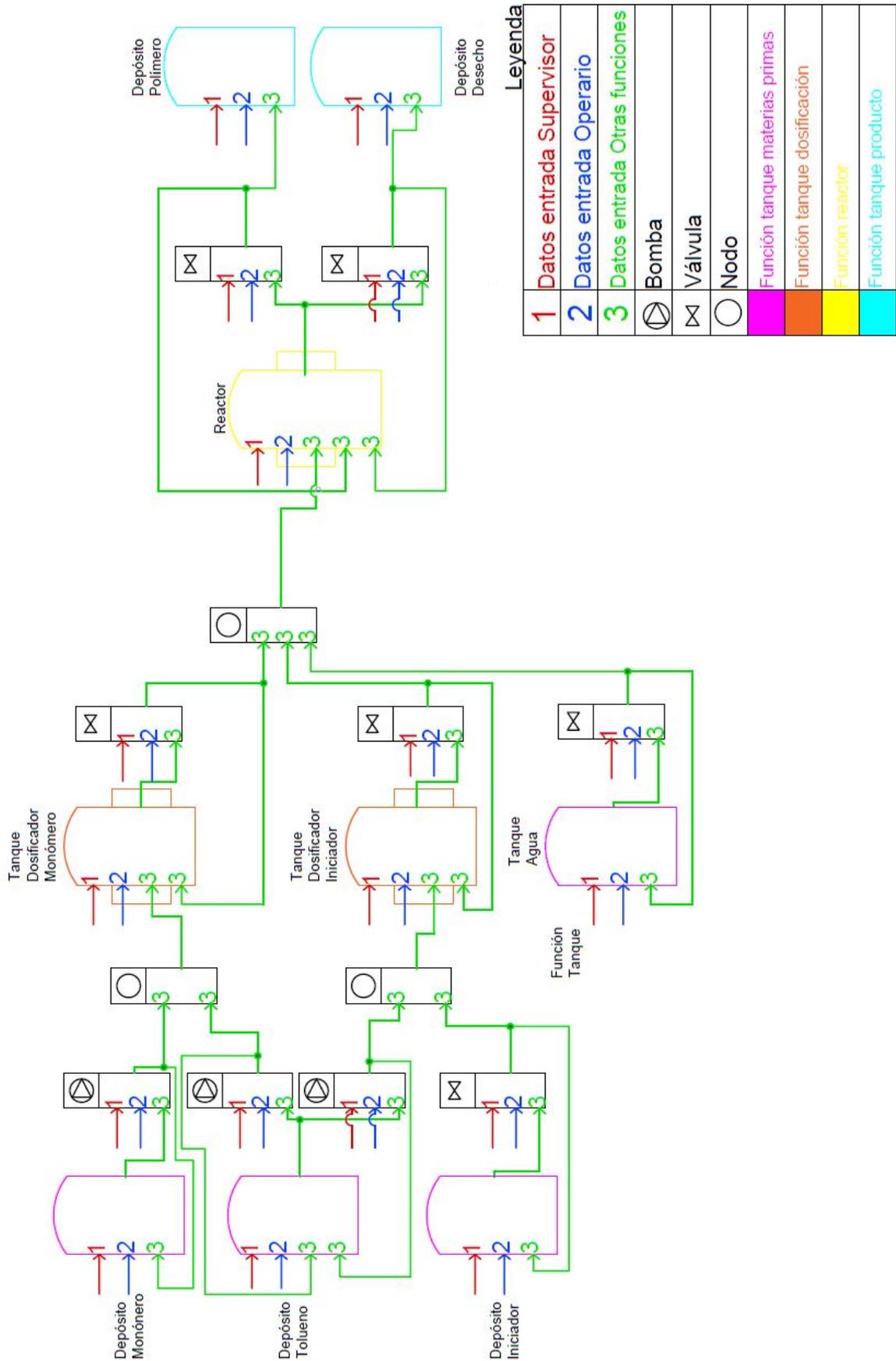


Figura 5.1: Diagrama de bloques del simulador

Este diagrama de bloque corresponde con la aplicación del supervisor que es la aplicación que realmente simula el proceso y se comunica con la aplicación del operario mediante unos elementos llamados variables globales de LabVIEW[®]. Estas variables globales son variables a las que puede acceder más de un programa y permiten por tanto establecer una comunicación. Por otra parte, la aplicación del operario no realiza la simulación y simplemente consta de un bucle while cuya condición de parada es la detención de la simulación por algún error o por pulsar el botón de parada presente en las dos aplicaciones. Dentro del bucle while simplemente se tienen variables globales que reciben datos para ser mostrados en la interfaz gráfica del operario y variables globales que envían información a la aplicación del supervisor sobre los actuadores.

5.2 Interfaces gráficas

Una vez definido claramente el proceso elegido para ser simulado y teniendo todas las funciones necesarias para su simulación unidas, se implementan las interfaces gráficas de la aplicación del supervisor (figuras 5.2-5.8) y la del operario (figura 5.9).

La interfaz de la aplicación del supervisor consta de varias pestañas:

- Vista general: Esta compuesta por un croquis del proceso completo que tiene displays de nivel de los tanques, temperaturas y caudales. En esta pestaña el supervisor no tiene capacidad de interactuar con ningún elemento y solo sirve para observar el desempeño realizado por el operario. Esto se observa en la figura 5.2.
- El resto de pestañas no están pensadas para dar información al supervisor de un vistazo (aunque también muestran los datos) sino que están pensadas para que el supervisor pueda introducir las restricciones y características físicas de la instalación a simular, poseyendo cada elemento una ventana individual, como se observa en las figuras 5.3-5.8.

En la figura 5.3, se puede ver las pestañas de los depósitos de materias primas donde el supervisor introduce las restricciones propias de la instalación y puede ver las propiedades de las corrientes de salida de estos tanques.

En la figura 5.4 se puede observar las pestañas de las bombas donde el supervisor introduce las restricciones de estas (caudal máximo y cota) y puede observar las características del caudal de salida de éstas.

En la figura 5.5 se puede observar las pestañas de las válvulas donde el supervisor introduce las restricciones de las válvulas y puede observar los datos de la corriente de salida de estas.

En la figura 5.6 se puede observar las pestañas de los tanques de dosificado donde el supervisor introduce las restricciones físicas de los dosificadores. Además en estas pestañas puede ver datos sobre las corrientes de salida de los tanques de dosificación.

En la figura 5.7 se puede observar la pestaña del reactor de polimerización, las cuales tienen que ver con el reactor, su camisa, refrigerante y la reacción. Además puede visualizar los datos de salida de este en la misma pestaña.

En la figura 5.8 se puede observar las pestañas son muy parecidas a las de la figura 5.3, a diferencia que en los tanque de almacenamiento del producto y **desecho** el operador no tiene la capacidad

de fijar concentraciones, densidades, calores específicos y pesos moleculares, puesto que estos vendrán fijados por el desarrollo de la operación y son datos que proporcionará el simulador.

Por otro lado en la interfaz gráfica de la aplicación del operario se tiene solamente una pestaña donde se muestran todos los datos del proceso que éste tendría en la realidad, siendo una reconstrucción de la sala de control. También dispone de unos elementos interactivos con los que manejar el proceso:

- Barras horizontales: Estas barras horizontales pertenecen a las bombas y fijan el caudal que éstas demandan. Si se tiene la barra totalmente a la izquierda el caudal es cero, mientras que si se tiene totalmente a la derecha el caudal es el máximo.
- Barras verticales: Estas barras fijan el caudal que circula por las camisas de refrigeración de los tanques dosificadores y del reactor de polimerización. Si se tiene las barras totalmente abajo el caudal es cero y si la barra esta totalmente arriba el caudal será el máximo.
- Elementos con forma de dial: Estos elementos interactivos fijan el grado de apertura de las válvulas en porcentaje.
- Botón de emergencia: Al pulsar este botón se activa el sistema de emergencia, que consiste en la apertura total de la válvula del depósito agua, lo que vacía el tanque de agua en el reactor de polimerización.

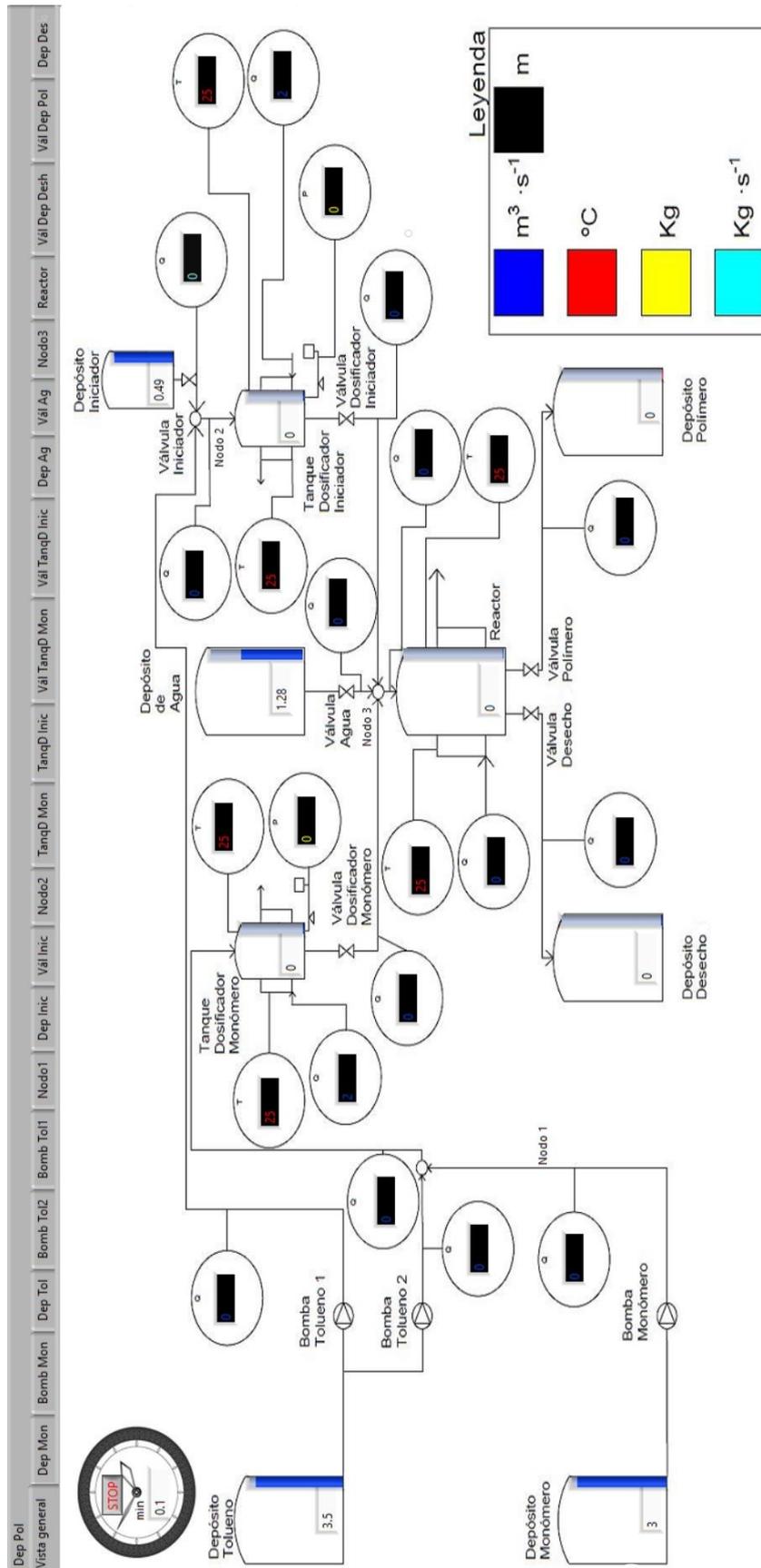
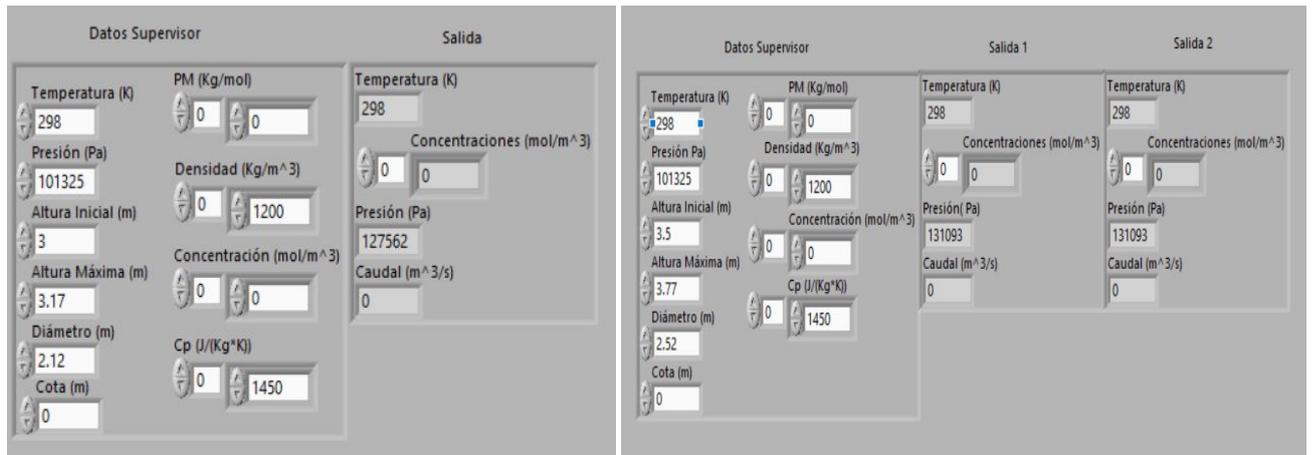
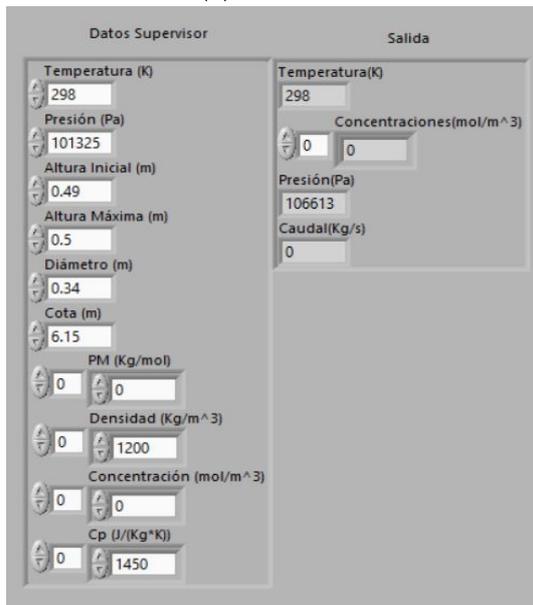


Figura 5.2: Interfaz gráfica general de la aplicación del supervisor



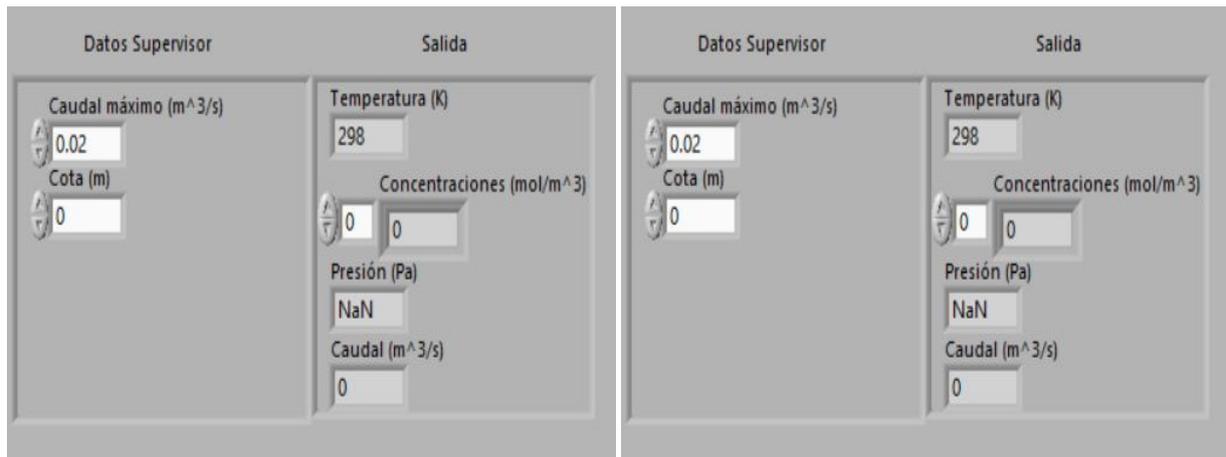
(a) Monómero

(b) Disolvente



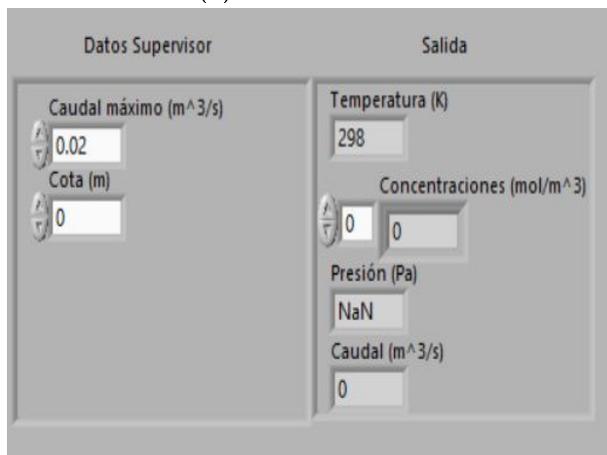
(c) Iniciador

Figura 5.3: Pestaña tanques materias primas



(a) Bomba Monómero

(b) Bomba tolueno 1



(c) Bomba tolueno 2

Figura 5.4: Pestaña bombas

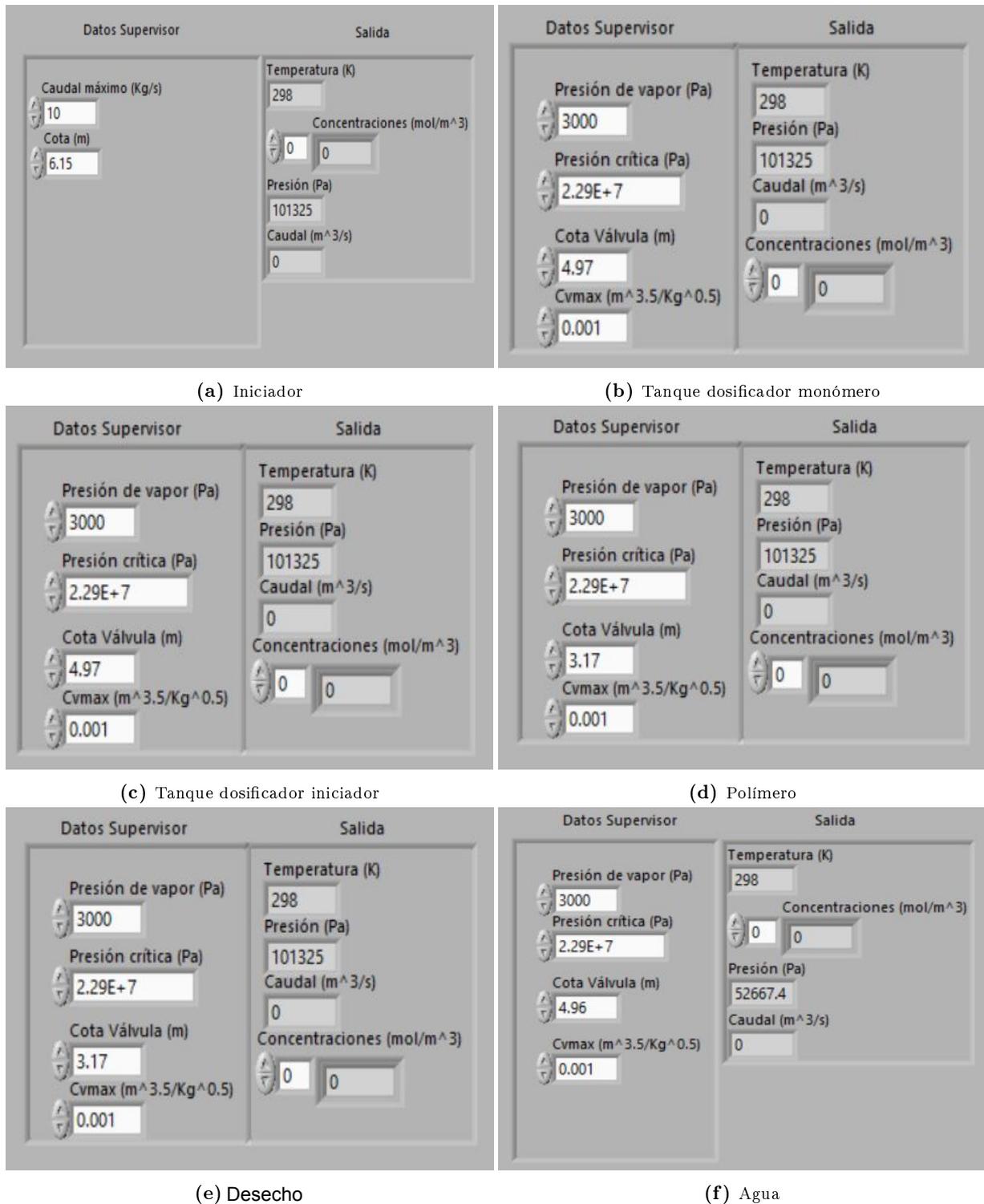


Figura 5.5: Pestañas válvulas



(a) Iniciador

(b) Monómero

Figura 5.6: Pestaña tanque dosificador

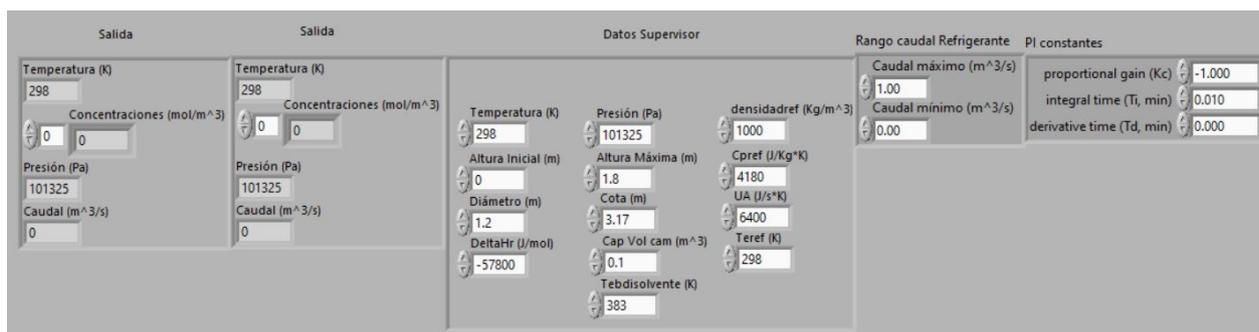


Figura 5.7: Pestaña reactor de polimerización



(a) Polímero

(b) Desecho

Figura 5.8: Pestaña de los tanques de almacenamiento del producto de la reacción

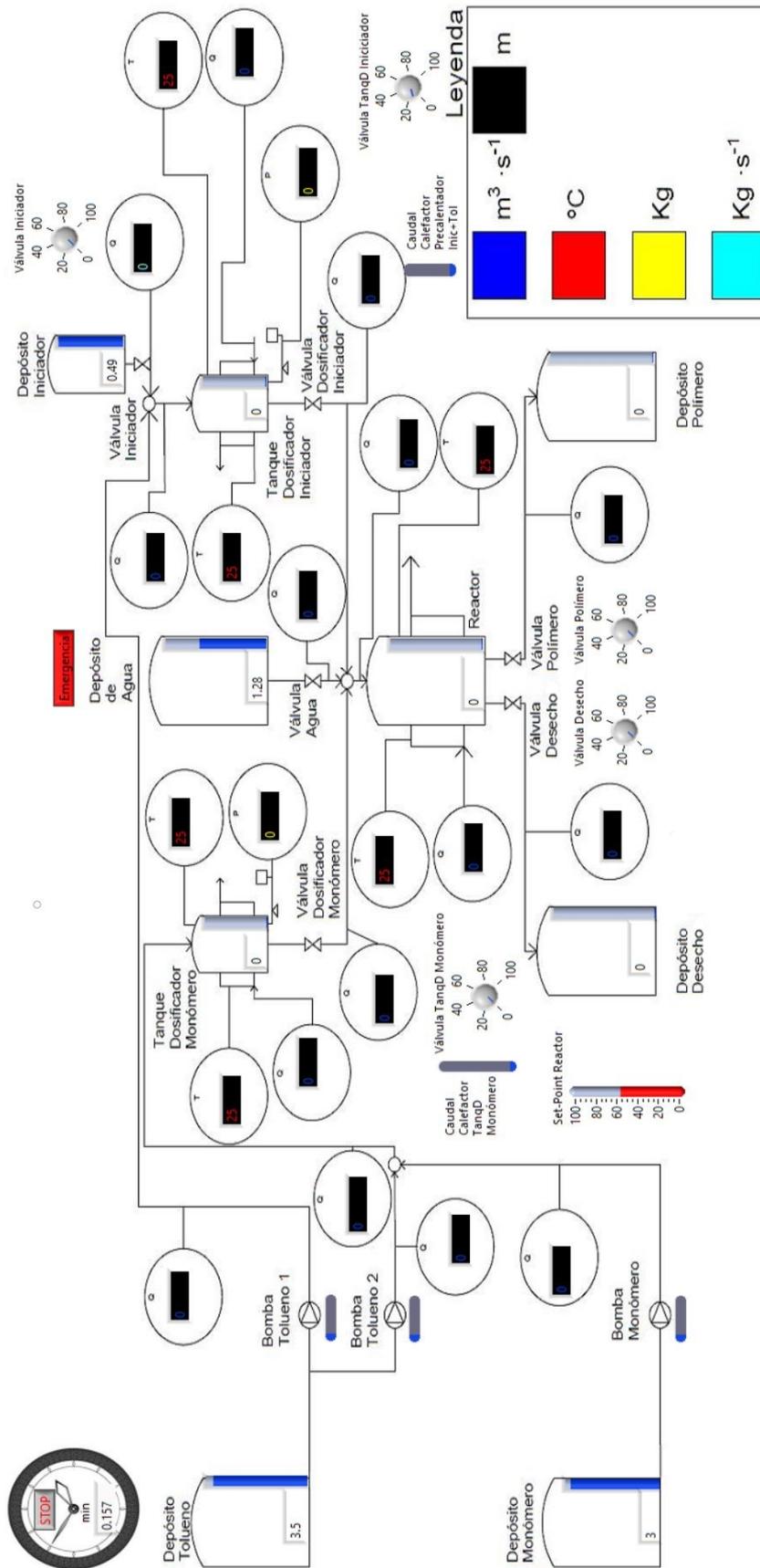


Figura 5.9: Interfaz gráfica general de la aplicación del operario

Capítulo 6

Resultados

En este capítulo se simulan dos situaciones diferentes, una donde la obtención de polímero transcurre con normalidad y otra donde se produce una situación de emergencia.

6.1 Simulación de operación normal

6.1.1 *Detalles de la simulación*

Para esta simulación se realiza la carga de los tanques dosificadores: en el tanque dosificador de monómero, se vierten 300 kg de monómero y se diluyen con tolueno hasta alcanzar una concentración de $6000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. En el tanque dosificador de iniciador, se vierten 1.42 kg de iniciador y se diluye con tolueno hasta una concentración de $105 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Tras el precalentamiento, que eleva la temperatura del tanque dosificador de monómero a 343 K y la del tanque dosificador de iniciador a 363 K, se introduce el contenido de los tanques dosificadores en el reactor, primero el monómero, y tras 15 s, el iniciador. Tras la adición del iniciador, la reacción avanza hasta una conversión de monómero del 85 %. Tras alcanzar este valor se vierte el contenido del reactor al depósito de almacenamiento de polímero y se detiene la simulación. Los detalles de esta simulación son mostrados en la tabla 6.1.

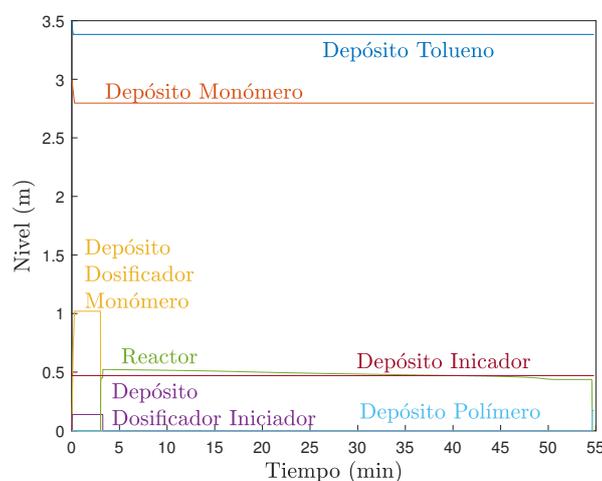
Tabla 6.1: Datos de la simulación en condiciones normales

Parámetro	Valor
Nivel inicial depósito monómero (m)	3
Diámetro depósito monómero (m)	2.12
Densidad monómero ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	891.52
Calor específico monómero ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1924
Nivel inicial depósito tolueno (m)	3.5
Diámetro depósito tolueno (m)	2.52
Densidad tolueno ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	867
Calor específico tolueno ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1964.6
Nivel inicial depósito iniciador (m)	0.49
Diámetro depósito iniciador (m)	0.34
Densidad iniciador ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1100
Calor específico iniciador ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1000
Nivel inicial depósito agua (m)	0.5
Diámetro depósito agua (m)	1.29
Densidad agua ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1000
Calor específico agua ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	4180
UA tanques dosificadores ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)	6400
Temperatura entrada camisa precalentadores (K)	363
UA reactor ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)	10000
Set point (K)	348
Caudal de entrada precalentadores ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	1
Masa de monómero (kg)	300
Concentración de monómero en el precalentador ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	6000
Masa de iniciador (kg)	1.42
Concentración de iniciador en el precalentador ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	130
Diámetro reactor (m)	1.2
Caudal trasegado bombas ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.02
C_{vmax} ($\text{m}^{3.5} \cdot \text{kg}^{-0.5}$)	0.001
Porcentaje de apertura válvulas (%)	100
Caudal máximo válvula sólidos ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)	10
Capacidad volumétrica de las camisas (m^3)	0.1
Temperatura inicial (K)	298
Temperatura entrada camisa reactor (K)	298
Paso (s)	0.1
Solver	Runge-Kutta4

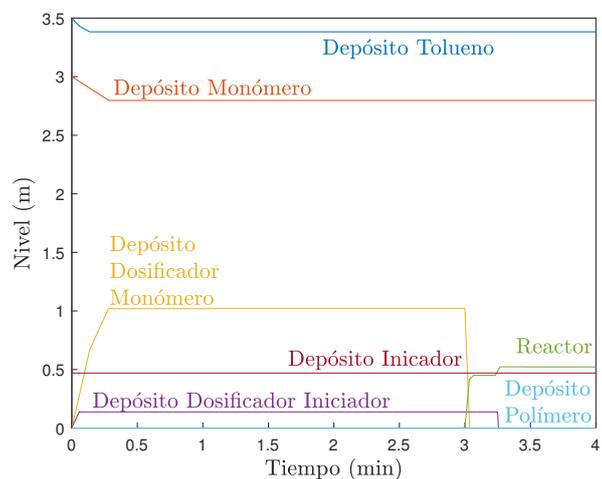
6.1.2 Niveles

Como se puede apreciar en la figura 6.1 los depósitos de tolueno y monómero inicialmente sufren una disminución de nivel, puesto que se está extrayendo materia de estos para cargar los tanques dosificadores.

Como consecuencia de ese vaciado, aumenta el nivel de los tanques de dosificado. Se nota como el tanque de dosificado de monómero tiene un nivel muy superior al de iniciador. Esto es debido a que el tanque de dosificación de iniciador es utilizado para realizar la disolución del iniciador en tolueno, y como la cantidad de iniciador necesario es muy inferior a la de monómero, se tiene esta diferencia de niveles entre tanques dosificadores.



(a) Simulación completa



(b) Ampliación inicio simulación

Figura 6.1: Evolución temporal de los niveles en los tanques de dosificación, depósitos de materias primas, reactor y depósito de polímero en el caso de una operación normal

Por otro lado, el nivel del reactor de polimerización aumenta en el momento de la carga casi de forma instantánea en dos tramos. Uno debido al vaciado del tanque de dosificación del monómero; y el segundo debido al vaciado del contenido del tanque de dosificación de iniciador, 15 s después.

Después del vaciado del tanque de dosificación de iniciador en el interior del reactor, ya se tienen los reactivos necesarios para que comience la reacción; y como consecuencia del avance de esta reacción, se produce una ligera reducción del nivel en el reactor debido al factor de contracción que tiene asociada la reacción de polimerización, por tener el polímero una densidad mayor que el monómero.

Tras la reacción, se vacía el reactor, disminuyendo por tanto repentinamente el nivel en el reactor y como consecuencia aumentando el nivel en el depósito de polímero.

6.1.3 Composiciones

En la figura 6.2a, se puede observar como en el tanque de dosificación del monómero se cargan inicialmente monómero y tolueno a la vez, manteniéndose constantes las concentraciones. Tras esto, deja de entrar tolueno y sigue entrando monómero y como consecuencia la concentración de monómero aumenta y la de tolueno disminuye. Finalmente, se deja de introducir caudal de monómero y las concentraciones se mantienen constantes hasta el vaciado del tanque de dosificación.

En la figura 6.2b se observa como durante unos pocos segundos se carga tolueno e iniciador al mismo tiempo al tanque dosificador. Tras este breve periodo de carga, se deja de introducir iniciador y se sigue introduciendo tolueno para diluir el iniciador. Se puede ver como la concentración de iniciador en esta disolución es muy pequeña debido a que el tolueno tiene casi la misma concentración que si estuviera puro ($9409.59 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

En la figura 6.2c se puede ver como la concentración de monómero y tolueno en el reactor sube rápidamente cuando se vacía el tanque de dosificación de monómero, después se produce el vertido del tanque de dosificación de iniciador que provoca la disminución de la concentración de monómero y un aumento en la concentración de tolueno.

Tras la adición del iniciador, comienza la reacción, lo que provoca la disminución de la concentración del monómero y la aparición de polímero. Por otra parte, se ve como la concentración del tolueno se incrementa lentamente, esto es debido a que el volumen reaccionante es cada vez menor debido a la contracción ocasionada por el avance de reacción, mientras que el volumen no reaccionante, que está exclusivamente formado en este caso por tolueno, no varía.

Para poder visualizar la evolución de las concentraciones de polímero e iniciador en el interior del reactor es necesario realizar una ampliación a la figura 6.2c resultando en la figura 6.2d. En esta zona, se puede ver como cuando aumenta la concentración de iniciador, se comienza a formar polímero. El caso de la evolución de iniciador puede llevar a pensar que este no está siendo consumido en el transcurso de la reacción puesto que la concentración se mantiene constante e incluso llega a aumentar. Sin embargo esto puede ser explicado si se tiene en cuenta que el volumen reaccionante se contrae lo que compensa la desaparición de iniciador, obviamente los moles de iniciador cada vez son menores.

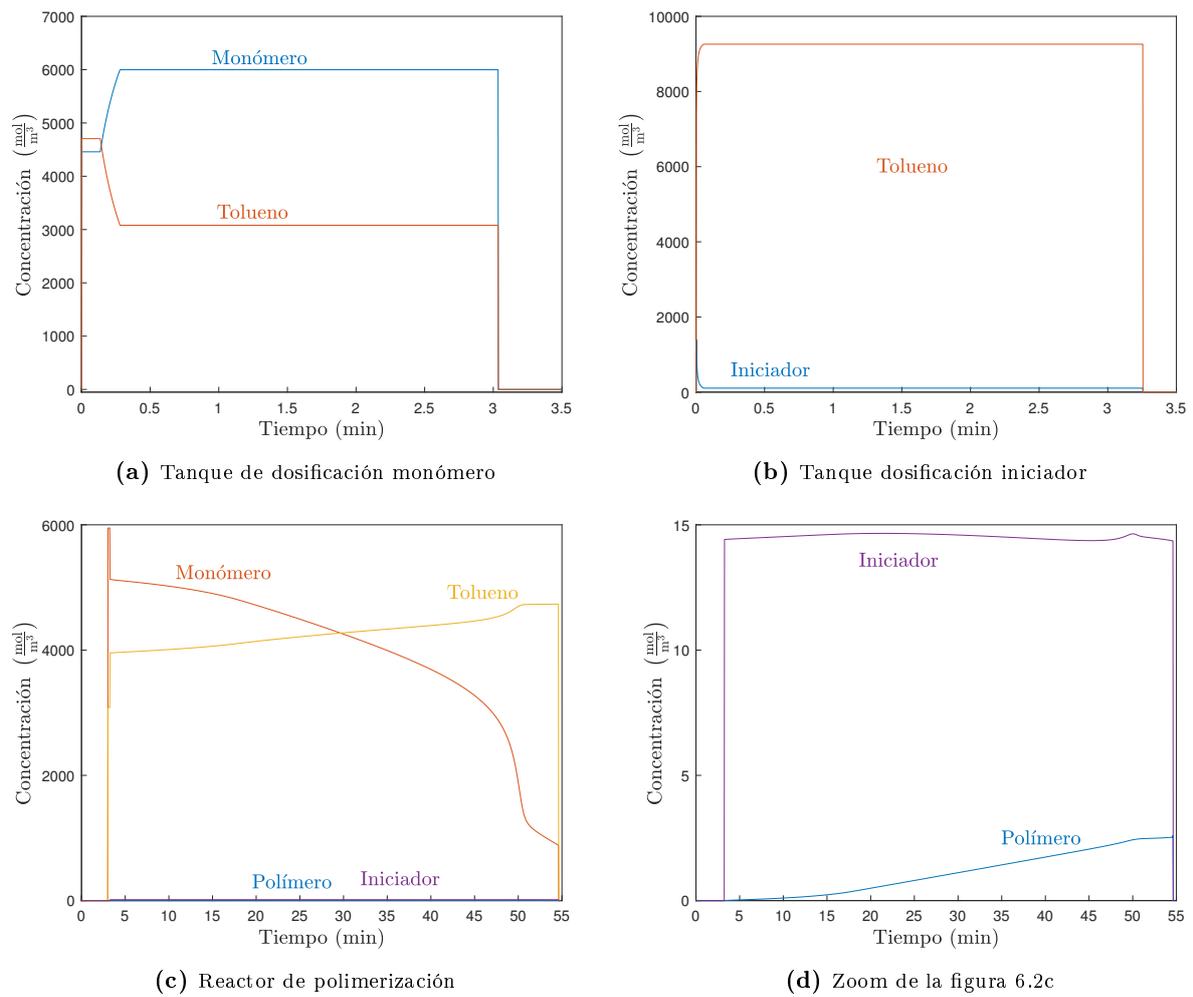


Figura 6.2: Evolución de las concentraciones en los tanques de dosificación y reactor de polimerización durante una operación normal

6.1.4 Temperaturas

En la figura 6.3a se observa como la temperatura de las camisas de los tanques de dosificación pasan a valer rápidamente lo máximo posible, que es la temperatura de entrada del agua caliente (363 K). Este calentamiento tan rápido es debido a que la camisa tiene un volumen pequeño en comparación con el caudal de entrada, que provoca que las camisas no tengan apenas retraso.

Si se observa el comportamiento de la temperatura en el interior de los tanques de dosificación se ve como inicialmente se calientan y disminuyen ligeramente su temperatura, esto es provocado por la adición de materia a temperatura ambiente. Este efecto inicialmente es compensado por la camisa, pero conforme la masa en el interior del tanque dosificador aumenta, calentar es más costoso energéticamente, por este motivo se observa esa leve disminución de temperatura.

Una vez se deja de adicionar materia, la temperatura de los tanques dosificadores se acerca cada vez más a la temperatura de la camisa, sin embargo con mayor lentitud, puesto que la transferencia de calor es proporcional a la diferencia de temperatura.

En la figura 6.3b se observa como todas las temperaturas parten de 298 K que es la temperatura ambiente. También se ve con claridad la evolución de la temperatura del reactor y su camisa, donde se nota como en el minuto 4 la temperatura del reactor pasa a valer la temperatura del interior de los tanques dosificadores y rápidamente disminuye a lo largo del minuto siguiente debido a la cesión de calor a la camisa, la cual comienza a calentarse.

Tras este periodo inicial el reactor se comienza a calentar y con él la camisa, hasta alcanzar los 348 K, temperatura que es el set point del controlador utilizado para regular el caudal de refrigerante.

Una vez la temperatura de la camisa del reactor deja de tener variaciones bruscas (provocadas por el controlador) alrededor de los 25 min, se observa como esta disminuye lentamente para así mantener a la misma temperatura el reactor. Puesto que éste cada vez genera más calor, de hecho se puede ver como a partir de los 45 min la temperatura de la camisa del reactor disminuye rápidamente hasta el mínimo posible, que es la temperatura de entrada del refrigerante. Esto es debido a las grandes cantidades de calor que es capaz de generar la reacción provocando incluso que la temperatura del reactor se incremente por encima del set point a los 50 min de simulación. Pasado este punto la reacción comienza a ir más despacio y disminuye rápidamente el calor generado, provocando un enfriamiento del reactor causado por la gran diferencia de temperaturas entre el reactor y su camisa. Tras esto se produce el vaciado del reactor y las temperaturas vuelven al valor de 298 K.

La figura 6.4 muestra el calor generado a lo largo de la reacción. Inicialmente, el calor generado tiene un pico a los 4 min que es producido por la rápida ganancia de peso molecular obtenida inicialmente, tras esto la reacción se desacelera y el calor generado tiene una leve disminución a los 4.5 min. Posteriormente, se aumenta la temperatura del reactor hasta el set point esto provoca que la reacción genere más calor durante el tiempo que lleva al reactor alcanzar el set point (en el intervalo de tiempo 5 min y 20 min). Tras alcanzar el set point, se ve puede notar como el calor generado es casi constante entre los 20 min y los 40 min. A los 45 min el efecto gel entra en juego y se tiene un aumento muy rápido del calor generado entre los 45 min y los 52 min, el cual esta relacionado con el aumento rápido de la conversión y del peso molecular como era de esperar.

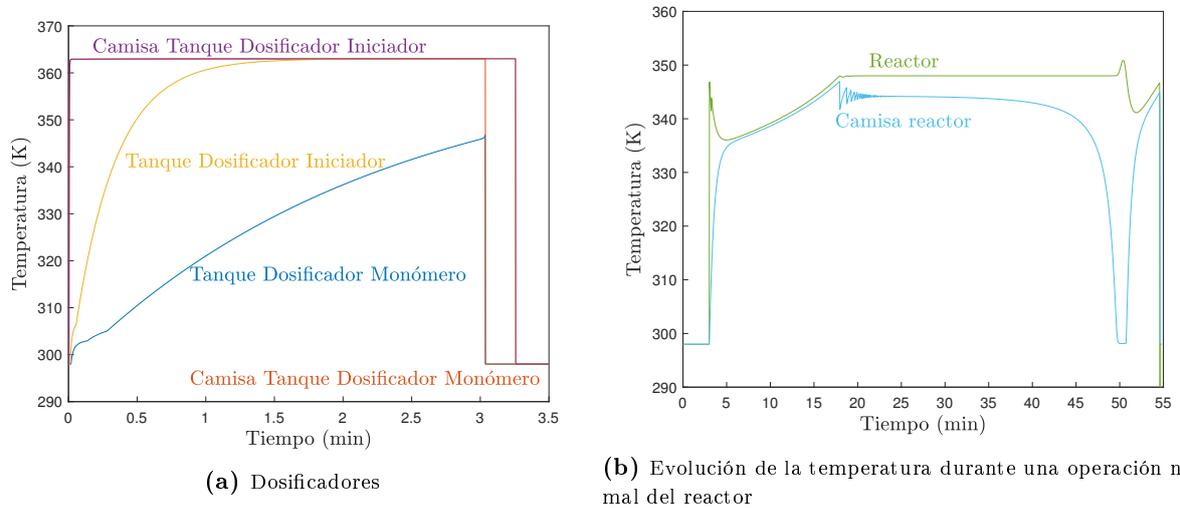


Figura 6.3: Evolución de la temperatura en los tanques de dosificación y reactor de polimerización durante una operación normal

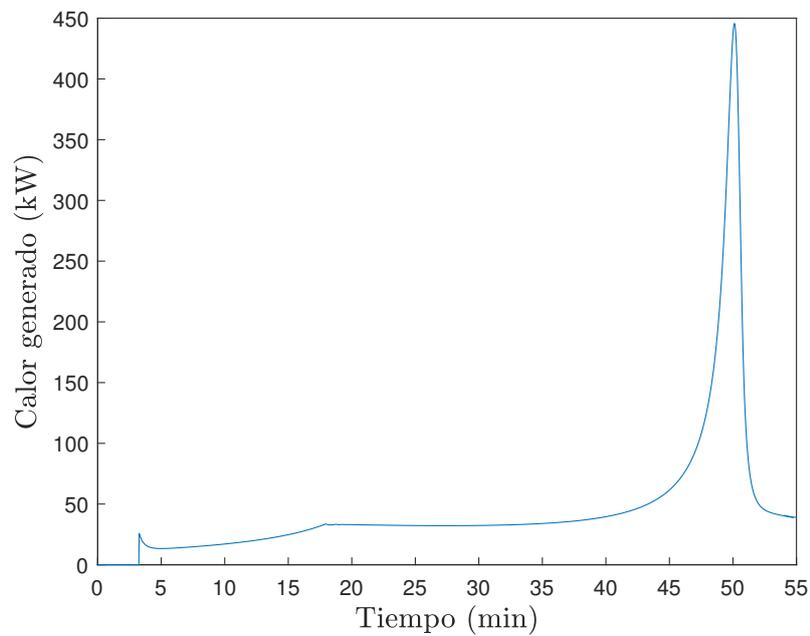


Figura 6.4: Calor generado durante una operación normal del reactor

6.1.5 Polímero modelado

Como se puede observar en la figura 6.5a, la conversión inicialmente se mantiene constante e igual a cero, puesto que se está realizando la carga de los tanques dosificadores y calentándolos y el reactor está vacío. Tras esto comienza el llenado del reactor y la conversión va creciendo lentamente entre los 5 min y los 40 min, y se va acelerando hasta alcanzar un comportamiento exponencial a partir de los 45 min. Tras este crecimiento exponencial, el cambio de conversión con respecto del tiempo disminuye cuando alcanza un valor de conversión del 85 %, y a continuación se vacía el reactor.

La figura 6.5b muestra la evolución del peso molecular ponderado. Se puede observar como inicialmente éste aumenta rápidamente, puesto que no hay polímero que dificulte la difusión. Tras este periodo inicial, comienza a disminuir notablemente el peso molecular ponderado. De hecho disminuye mucho más que en el caso de la validación de la función reactor. Esto es consistente con el hecho que el polímero tiene un peso molecular mayor si se trabaja a temperaturas bajas.

Teniendo esto en cuenta, si se mira la evolución de la temperatura en el reactor se observa un aumento de la temperatura lo que provocará una disminución considerable del peso molecular. Una vez el peso molecular ha alcanzado el valor que le corresponde con la temperatura de trabajo se mantiene constante, hasta que se produce un rápido crecimiento ocasionado por el efecto gel. Finalmente gana peso el efecto vitrificación y el crecimiento del polímero desacelera e incluso disminuye.

Tras la finalización de la reacción, se ha convertido un 85 % del monómero inicial en polímero, y como inicialmente se introducen 300 kg de monómero se puede concluir que finalmente se obtienen 255 kg de polímero con un peso molecular ponderado de $900 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

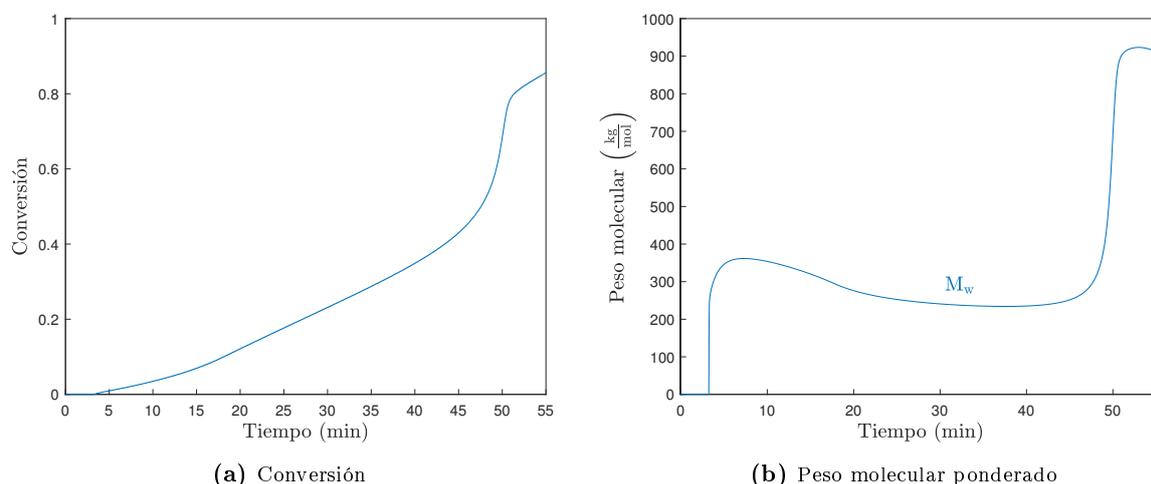


Figura 6.5: Peso molecular ponderado durante una operación normal

6.2 Simulación en condiciones de emergencia

6.2.1 *Detalles de la simulación*

Para esta simulación se pretende realizar la reacción bajo parámetros no seguros que provoquen el descontrol de la temperatura del reactor, obligando con esto a la utilización del sistema de emergencia, donde los detalles de la simulación son los mostrados en la tabla 6.2.

En este caso se considera que la camisa tiene suciedad, lo cual impide la transferencia de calor, lo que se traduce que la suciedad ha disminuido la $U \cdot A$ de la camisa del reactor a $6400 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$.

Para este caso no se completará la reacción puesto que mucho antes de que la conversión alcance el valor del 85 % se deberá activar el sistema de emergencia, por este motivo la condición de parada de la simulación es que se haya vertido el agua, la cual será adicionada después de que el reactor alcance los 353 K.

Tabla 6.2: Datos de la simulación en condiciones de emergencia

Parámetro	Valor
Nivel inicial depósito monómero (m)	3
Diámetro depósito monómero (m)	2.12
Densidad monómero ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	891.52
Calor específico monómero ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1924
Nivel inicial depósito tolueno (m)	3.5
Diámetro depósito tolueno (m)	2.52
Densidad tolueno ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	867
Calor específico tolueno ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1964.6
Nivel inicial depósito iniciador (m)	0.49
Diámetro depósito iniciador (m)	0.34
Densidad iniciador ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1100
Calor específico iniciador ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1000
Nivel inicial depósito agua (m)	0.5
Diámetro depósito agua (m)	1.29
Densidad agua ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1000
Calor específico agua ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	4180
UA tanques dosificadores ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)	6400
Temperatura entrada camisa precalentadores (K)	363
UA reactor ($\text{W} \cdot \text{K}^{-1}$)	6400
Set point (K)	348
Caudal de entrada precalentadores ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	1
Masa de monómero (kg)	300
Concentración de monómero en el precalentador ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	6000
Masa de iniciador (kg)	1.42
Concentración de iniciador en el precalentador ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	130
Diámetro reactor (m)	1.2
Caudal trasegado bombas ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.02
C_{vmax} ($\text{m}^{3.5} \cdot \text{kg}^{-0.5}$)	0.001
Porcentaje de apertura válvulas (%)	100
Caudal máximo válvula sólidos ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)	10
Capacidad volumétrica de las camisas (m^3)	0.1
Temperatura inicial (K)	298
Temperatura entrada camisa reactor (K)	298
Paso (s)	0.1
Solver	Runge-Kutta4

6.2.2 Niveles

En la figura 6.6 solo se muestran los niveles del reactor y del depósito de agua, puesto que estos son los que presentan diferencia con la simulación anterior.

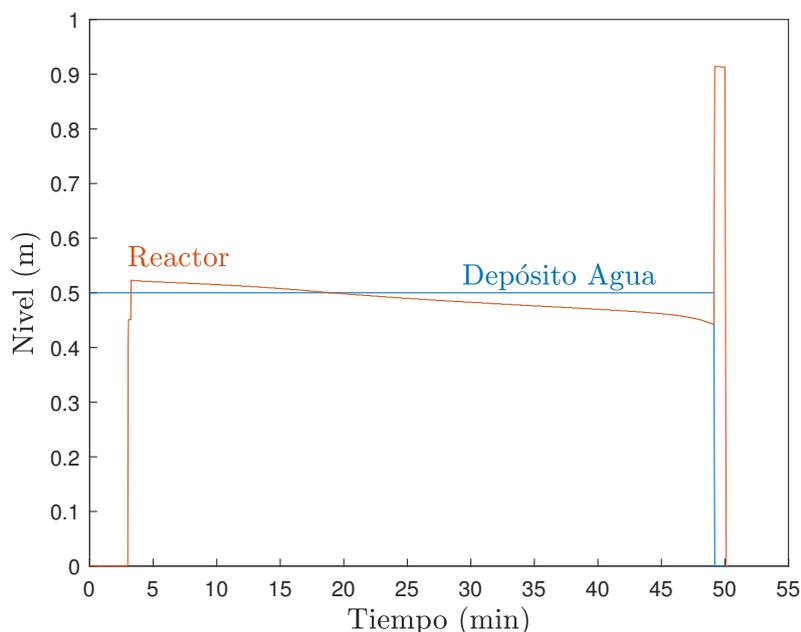


Figura 6.6: Evolución temporal niveles del reactor y depósito de agua durante condiciones de emergencia

En este caso el reactor se descontrola y se hace uso del sistema de emergencia (se añade agua al reactor), por este motivo el nivel del reactor aumenta bruscamente a los 49 min y la del depósito de agua disminuye.

6.2.3 Composiciones

Para esta simulación solo se muestra la evolución de las concentraciones del reactor puesto que en el resto de elementos son las mismas que la simulación en condiciones normales, puesto que la carga realizada al reactor es la misma.

La evolución de las concentraciones mostrada en la figura 6.7a es muy parecida a la mostrada en la figura 6.2c. Sin embargo para la operación en condiciones de emergencia se tiene un componente adicional (agua). Además se puede observar el cambio brusco en las concentraciones debido a la adición de agua, puesto que la adición de agua provoca el aumento de concentración de agua en el reactor y la dilución del resto de componentes.

Además se realiza una ampliación de la figura 6.7a resultando en la figura 6.7b para poder visualizar el cambio de concentraciones de iniciador y polímero, comprobando que la dilución también afecta al iniciador y polímero.

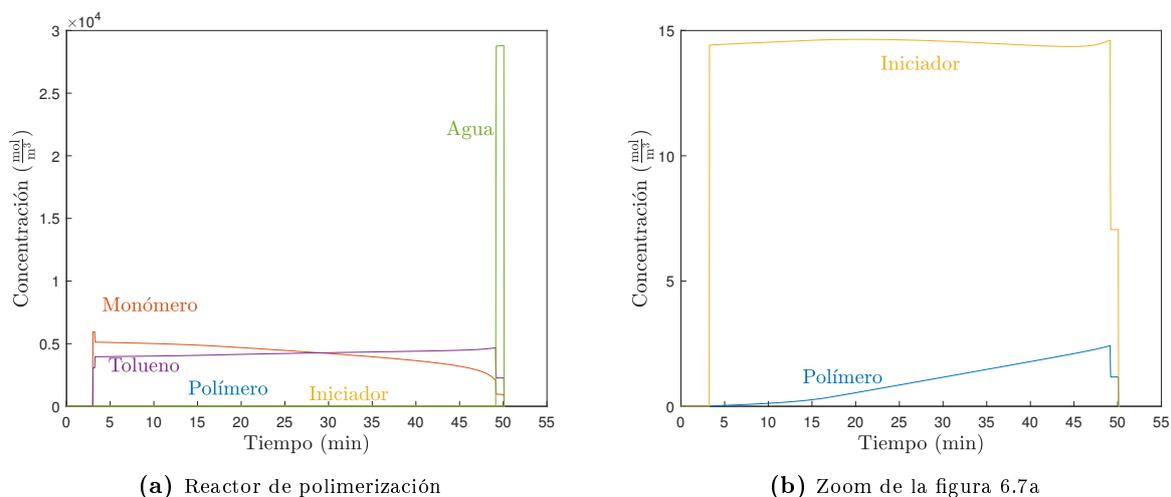


Figura 6.7: Evolución temporal de las concentraciones del reactor durante una emergencia

6.2.4 Temperaturas

En la figura 6.8 se observa como en el tramo de vertido del contenido de los tanques dosificadores es igual al de control satisfactorio, sin embargo la mayor diferencia con la figura 6.3b es el aumento de la temperatura a 353 K, siendo esto provocado por la incapacidad de la camisa de extraer todo el calor generado por la reacción debido a la disminución del factor $U \cdot A$. Otra gran diferencia es la bajada brusca de temperatura que se produce después del incremento de temperatura del reactor por encima de 353 K. Esto es provocado por la adición de agua al reactor.

Este comportamiento de la temperatura también queda reflejado en el calor generado como muestra la figura 6.9. Puesto que se observa un fuerte decremento del calor generado tras el instante en el que se vierte el agua.

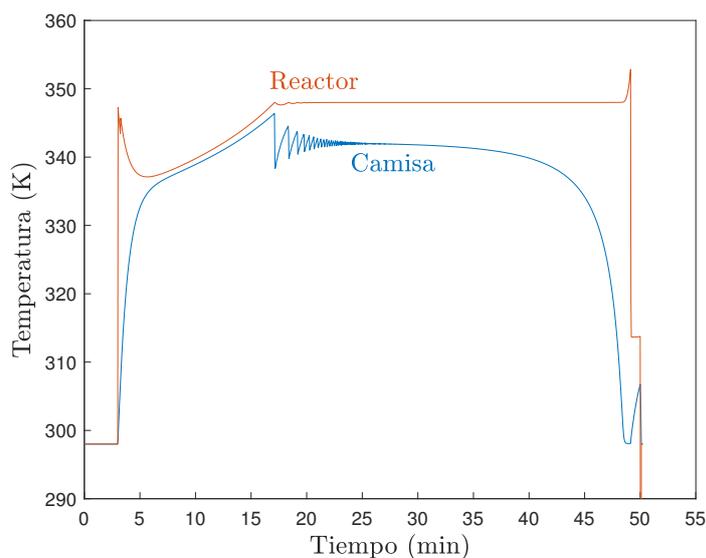


Figura 6.8: Evolución temporal de la temperatura en el reactor en condiciones de emergencia

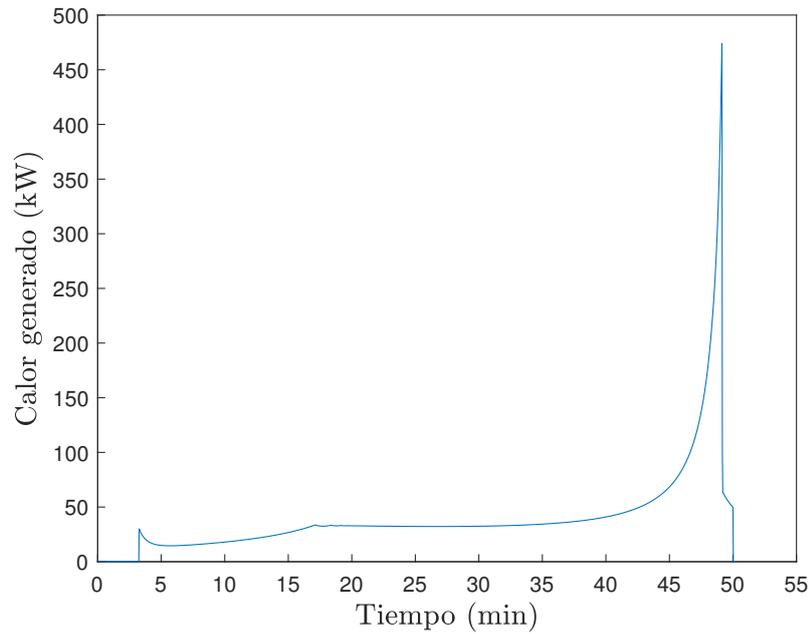


Figura 6.9: Calor generado durante una emergencia

6.2.5 Distribución de pesos moleculares

En la figura 6.10 se puede observar como el peso molecular ponderado crece, pero rápidamente vuelve a bajar debido al aumento de temperatura. Tras este descenso, el peso molecular crece rápidamente, aunque se puede observar como este crecimiento es cortado bruscamente por la adición de agua, que provoca la disminución del calor generado y por tanto ralentiza el crecimiento del polímero.

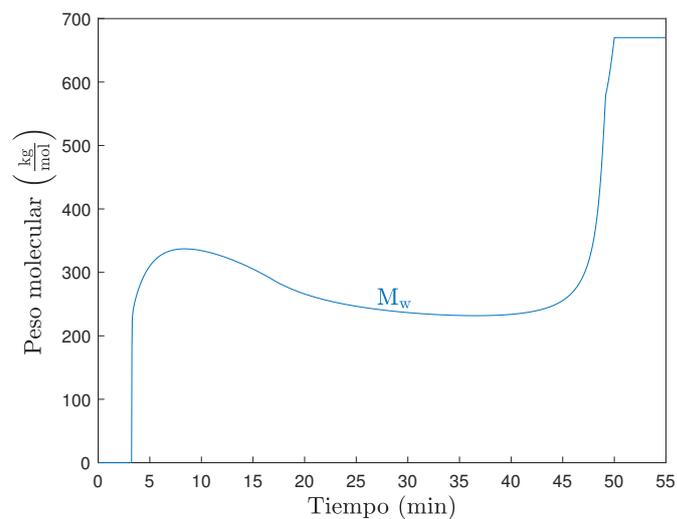


Figura 6.10: Evolución temporal del peso molecular ponderado durante la operación de emergencia

6.3 Distribución de tiempos

Una vez se ha probado que el simulador funciona correctamente queda por demostrar que el simulador se ejecuta en tiempo real. Para comprobar esto, se realizó un estudio de la distribución de tiempos de ejecución. La tabla 6.3 muestra los detalles del estudio de tiempos y la tabla 6.4 muestra los detalles del ordenador utilizado.

Tabla 6.3: Estudio de la distribución de tiempos

Parámetro	Valor
Número de datos	10001
Solver	Runge-Kutta4
Paso (s)	0.1
Frecuencia reloj (Hz)	1000
Periodo (s)	100

Tabla 6.4: Datos del ordenador utilizado para el estudio de tiempos

Datos ordenador	
CPU	Core i5 (2.3 Hz)
RAM	8 GB
GPU	NVIDIA GeForce GTX 950M
S.O	Windows 10

En la figura 6.11, se puede observar que la pendiente de la recta obtenida es la unidad, lo que se corresponde con una simulación en tiempo real. Para terminar de comprobar si el simulador se ejecuta en tiempo real se calcula el intervalo de confianza de los tiempos de ejecución.

El grado de significancia para el intervalo de confianza escogido es del 99.9 % y se obtiene: 0.0999 s - 0.1000 s. Se puede notar que este intervalo está cercano a al paso seleccionado que es 0.1 s, puesto que en aplicaciones de tiempo real el paso de resolución seleccionado y el tiempo de ejecución de una iteración deben ser coincidentes, puesto de no ser así no se trataría de una aplicación en tiempo real. Con esto se puede concluir que el intervalo obtenido es lo suficientemente cercano al paso seleccionado y con un nivel de significancia suficiente como para poder afirmar que el simulador se ejecuta en tiempo real.

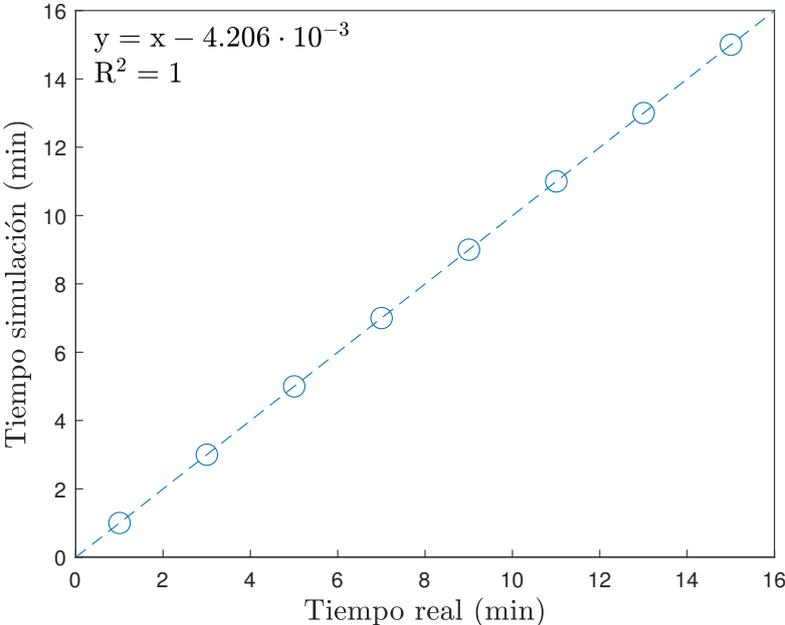


Figura 6.11: Tiempo real frente al tiempo simulado

Capítulo 7

Conclusiones

Los objetivos planteados para este Trabajo Fin de Grado han sido conseguidos y se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

1. El simulador funcional: El simulador es capaz de reproducir el comportamiento de los elementos presentes en una planta de polimerización de polimetilmetacrilato (PMMA).
2. Tiempo real: El simulador es capaz de ejecutarse en tiempo real, lo que permite la introducción de cambios por parte del operario y obtener inmediatamente el comportamiento de los diferentes elementos.
3. Arquitectura modular: Se han generado diferentes funciones que simulan el comportamiento de diferentes elementos de la instalación de manera independiente, lo que permite el reordenamiento de las partes para simular otros sistemas y hace que el código sea más entendible visualmente.
4. Dos aplicaciones diferentes: Se han desarrollado dos aplicaciones, una para el supervisor y otra para el operario. El motivo de esto es la necesidad de evaluación y supervisión del operario por parte del supervisor. La aplicación del supervisor es la que ejecuta el simulador propiamente dicho y donde el supervisor puede introducir las restricciones físicas de la instalación. Por otra parte, la aplicación del operario simplemente muestra los datos calculados en la aplicación del supervisor y manda información sobre los actuadores a la aplicación del supervisor.
5. Interfaces gráficas: Se han desarrollado dos interfaces gráficas que contienen toda la información relevante en una pantalla, esto ha sido conseguido gracias a los diferentes elementos interactivos que posee LabVIEW®.

Bibliografía

- Barton, JA y PF Nolan (1989). "Incidents in the chemical industry due to thermal runaway chemical reactions". En: *Hazards X: Process Safety in Fine and Speciality Chemical Plants* 115, págs. 3-18.
- Chiu, Wen Yen, Gregory M Carratt y David S Soong (1983). "A computer model for the gel effect in free-radical polymerization". En: *Macromolecules* 16.3, págs. 348-357.
- Departamento de seguridad de New Jersey (nov. de 1992). *Hoja informativa sobre sustancias peligrosas(tolueno)*. <http://www2.udel.edu/matpel/wmat/wp-content/uploads/TOLUENO.pdf>.
- (sep. de 1996). *Hoja informativa sobre sustancias peligrosas(metacrilato)*. <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1277sp.pdf>.
- e-Tech Simulation (2020). <https://tinyurl.com/y5a5g34d>.
- ESSS (2021). *Aeroespacial y defensa*. <https://www.esss.co/es/industria-aeroespacial-defensa/>.
- Gyenes, Zsuzsanna (2017). "Runaway reactions: part 2—causes of accidents in selected CSB case histories." En: *Loss Prevention Bulletin* 256.
- L.M.Gugliotta (2013). *Polimerizaciones radicalarias heterogéneas*. <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/b/b.22.pdf>.
- Law, Woon Phui, Wan Hanisah Wan Ibrahim y Jolius Gim bun (2016). "Modeling of methyl methacrylate polymerization using MATLAB". En: *Chemical product and process modeling* 11.3, págs. 185-196.
- Martínez, Bertha T Pérez, Lorena Fariás Cepeda y Nancy V Pérez Aguilar (2013). "Síntesis de nanocompuestos poliméricos por medio de polimerización en emulsión "pickering"". En: *Revista Iberoamericana de Polímeros* 14.3, págs. 127-136.
- Mejía, José Soto (2013). "Matrices dispersas descripción y aplicaciones". En: *Dialnet* 18.1, págs. 171-177.
- Monje, Hermanos (ene. de 2020). *Origen del metacrilato*. <https://monjehnos.com/origen-del-metacrilato/>.
- Monsen, Jon (2017). *Liquid Flow in Control Valves*. <https://es.scribd.com/document/350375002/Control-Valve-pdf>.
- Morales, Graciela y col. (2011). "Uso de peróxidos cíclicos di y trifuncionales como iniciadores de procesos de polimerización en masa de metacrilato de metilo". En: *COMITÉ EDITORIAL*.

- Pawar, Eshwar (2016). "A review article on acrylic PMMA". En: *IOSR J. Mech. Civ. Eng* 13.2, págs. 1-4.
- Pérez-Maqueo, Octavio y col. (2006). "Modelos de simulación para la elaboración y evaluación de los programas de servicios ambientales hídricos". En: *Gaceta ecológica* 78, págs. 47-66.
- Perrier, Sébastien y col. (2001). "Copper (I)-mediated radical polymerization of methacrylates in aqueous solution". En: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 39.10, págs. 1696-1707.
- Plastics Europe (2019). *Plásticos Situación 2019*.
- RETMAR (2017). *Historia del metacrilato*. <https://www.retmar.net/2018/04/19/historia-del-metacrilato/>.
- Sellenne ERP (2015). *Entrenamiento de operadores de plantas de proceso*. <https://tinyurl.com/y3soy4k8>.
- Tecnom (2020). <https://www.tecnom.es/soluciones-simulacion-nuclear/>.
- Wu, Jian-Yi y Guo-Rong Shan (2006). "Kinetic and molecular weight control for methyl methacrylate semi-batch polymerization. I. Modelling". En: *Journal of applied polymer science* 100.4, págs. 2838-2846.

Documento II

Presupuesto

Presupuesto desarrollo simulador

El precio anual del software de Matlab[®] y LabVIEW[®] ha sido extraído de las paginas oficiales de estos programas y ha sido repartido equitativamente entre las horas que tiene un año, obteniendo así el precio unitario.

El ordenador portátil utilizado tiene una CPU core i5 de cuatro núcleos que trabajan a una frecuencia de 2.3 GHz y la GPU NVIDIA GeForce GTX 950M, una memoria RAM de 8 GB. Siendo el precio del portátil de 650 €, se considera que tiene un periodo de vida útil de 4 años. La tabla 1.1 muestra el coste del software y equipo material.

Tabla 1.1: Presupuesto desarrollo del simulador. Software y equipo material

Concepto	Cantidad (h)	Coste unitario ($\frac{€}{h}$)	Coste (€)
Matlab [®]	20	0.091	1.82
LabVIEW [®]	280	0.0479	13.41
Ordenador portátil	300	0.0185	5.57
Total			20.8

El precio unitario del estudiante viene recogido en la resolución del vicerrectorado en 2017 y se fija un precio mínimo de $3.75 € \cdot h^{-1}$. Los sueldos anuales del tutor (titular universidad tiempo completo) y co-tutor (ayudante doctor tiempo completo) son respectivamente de 34 963.78 € y 26 304.6 €, como vienen recogidos en el servicio de recursos humanos de la UPV. Para el cálculo del precio del tutor y co-tutor se considera que un mes tiene 24 días laborales y cada día laboral consta de una jornada de 8 h. La tabla 1.2 muestra la mano de obra.

Tabla 1.2: Presupuesto desarrollo del simulador. Mano de obra

Concepto	Cantidad (h)	Coste unitario ($\frac{€}{h}$)	Coste (€)
Estudiante	300	3.75	1125
Tutor	100	15.17	1517
Co-Tutor	50	11.41	570.8
Total			3212.8

El presupuesto total del desarrollo del simulador se muestra en tabla 1.3.

Tabla 1.3: Presupuesto ejecución material de desarrollo del simulador

Concepto	Precio (€)
Software y equipo material	20.8
Mano de obra	3212.8
Presupuesto de ejecución de material	3238.98

El presupuesto de ejecución material asciende a: **tres mil doscientos treinta y ocho euros y noventa y ocho céntimos.**

Para la obtención del precio final se aplican los gastos generales y el I.V.A, como muestra la tabla 1.4.

Tabla 1.4: Presupuesto base de licitación del desarrollo del simulador

Concepto	Precio (€)
Presupuesto de ejecución de material	3238.98
Gastos generales (13 %)	421.7
Presupuesto ejecución por contrata	3660.05
I.V.A (21 %)	768.61
Presupuesto base licitación	4428.66

El presupuesto base de licitación asciende a: **cuatro mil cuatrocientos veintiocho euros y sesenta y seis céntimos.**

Presupuesto implantación del simulador

Para el despliegue del simulador en la empresa se necesitaran dos ordenadores de características iguales o superiores al descrito en el capítulo 1, dos mesas y dos sillas.

El ordenador elegido para desarrollar la simulación es el portátil Lenovo IdeaPad 3 15ITL6,15.6"FHD. Con un procesador Intel Core i7 y 8 GB de RAM. Teniendo un precio de 666€.

Las sillas y las mesas son elegidas del vendedor IKEA: los modelos HATTEFJÄLL y BEKANT, respectivamente. Costando las sillas y las mesas 299€ y 169€ respectivamente. Esto queda reflejado en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Presupuesto despliegue simulador. Software y materiales

Concepto	Cantidad (ud)	Precio unidad (€)	Importe (€)
Silla	2	299	598
Mesa	2	169	338
Ordenador	2	666	1332
Simulador	1	4428.66	4428.66
Total con I.V.A			6696.66

Se considera que la instalación de los ordenadores y mobiliario son perfectamente realizables por una persona de habilidades similares a un estudiante en prácticas de la UPV. Por este motivo se le supone un precio del instalador de $3.75 \text{ €} \cdot \text{h}^{-1}$. Como se refleja en la tabla 2.2.

Tabla 2.2: Presupuesto despliegue simulador. Mano de obra

Concepto	Cantidad (h)	Coste unitario ($\frac{\text{€}}{\text{h}}$)	Coste (€)
Instalador	0.4	3.75	1.5
Total sin I.V.A			1.5
Total con I.V.A (21 %)			1.815

Finalmente se calcula el precio conjunto de la instalación del simulador con I.V.A, como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.3: Presupuesto total del despliegue del simulador

Concepto	Precio (€)
Software y equipo material	6696.66
Mano de obra	1.82
Total con I.V.A	6698.48

El precio del simulador y su instalación asciende a: **seis mil seiscientos noventa y ocho euros y cuarenta y ocho céntimos.**